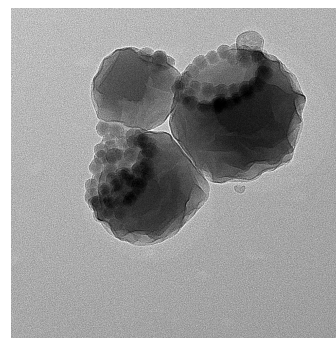
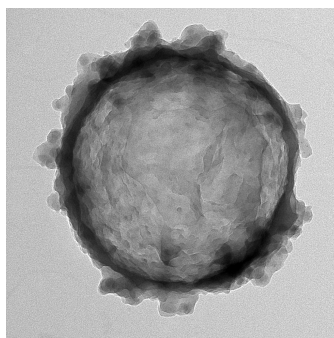
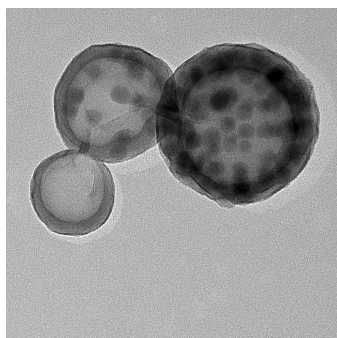




Funktionalisierte Silica-Partikel als Bestandteil nanostrukturierter Hybridmaterialien in direkter und inverser Miniemulsion



Diplomarbeit

zur Erlangung des Grades eines
Diplomchemikers
im Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften
der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

vorgelegt von

Alexander Schoth



MAX-PLANCK-GESELLSCHAFT

Mainz, im September 2012

Inhaltsverzeichnis

1. Motivation	1
2. Theoretischer Hintergrund	3
2.1. Miniemulsionen	3
2.1.1. Allgemeines	3
2.1.2. Stabilisierung von Miniemulsionen	3
2.1.3. Herstellung von Miniemulsionen	4
2.2. Tenside	5
2.2.1. Allgemeines	5
2.2.2. Die kritische Mizellbildungskonzentration	6
2.2.3. Struktur von Mizellen	6
2.2.4. Thermodynamische Betrachtung	6
2.2.5. Einfluss organischer Moleküle auf die Mizellen	7
2.3. Strukturierte Nanopartikel	8
2.3.1. Allgemeines	8
2.3.2. Strategien zur Funktionalisierung von Silica-Nanopartikeln	8
2.3.3. Mechanismus der Funktionalisierung von Silica mit MPS	9
2.4. Verkapselung hydrophiler Phasen in inverser Miniemulsion	10
2.4.1. Allgemeines	10
2.4.2. Pickering-Emulsionen	10
2.4.3. Synthese von Polyurethan/Silica-Hybridkapseln mit eingelagerten Silica-Nanopartikeln	11
2.4.4. Freisetzungsmechanismen	12
3. Charakterisierungsmethoden	13
3.1. Dynamische Lichtstreuung	13
3.2. Elektronenmikroskopie	14
3.2.1. Transmissionselektronenmikroskopie	15
3.2.2. Rasterelektronenmikroskopie	15
3.3. NMR-DOSY-Messungen	16
3.4. Isotherme Titrationskalorimetrie	17
3.4.1. Aufbau und Messprinzip	17
3.4.2. Bestimmung der cmc	18
3.5. Fluoreszenzspektroskopie	18
4. Experimenteller Teil	20
4.1. Verzeichnis verwendeter Chemikalien	20

4.2.	Hydrophobisierung der Silica-Partikel	21
4.2.1.	Hydrophobisierung mit MPS	21
4.2.2.	Hydrophobisierung mit CTMA-Cl	21
4.2.3.	Hydrophobisierung mit METAC	21
4.2.4.	Hydrophobisierung mit PDADMAC	21
4.2.5.	Hydrophobisierung mit ODTMS	21
4.3.	Verkapselung der Silica-Partikel in PMMA	22
4.4.	Tenside in wässriger Lösung	22
4.4.1.	Einfluss des Tensids auf die Löslichkeit von MMA in Wasser	22
4.4.2.	Einfluss von MMA auf die cmc	23
4.5.	Herstellung der Polyurethan/Silica-Hybridkapseln	23
4.5.1.	Herstellung der Kapseln	23
4.5.2.	Freisetzungs-Experimente	23
4.6.	Gerätedaten	25
4.6.1.	Ultraschall	25
4.6.2.	Dynamische Lichtstreuung	25
4.6.3.	Transmissionselektronenmikroskop	25
4.6.4.	Rasterelektronenmikroskop	26
4.6.5.	HPLC	26
4.6.6.	NMR	26
4.6.7.	Isotherme Titrationskalorimetrie	26
4.6.8.	Thermogravimetrie	26
4.6.9.	Fluoreszenzspektroskopie	26
5.	Ergebnisse und Diskussion	27
5.1.	Funktionalisierung von Silica-Partikeln mit MPS	27
5.1.1.	Waschwasseranalysen	27
5.1.2.	Thermogravimetrische Untersuchungen	29
5.2.	Vergleich unterschiedlicher Hydrophobisierungsreagenzien	30
5.2.1.	Unterschiede zwischen MPS und CTMA-Cl	30
5.2.2.	Getrennte Variation der Parameter	32
5.3.	Tenside in wässriger Lösung	35
5.3.1.	Einfluss von Tensiden auf die Löslichkeit von MMA	35
5.3.2.	Aggregationsverhalten von SDS	35
5.3.3.	Einfluss von MMA auf die cmc	36
5.3.4.	Diskussion	38
5.4.	Synthese Pickering-artiger Polyurethan/Silica-Hybridkapseln	38
5.4.1.	Allgemeine Beobachtungen	38
5.4.2.	Optimierung der Freisetzungs-Experimente	40

5.4.3. Verwendung kleinerer Silica-Partikel	41
5.4.4. In-situ-Hydrophobisierung mit OTS	41
5.4.5. Hydrophobisierung der Partikel mit CTMA-Cl	42
5.4.6. Hydrophobisierung der Partikel mit ODTMS	43
5.4.7. Variation der Wandstärke	44
5.4.8. Diskussion	45
6. Zusammenfassung	49
7. Literatur	51
A. Abkürzungsverzeichnis	55
B. Symbolverzeichnis	55
Danksagung	57

1. Motivation

Rund ein Viertel der Erdkruste besteht aus Siliziumdioxid, das in der Natur in zahlreichen Modifikationen vorkommt. Neben amorphen Gesteinen wie Sand, Ton und Schiefer bildet Siliziumdioxid auch die Grundlage vieler kristalliner Minerale wie Amethyst und Opal. Technische Verwendung findet Siliziumdioxid in vielen Bereichen als Trocknungsmittel in Form von Kieselgel. Silicate in unterschiedlichen Modifikationen, wie das mittlerweile nicht mehr verwendete Asbest, werden außerdem im Brandschutz eingesetzt. Dabei sind vor allem ihre chemische Inertheit, der hohe Schmelzpunkt von 1725 °C und ihre mechanische Stabilität von Vorteil. Die hohe Tendenz zur Bildung amorpher Strukturen wird außerdem zur Herstellung von Gläsern genutzt.^[1] Silica-Nanopartikel finden beispielsweise Verwendung als Trägermaterial für katalytisch wirksame Substanzen^[2] sowie zum Wirkstofftransport in der Medizin.^[3]

Ein Vorteil von Nanopartikeln im Allgemeinen ist die im Verhältnis zum Volumen sehr große Oberfläche, weshalb sie sehr gut für katalytische Zwecke geeignet sind.^[4] Durch ihre vielfältig steuerbaren Eigenschaften sind sie auch in der Baustoffbranche weit verbreitet, um beispielsweise Farben oder Zementmischungen witterungsbeständiger zu machen.^[5] In der Medizin lassen sich Implantate durch Beschichtungen stabiler und für den Körper verträglicher gestalten.^[6,7] Außerdem ist der Einbau antibakterieller Komponenten möglich, aber auch die Verkapselung und anschließende Freisetzung von Wirkstoffen stellt ein großes Einsatzgebiet.^[8] Ihre durch die räumliche Einschränkung (*confinement*) der Moleküle bestimmten elektronischen und optischen Eigenschaften ermöglichen nicht zuletzt zahlreiche Anwendungen in der Elektro- und Sensortechnik.^[9,10]

Für die Herstellung von Nanopartikeln gibt es viele Möglichkeiten. Neben den sogenannten „*top down*“-Techniken, bei denen größere Partikel bis zur gewünschten Größe zerkleinert werden, sind vor allem „*bottom up*“-Methoden dazu geeignet, definierte Größen und Strukturen gezielt zu synthetisieren. Sehr vielseitig ist dabei die Technik der Miniemulsion, da sie sich auf unterschiedlichste Systeme übertragen und in vielerlei Hinsicht variieren lässt.^[11] Die strukturellen und molekularen Eigenschaften lassen sich noch besser kontrollieren, wenn mehrere Materialien in Hybridpartikeln kombiniert werden, und so die für die jeweilige Anwendung günstigste Kombination der Eigenschaften der Einzelstoffe erhalten werden kann. Beispiele dafür sind die in dieser Arbeit synthetisierten Hybridpartikel aus Polymethylmethacrylat (PMMA) und Silica, welche die mechanischen Eigenschaften der beiden Bestandteile in sich vereinen.^[12]

Die bisherigen Ergebnisse in der Synthese dieser Partikel sind in der Dissertation von DR. CAROLINE WAGNER zusammengefasst.^[13] So ist beispielsweise bekannt, mit welchen Funktionalisierungsmethoden homogen verkapselte Silica-Partikel erhalten werden können. Allerdings ist noch unklar, welche Parameter genau für das Erreichen einer homogenen Morphologie nötig sind. Diesen Zusammenhängen soll in der vorliegenden Arbeit auf den Grund gegangen werden, um ein besseres Verständnis von der Funktionsweise der Funktionalisie-

rungsreagenzien während der Kapselbildung zu erhalten.

Die Zusammenhänge hinsichtlich der Tropfenstabilisierung und der Wechselwirkungen innerhalb der kontinuierlichen Phase einer Miniemulsion werden im Rahmen des Schwerpunktprojekts „Kolloidverfahrenstechnik“ der DFG in Kooperation mit XXX aus der Arbeitsgruppe von XXX am Karlsruher Institut für Technologie (KIT) durchgeführt. In den bisherigen Arbeiten wurden bereits die Mechanismen des Tropfenaufbruchs sowie die Einflüsse des Tensids, insbesondere bei einer Übertragung des Prozesses in einen größeren Maßstab mittels Hochdruckhomogenisation untersucht.^[14] Dabei wurde herausgefunden, dass es erhebliche Unterschiede im Verhalten der Tenside Natriumdodecylsulfat (SDS) und des auf Polyethylenoxid basierenden Lutensol AT50 gibt. Während bei der Verwendung von SDS homogene Nukleation vorliegt, scheint Lutensol AT50 den Ablauf mizellarer Nukleation zu unterstützen.^[15] Um die Ursachen dafür zu finden, sollen in dieser Arbeit die Eigenschaften der Tenside in der wässrigen Phase insbesondere hinsichtlich ihrer Wechselwirkungen mit ebenfalls vorhandenem Monomer und daraus resultierenden Einflüssen auf die Mizellbildung untersucht werden.

Ein weiterer Schwerpunkt dieser Diplomarbeit ist die Synthese PICKERING-artig aufgebauter Hybridkapseln aus Polyurethan und Silica. Dabei sollen modifizierte Silica-Nanopartikel in die Hüllen der Hybridkapseln eingebaut werden. Ziel ist es, wasserlösliche Substanzen in inverser Miniemulsion zu verkapseln und sie anschließend bei einem stark basischen pH-Wert in einem definierten Zeitraum wieder freizusetzen. Als Modellsystem dient hier der Farbstoff Sulforhodamin 101 (SR 101), dessen Freisetzung fluoreszenzspektroskopisch gut zu beobachten ist. Eine mögliche Anwendung für dieses Verfahren ist die Verkapselung verschiedener Zusatzstoffe in der Zementindustrie, weshalb die Freisetzung in einer dem Zement nachempfundenen Lösung untersucht wird. Vorherige Arbeiten unserer Gruppe haben gezeigt, dass reine Polyurethan- (PU) oder Silica-Kapseln nicht geeignet sind, da sie mechanisch nicht ausreichend stabil sind und/oder die Freisetzung viel zu schnell (binnen weniger Minuten) abgeschlossen ist. Durch den Einbau kommerziell erhältlicher Silica-Nanopartikel in die Kapselhülle soll nun die Porosität und Hydrolysebeständigkeit so modifiziert werden, dass die verkapselten Substanzen in basischer Lösung in einem Zeitraum von 30 min bis 180 min wieder freigesetzt werden..

Diese Arbeit bietet somit einen Überblick über verschiedene Anwendungsmöglichkeiten von Silica-Nanopartikeln als Bestandteil von mittels Miniemulsionstechnik hergestellten Hybridkapseln und -partikeln sowie die dazu notwendigen Anpassungen der jeweiligen Reaktionssysteme.

2. Theoretischer Hintergrund

2.1. Miniemulsionen

2.1.1. Allgemeines

Die Grundlagen für das Prinzip der Miniemulsion wurden 1973 von UGELSTAD et al.^[16] publiziert. Eine Miniemulsion besteht demnach aus zwei nicht ineinander mischbaren Phasen. Es handelt sich dabei um thermisch nicht stabile Systeme, die aber durch den Zusatz eines nur in der dispersen Phase löslichen osmotischen Reagenzes sowie eines in der kontinuierlichen Phase gelösten Tensids kinetisch stabilisiert werden. Miniemulsionen zeigen eine sehr geringe Polydispersität bei Tropfengrößen im Bereich von 50 nm bis 500 nm.^[17] Die Technik der Miniemulsion ist mittlerweile auf unterschiedlichste Systeme anwendbar und bietet so zahlreiche Möglichkeiten zur Synthese nanostrukturierter Partikel und Kapseln.^[11]

Zur Herstellung polymerer Nanopartikel kann man zwei Systeme unterscheiden. In der direkten Miniemulsion bestehen die Tropfen aus dem Monomer, in dem meist der Initiator für die radikalische Polymerisation gelöst ist.^[18] Bei der Polymerisation kommt es im Gegensatz zur herkömmlichen Emulsionspolymerisation nicht zu Diffusion zwischen den einzelnen Monomertropfen, sondern die Tropfen dienen als Nanoreaktor und werden im Idealfall 1:1 in Polymerpartikel umgewandelt.^[17] Diese Technik wird, wie auch in dieser Arbeit, häufig für Vinyl-Monomere wie beispielsweise Styrol und Methylmethacrylat (MMA) verwendet.^[11] Bei der inversen Miniemulsion besteht die disperse Phase aus einer meist wässrigen Lösung, während die kontinuierliche Phase aus einem unpolaren Lösungsmittel, z.B. Cyclohexan, besteht. Hier werden häufig Polyadditionen und -kondensationen an der Grenzfläche durchgeführt,^[19] wodurch u.a. die gezielte Synthese gefüllter Kapseln möglich ist.

2.1.2. Stabilisierung von Miniemulsionen

Im Folgenden werden die prinzipiellen Stabilisierungsmechanismen zunächst anhand direkter Miniemulsionen erläutert. Die erste Ursache für die thermische Instabilität von Miniemulsionen ist die OSTWALD-Reifung. Dabei kommt es zu Monomerdiffusion, wodurch sich kleine Tropfen mit der Zeit zugunsten größerer Tropfen auflösen. Hervorgerufen wird dies durch den in großen Tropfen niedrigeren LAPLACE-Druck, weshalb größere Tropfen thermisch stabiler sind als kleine.^[20] Um diesen Mechanismus zu unterdrücken, setzt man ein Hydrophob zu, das gut im Monomer, aber möglichst schlecht in der Wasserphase löslich ist, beispielsweise Hexadekan.^[21] OSTWALD-Reifung, d.h. die Diffusion von Monomer aus kleinen in größere Tropfen, würde nun dazu führen, dass der osmotische Druck in den kleiner werdenden Tropfen stark ansteigt und den LAPLACE-Druck dann deutlich überstiege, was energetisch ungünstig wäre. Der Zusatz des Hydrophobs führt also dazu, dass das durch die Diffusion des Monomers verursachte Tropfenwachstum und somit die OSTWALD-Reifung unterdrückt wird.^[22]

Der zweite Destabilisierungsmechanismus ist die Koaleszenz, d.h. das Tropfenwachstum

durch Kollisionen. Durch die BROWNSche Molekularbewegung kommt es zu Stößen zwischen den Tropfen, die daraufhin zu größeren Tropfen verschmelzen. Um dies zu verhindern, werden Tenside zugegeben. Diese bedecken die Tropfenoberfläche und führen durch sterische und elektrostatische Effekte zur Abstoßung der Tropfen untereinander, wodurch Stöße und somit die Koaleszenz unterbunden werden.^[22]

In inversen Miniemulsionen verläuft die Stabilisierung analog, allerdings sind hier die Phasen und somit die Polaritäten genau entgegengesetzt. Zum Aufbau des osmotischen Drucks in der wässrigen Dispersphase verwendet man also ein Hydrophil, oft finden hier anorganische Salze wie Natriumchlorid Anwendung. In der organischen Phase sind nicht-ionische, häufig polymere Tenside gelöst. Die Abstoßung erfolgt bei ihnen ausschließlich durch sterische Wechselwirkungen. Der bei ionischen Tensiden außerdem beobachtete Effekt der elektrostatischen Abstoßung tritt hier mangels elektrischer Ladungen nicht auf.^[23]

2.1.3. Herstellung von Miniemulsionen

Zur Herstellung von Miniemulsionen mit ihren geringen Tropfengrößen sind hohe Scherkräfte nötig. Um diese aufzubringen, werden z.B. Hochdruckhomogenisatoren oder, wie in dieser Arbeit, Ultraschallstäbe verwendet. Der Ultraschall (US) wird hier, wie in Abbildung 2.1 schematisch dargestellt, über ein Piezoelement erzeugt und über einen Metallstab (im Folgenden Spitze genannt) auf die Emulsion übertragen. Durch die dabei entstehenden Druckschwankungen in der Lösung kommt es zur Bildung von Gasblasen. Wenn diese kollabieren, erzeugen sie starke Scherkräfte, die wiederum den Tropfenaufbruch initiieren.^[24]

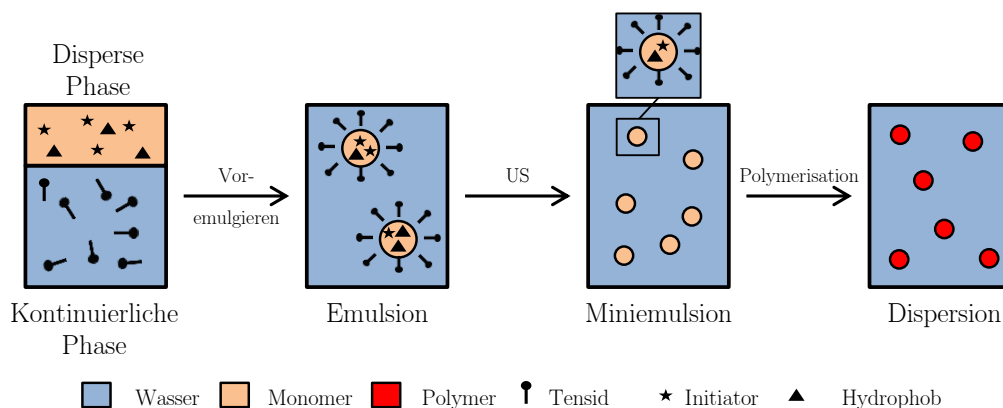


Abbildung 2.1: Herstellung einer Miniemulsion.

Die Größe der erzeugten Tropfen ist von verschiedenen Faktoren abhängig. Neben den Ultraschall-Parametern wie Frequenz, Amplitude und Schallzeit sind auch die Eigenschaften der Emulsion wie die Viskositäten und Dichten der beiden Phasen sowie die Grenzflächenspannung zwischen ihnen zu beachten.^[25] Bei Erreichen eines Gleichgewichtszustands liegt die

minimale Tropfengröße vor, weiteres oder stärkeres Beschallen hat dann keinen Einfluss mehr auf die mittlere Tropfengröße oder die Polydispersität. Wird dieser Zustand durch entsprechende Wahl der Ultraschall-Parameter erreicht, so ist in diesem Fall allein durch vorherige Anpassung der Tensidkonzentration eine gezielte Einstellung der Tropfengröße möglich. Dabei bestimmt die Menge an zugegebenem Tensid die insgesamt stabilisierte Oberfläche und somit auch Oberfläche und Durchmesser der einzelnen Tropfen.^[20]

2.2. Tenside

2.2.1. Allgemeines

Tenside bestehen im Allgemeinen aus einem polaren, hydrophilen und einem unpolaren, hydrophoben Teil. Je nach Art der polaren Gruppe unterscheidet man drei Arten. Die anionischen Tenside besitzen beispielsweise Phosphat-, Carboxylat- oder Sulfat-Endgruppen wie das in dieser Arbeit verwendete SDS. Kationische Tenside tragen u.a. Ammonium- oder Pyridinium-Gruppen wie beispielsweise Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) oder Cetylpyridiniumchlorid. Nicht-ionische Tenside wie das hier verwendete Lutensol AT50¹ und das Polyglycerin-Polyricinoleat (PGPR) sind hingegen meist aus Blockcopolymeren mit unterschiedlich polaren Blöcken aufgebaut.^[26]

Durch ihren amphiphilen Charakter lagern sich Tenside bevorzugt an Grenzflächen an, wodurch die betreffende Grenzflächenspannung mit steigender Tensidkonzentration abnimmt. Abbildung 2.2 zeigt diesen Verlauf exemplarisch für die Oberflächenspannung γ in Ethylenglykol bei Zugabe des Tensids CTAB. γ fällt zunächst linear ab und bleibt dann konstant. Dies ist der Punkt, an dem die Grenzfläche vollständig mit Tensidmolekülen besetzt ist. Alle weiteren Moleküle müssen in die *Bulkphase* ausweichen und lagern sich hier zu Mizellen zusammen. Man spricht daher auch von der kritischen Mizellbildungskonzentration (cmc).

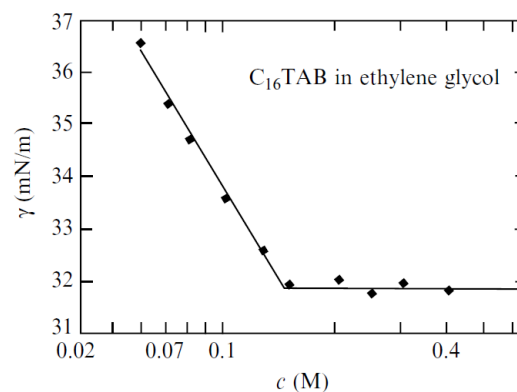


Abbildung 2.2: Abhängigkeit der Oberflächenspannung γ von der Tensidkonzentration am Beispiel von CTAB in Ethylenglykol.^[27]

¹Polyethylenoxid-Hexadecylether mit 50 Ethylenoxid-Einheiten.

2.2.2. Die kritische Mizellbildungskonzentration

Die folgenden Betrachtungen der Vorgänge bei der Mizellbildung sowie der Mizelleigenschaften beschränken sich hauptsächlich auf ionische Tenside, wie das in dieser Arbeit untersuchte SDS.

Zur Bestimmung der cmc können zahlreiche physikochemische Messverfahren verwendet werden, da sich an diesem Punkt viele Parameter ändern. So nimmt beispielsweise die Oberflächenspannung^[28] einen konstanten Wert an und in der Lichtstreuung^[29] treten größere Aggregate auf, während Diffusionskoeffizient^[30] und Ionenbeweglichkeit^[31,32] abfallen. Diese Änderungen können mit verschiedenen Messverfahren wie Tensiometrie, dynamischer Lichtstreuung, isothermer Titrationskalorimetrie oder Leitfähigkeitsmessungen detektiert werden und dienen so als Grundlage für die Bestimmung der cmc.

Der Wert der cmc wird durch viele Faktoren beeinflusst. So haben nichtionische Tenside und solche mit langen Alkylketten im Allgemeinen eine niedrige cmc, während sie bei ionischen Tensiden insbesondere in Gegenwart stark geladener Gegenionen deutlich höher liegt. Auch Umgebungseinflüsse können den Wert der cmc verändern, so wird sie beispielsweise durch Zugabe von Salzen deutlich abgesenkt.^[27,33] Auf den Einfluss organischer Moleküle wird in Abschnitt 2.2.5 gesondert eingegangen.

2.2.3. Struktur von Mizellen

Bei mizellaren Strukturen handelt es sich um Gleichgewichtszustände. Die durch die Aggregationszahl A_N beschriebene Anzahl von Tensidmolekülen in einer Mizelle schwankt um einen Mittelwert, wobei die Abweichungen von diesem eher gering bleiben.^[27] Die Gegenionen besitzen noch ihre Solvathüllen und sind nur durch elektrostatische langreichweitige Wechselwirkungen gebunden, wodurch sie ihre freie Beweglichkeit behalten. Die Struktur der Mizelle wird durch Polaritäten und elektrostatische Abstoßung bestimmt. Die hydrophoben Reste streben im Inneren eine möglichst gute Abschirmung von der wässrigen Phase an, während sich die hydrophilen Kopfgruppen gegenseitig abstoßen und einen möglichst großen Abstand voneinander einnehmen. Betrachtet man die Größe der Mizellen, so zeigt sich, dass der Radius der Länge einer getreckten Alkylkette in *all-trans*-Konformation entspricht,^[34] wodurch das Volumen/Oberfläche-Verhältnis minimiert wird. Diese entropisch sehr ungünstige Konformation muss allerdings nur von wenigen Molekülen eingenommen werden, um die Mizellgröße zu erhalten. Wie spektroskopische Messungen zeigen, enthält die hauptsächlich vorliegende Konformation erhebliche *gauche*-Anteile, die der Situation im freien Alkan sehr nahe kommen.^[35]

2.2.4. Thermodynamische Betrachtung

Bei Erreichen der cmc werden spontan Mizellen gebildet, die GIBBS-Energie ΔG_{mic} der Mizellbildung ist negativ. Bei Raumtemperatur liegt die Ursache dafür im Entropiegewinn. Durch die Mizellbildung können sich die zuvor in der Solvathülle gebundenen Wassermolekü-

le wieder frei bewegen, die Entropie ΔS_{mic} ist dadurch stark positiv. Auch die Alkylketten haben im Inneren der Mizelle eine größere Beweglichkeit als zuvor in ihrer Solvathülle.^[36] Bei höheren Temperaturen nimmt die Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen ab, wodurch die Solvathüllen weniger ausgeprägt sind und der Entropiegewinn bei der Mizellbildung vernachlässigbar wird. Stattdessen gewinnt in diesem Fall der Entropieverlust durch die Organisation der Tensidmoleküle an Einfluss, sodass ΔS_{mic} bei höheren Temperaturen negativ wird.^[37] In diesem Fall wird die Mizellbildung durch den enthalpischen Anteil ΔH_{mic} hervorgerufen, der ebenfalls stark temperaturabhängig ist.

Zur Beschreibung der Lebensdauer einer Mizelle kann man verschiedene Zeiträume betrachten. Der Austausch einzelner Tensidmoleküle zwischen den Mizellen läuft sehr schnell ab. Bei Raumtemperatur liegt er beispielsweise für SDS bei 15 μs . Die totale Lebensdauer einer Mizelle, also der Zeitraum zwischen Entstehung und Zerfall, liegt hingegen bei 50 ms und höher.^[27]

2.2.5. Einfluss organischer Moleküle auf die Mizellen

Der Einfluss organischer Moleküle auf die Mizellbildung beruht auf vielen Faktoren und ist nicht leicht vorherzusagen. Prinzipiell kann man die Stoffe nach ihrem Wirkmechanismus in zwei Klassen aufteilen.^[26]

Klasse 1 umfasst polare organische Moleküle, z.B. Alkohole und Amine. Diese führen schon in sehr geringen Konzentrationen zu einer deutlichen Absenkung der cmc. Sie adsorbieren über Wasserstoffbrücken an die Grenzfläche bzw. die hydrophilen Kopfgruppen und verringern dadurch deren Abstoßung untereinander. Die für die Mizellbildung benötigte Energie wird so verringert und die cmc sinkt.

Stoffe der Klasse 2 sind vielschichtiger und haben als Gemeinsamkeit ihre Wirkung auf die Wasserphase und deren Wechselwirkung mit den Mizellen. Allerdings zeigen sich sowohl bei den vermuteten Mechanismen als auch beim Einfluss auf die cmc teils deutliche Unterschiede. So erhöhen z.B. Harnstoff, Formamid oder Guanidinium-Salze die cmc, indem sie die Solvathüllen der Kopfgruppen stabilisieren.^[38] Zucker wie Xylose oder Fructose hingegen senken die cmc, da sie selbst große Solvathüllen binden und so der Entropiegewinn durch bei der Mizellbildung freierwerdendes Wasser höher ist.^[39] Ein weiterer Ansatz ist die Senkung der Dielektrizitätskonstante des Wassers, beispielsweise durch Dioxan oder Ethylenglycol, wodurch die Abstoßung der Kopfgruppen und damit die cmc erhöht wird.^[38]

Während in Klasse 1 schon geringe Konzentrationen deutliche Auswirkungen haben, werden von Stoffen der Klasse 2 deutlich höhere Konzentrationen benötigt, um vergleichbare Effekte zu erzielen. Außerdem können wasserlösliche Stoffe der Klasse 1 bei höheren Konzentrationen zusätzlich nach einem Mechanismus der Klasse 2 wirken.^[40]

2.3. Strukturierte Nanopartikel

2.3.1. Allgemeines

Strukturierte Nanopartikel erhält man durch die Kombination verschiedener Materialien. Besitzen diese unterschiedliche Eigenschaften, so können durch die Kombination Materialien mit neuartigen Eigenschaften erhalten werden. Eine naheliegende Möglichkeit ist der Einbau anorganischer Nanopartikel in Polymerhüllen, um die Eigenschaften dieser Bestandteile miteinander zu kombinieren. Beispiele für dieses Verfahren sind der Einbau des Pigments Titandioxid in PMMA^[41] oder die Verkapselung metallischer Nanopartikel z.B. aus Silber,^[42] die vor allem wegen ihrer optischen und elektronischen Eigenschaften untersucht werden. Im Folgenden wird besonders auf den Einbau von Silica-Nanopartikeln eingegangen, die hauptsächlich wegen ihrer mechanischen Eigenschaften Verwendung finden.

2.3.2. Strategien zur Funktionalisierung von Silica-Nanopartikeln

Die Herstellung monodisperser, sphärischer Silica-Nanopartikel erfolgt heute meist nach dem Verfahren von STÖBER et al.^[43] aus in Alkoholen gelösten Tetraalkylsilicaten in Gegenwart von Ammoniak. Die Partikelgröße lässt sich dabei durch die Wahl des Lösungsmittels, des Kieselsäureesters sowie der Konzentrationen kontrollieren.

Um die Anwendungsmöglichkeiten der Partikel zu erweitern, kann man verschiedene Oberflächenmodifizierungen vornehmen. Insbesondere für Reaktionen in organischen Phasen ist es erforderlich, die Oberfläche zu hydrophobisieren, um so erst ein Dispergieren der Partikel in der unpolaren Phase und damit die Zugänglichkeit für chemische Reaktionen zu ermöglichen. So lassen sich z.B. durch die Kondensation von Organosilanen unterschiedlichste funktionelle Gruppen kovalent auf der Partikeloberfläche fixieren, beispielsweise Methacrylsäuregruppen (siehe Abschnitt 2.3.3), Thiole oder Amine.^[44,45] Nach einer Variante von JESIONOWSKI und KRYSZTAFKIEWICZ ist ein solcher Einbau auch schon während der Synthese der Silicapartikel möglich.^[46] Durch die Verwendung polymerisierbarer Gruppen wie der vorgenannten Methacrylate kann man kovalente Bindungen zur Polymerhülle aufbauen und die Partikel so fixieren. Das Aufkondensieren von Alkoxyaminen ermöglicht außerdem die Durchführung einer Nitroxid-vermittelten Polymerisation (NMP).^[47]

Ein zweiter Ansatz, insbesondere zur kontrollierten Hydrophobisierung der Oberfläche, ist die Verwendung von Funktionalisierungsreagenzien auf Polyethylenglykol-Basis. Diese hydrophilen Polymere adsorbieren über Wasserstoffbrückenbindungen auf der Silica-Oberfläche und hydrophobisieren sie somit.^[48] Durch die Verwendung von Makromonomeren können sie außerdem Angriffspunkte für Vinylmonomere bilden, an denen dann radikalische Polymerisationen stattfinden können.^[49] Ein Mittel zur erfolgreichen Verkapselung hydrophobisierter Silicapartikel in PMMA ist die von FURUSAWA et al. eingesetzte Hydroxypropylcellulose.^[50]

Eine weitere Möglichkeit ist die Ausnutzung von Säure/Base-Wechselwirkungen. Auf diese Weise bindet z.B. das hier als Comonomer eingesetzte 4-Vinylpyridin (4-VP). Durch seine

Wechselwirkung mit den Silanolgruppen an der Silicaoberfläche stärkt es die Bindung zwischen Polymer und Silica.^[51]

Tenside mit quaternären Ammoniumsalzen als Kopfgruppe wie das in dieser Arbeit eingesetzte Cetyltrimethylammoniumchlorid (CTMA-Cl) adsorbieren durch ionische Wechselwirkungen an die Silica-Oberfläche und führen so zu einer Hydrophobisierung der Partikel.^[7,52]

2.3.3. Mechanismus der Funktionalisierung von Silica mit 3-(Methacryloyloxy)propyltrimethoxysilan

Der Mechanismus der in dieser Arbeit eingesetzten Funktionalisierung^[13,45] der Silicapartikel mit 3-(Methacryloyloxy)propyltrimethoxysilan (MPS) ist in Abbildung 2.3 dargestellt. Die

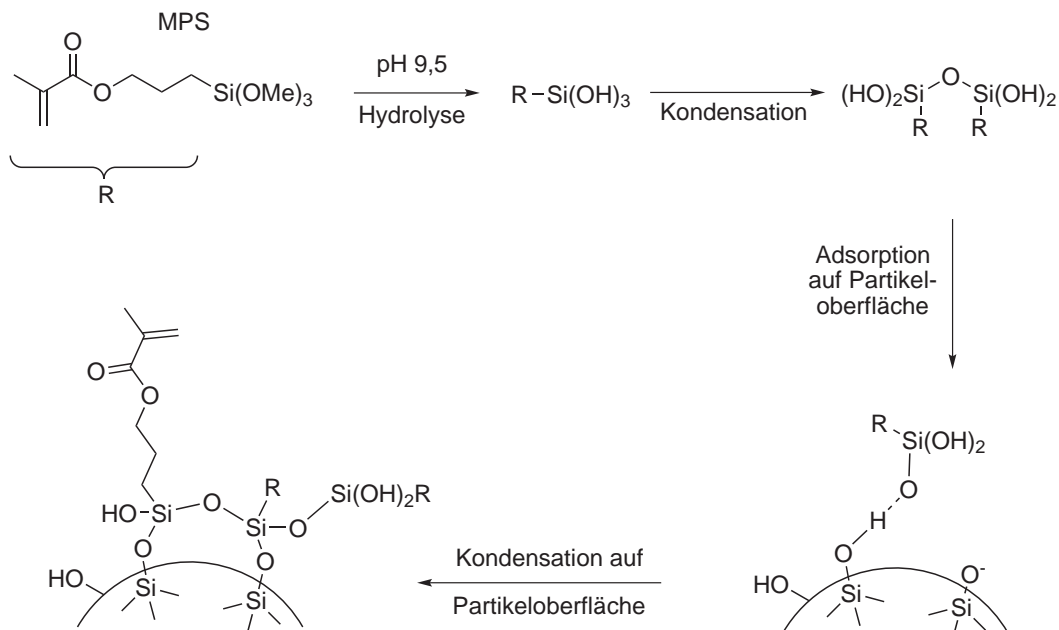


Abbildung 2.3: Mechanismus der MPS-Funktionalisierung.^[13]

Silica-Partikel befinden sich in einer Wasser/Ethanol-Mischung in Gegenwart des Tensids SDS bei pH 9.5, woraufhin das MPS zugetropft wird. Im Basischen kommt es zur Hydrolyse der Trimethoxysilylgruppen. Die so entstandenen Silanole kondensieren daraufhin binnen mehrerer Stunden zu Oligomeren. Die Länge dieser Kondensate wird durch das vorhandene SDS auf wenige Einheiten begrenzt.^[45] Die Oligomere adsorbieren im nächsten Schritt über Wasserstoffbrückenbindungen an die Silica-Oberfläche. Durch Erhitzen wird die anschließende Kondensation beschleunigt, wodurch das MPS schließlich kovalent auf der Partikeloberfläche gebunden ist.

2.4. Verkapselung hydrophiler Phasen in inverser Miniemulsion

2.4.1. Allgemeines

Eine Methode zur Verkapselung unterschiedlichster Stoffe in wässrigen Lösungen ist die Bildung von Kapseln durch Grenzflächenpolymerisationen in inverser Miniemulsion. Die wässrige Phase stellt hierbei die Dispersphase dar, während die kontinuierliche Phase organisch ist und beispielsweise aus Cyclohexan besteht. Um daraus Kapseln zu erhalten, muss die Polymerisation ausschließlich an der Grenzfläche ablaufen. In der Literatur findet man verschiedenste Reaktionstypen, beispielsweise die Kapselbildung durch gezielte Abscheidung von PMMA auf den Wassertropfen nach dem Lösungsmittel-Verdampfungs-Prinzip.^[53] Dabei ist das PMMA in der kontinuierlichen Phase gelöst, die aus einer Mischung eines für PMMA guten und eines schlechten Lösungsmittels besteht. Während des Verdampfens des guten Lösungsmittels kommt es dann zur Abscheidung des PMMA auf der Tropfenoberfläche. Eine weitere Möglichkeit ist die Bildung von Copolymeren an der Grenzfläche mittels freier radikalischer Polymerisation, wie von SCOTT et al. beschrieben.^[54] Dabei ist je ein Monomer in der organischen und eines in der wässrigen Phase gelöst. An der Phasengrenzfläche kommt es dann bei geeigneter Wahl der Monomere zur Bildung eines alternierenden Copolymers, während die Bildung der Homopolymere im Inneren der Phasen nur sehr langsam abläuft.

Für die hier durchgeführten Experimente relevanter sind die verschiedenen Varianten der Stufenwachstumspolymerisationen. Neben Grenzflächenkondensationen^[55] sind hier die Polyadditionen zu Polyharnstoff und Polythioharnstoff sowie dem in dieser Arbeit verwendeten Polyurethan zu nennen.^[19]

2.4.2. Pickering-Emulsionen

Die Besonderheit der 1907 von S. U. PICKERING entdeckten und nach ihm benannten Emulsionen besteht darin, dass die Tropfen anstatt durch ein Tensidmolekül durch an die Tropfenoberfläche adsorbierte Partikel stabilisiert werden.^[56] Dies kann entweder durch anorganische Partikel wie Silica oder durch polymere Partikel geschehen. Durch die Besetzung der Tropfenoberfläche verhindern sie die Kollisionen zwischen den Tropfen und dadurch das Tropfenwachstum durch Koaleszenz. Sie übernehmen so die Rolle des Tensids.

Eine Verwendung dieses Prinzips in der Miniemulsionstechnik ist die Stabilisierung von aus 4-Vinylpyridin und Polystyrol bestehenden Copolymerpartikeln durch Silica-Nanopartikel im Basischen. Die Adsorption der Silica-Partikel wird hier durch Säure/Base-Wechselwirkungen zum 4-VP hervorgerufen, sodass stabile Miniemulsionen auch ohne Tenside erhalten werden. Ein guter Beleg für die Wirkungsweise der Partikel als Tensid-Ersatz ist die Tatsache, dass die Größe der erhaltenen Polymerpartikel durch die Silica-Konzentration kontrollierbar ist.^[52]

Die in dieser Arbeit durchgeführten Kapselsynthesen können nur bedingt als PICKERING-Emulsionen bezeichnet werden, da die Silica-Partikel hier nicht die Aufgabe der Tropfenstabilisierung übernehmen. Stattdessen soll ein bevorzugter Einbau der Partikel in die Kapselhülle

erfolgen, um so deren Eigenschaften zu modifizieren. Da jedoch sowohl die morphologischen Eigenschaften der Kapseln als auch die Variation der Silica-Partikel hinsichtlich ihrer Hydrophobizität stark an das hier vorgestellte Prinzip angelehnt sind, ist es gerechtfertigt, von PICKERING-artigen Miniemulsionen zu sprechen.

2.4.3. Synthese von Polyurethan/Silica-Hybridkapseln mit eingelagerten Silica-Nanopartikeln

Die Hüllen der hier hergestellten Polyurethan/Silica-Hybridkapseln bestehen aus drei Bestandteilen: Polyurethan, Silica und Silica-Nanopartikeln. Die Herstellung ist in Abbildung 2.4 schematisch dargestellt. Die wässrige Dispersphase enthält neben den in ihr dispergierten Silicapartikeln und dem zu verkapselnden Farbstoff SR 101 noch 1,6-Hexandiol, eines der Edukte des Polyurethans. Das Tensid, in diesem Fall PGPR, ist in der organischen Phase gelöst. Nach der Herstellung der Miniemulsion wird eine zweite organische Phase mit Cyclohexan als Lösungsmittel zugegeben. Diese enthält Toluol-2,4-diisocyanat (TDI), das zweite Polyurethan-Edukt, sowie Tetraethylorthosilicat (TEOS), das Edukt des Silica-Anteils. Nach Zugabe dieser zweiten Phase kommt es an der Grenzfläche zur Bildung der Kapselhülle.

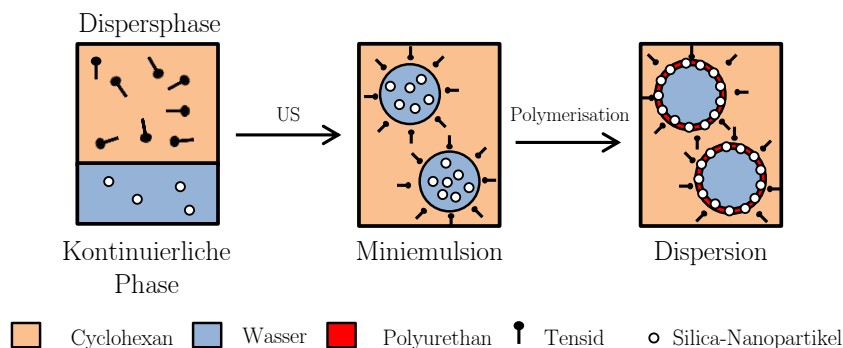


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der Synthese der Polyurethan/Silica-Hybridkapseln in inverser Miniemulsion.

Hexandiol und TDI reagieren in einer Polyaddition zu Polyurethan. Dabei wird ein leichter Überschuss TDI verwendet, um die Reaktion mit dem Silica zu ermöglichen sowie die zahlreichen Nebenreaktionen der Isocyanatgruppe, beispielsweise mit Wasser, zu kompensieren. Das TEOS hydrolysiert bei Kontakt mit der wässrigen Phase zu Silica. Die dispergierten Silica-Partikel reagieren sowohl mit TEOS als auch mit dem entstehenden Polyurethan und werden so in die Hülle eingebaut und dort fixiert.

2.4.4. Freisetzungsmechanismen

Das Hauptziel bei der Durchführung von Verkapselungen ist es, die verkapselten Stoffe später gezielt wieder freisetzen zu können. Diese Eigenschaften sind beispielsweise für Wirkstoffe in der Pharmaindustrie oder wie in diesem Fall für Zusatzstoffe von Zementmischungen von Interesse. Prinzipiell gibt es für die Freisetzung verkapselter Stoffe drei Mechanismen: Diffusion, Bio-Abbau und schaltbare Freisetzung.^[57]

Die Freisetzung durch **Diffusion** ist abhängig von Dicke, Material und Porosität der Kapselhülle, aber auch von der Größe des verkapselten Materials und seiner Löslichkeit im inneren und äußeren Medium. Häufig wird diffusive Freisetzung mit anderen Mechanismen gekoppelt, z.B. beim langsamen Abbau der Kapselhülle.

Insbesondere für die gezielte Wirkstofffreisetzung ist der **biologische Abbau** notwendig. Dieser kann z.B. enzymatisch gesteuert ablaufen, wobei es sich häufig um Oxidations- oder Hydrolyse-Reaktionen handelt.

Für technische Verwendungen am interessantesten sind **schaltbare Freisetzungen** durch externe Stimuli. Dies geschieht neben mechanischem Zerstören der Kapseln, z.B. durch Ultraschall, häufig durch Anwendung von Temperaturgradienten oder Bestrahlung (Laser, UV). Ein weiterer Ansatz ist die auch in dieser Arbeit verwendete Ausnutzung pH-abhängiger Reaktionen.

Polyurethan ist dabei auch in extrem basischem Milieu sehr beständig. Abbaumechanismen wurden hier hauptsächlich durch biologische Effekte untersucht.^[58] Für die Freisetzung aus Polyurethan/Silica-Hybridkapseln durch Änderungen des pH-Wertes muss folglich das Verhalten des Silica genutzt werden.

Der hydrolytische Abbau von Silica ist stark pH-abhängig. Thermodynamische und kinetische Untersuchungen dazu wurden von HIEMSTRA und VAN RIEMSDIJK durchgeführt.^[59] Nennenswerte Lösungsgeschwindigkeiten wurden dabei erst bei einem pH-Wert über 13 festgestellt. Mechanistisch kommt es zur Diffusion von Wasser in das Silica-Netzwerk. Die Geschwindigkeit der dort stattfindenden Hydrolyse-Reaktion ist somit stark von der Porosität des Silica, aber auch von der chemischen Struktur, d.h. dem Substitutionsgrad der Silizium-Atome, abhängig.^[60] Allgemein ist auch in stark basischen pH-Bereichen zwischen 13 und 14 noch eine deutliche pH-Abhängigkeit feststellbar, weshalb Vorhersagen zur Auflösungskinetik nur sehr schwer zu treffen sind.^[59]

3. Charakterisierungsmethoden

3.1. Dynamische Lichtstreuung

Zur Bestimmung der Partikelgröße sowie ihrer Verteilung wurde die dynamische Lichtstreuung (DLS) verwendet.^[61] Dazu wird mit einem Laser Licht in die Probe eingestrahlt, das an den Molekülen einen HERTZschen Dipol induziert, der seinerseits wiederum Ausgangspunkt einer sich kreisförmig ausbreitenden elektromagnetischen Welle ist. Da Laserlicht räumlich und zeitlich kohärent ist, kommt es zu Interferenzerscheinungen sowohl zwischen den verschiedenen Streuzentren innerhalb eines Partikels als auch zwischen den verschiedenen Partikeln. Durch die BROWNSche Molekularbewegung kommt es zu Dichte- und Konzentrationsfluktuationen im untersuchten Probenvolumen, wodurch sich die interpartikulären Interferenzen und somit die Intensität des detektierten Streusignals, wie in Abbildung 3.1a gezeigt, mit der Zeit ändert. Die Geschwindigkeit der Molekularbewegung hängt vom hydrodynamischen Radius R_h der Partikel ab. Um diesen zu bestimmen, werden die durch Partikelbewegungen hervorgerufenen zeitlichen Fluktuationen der Streuintensität bei einem festen Streuvektor q gemessen.

Zur mathematischen Erfassung von Fluktuationen werden Autokorrelationsfunktionen verwendet. Diese betrachten die Entwicklung eines Wertes zum Zeitpunkt τ nach dem jeweiligen Startpunkt t . Die Bewegung der Partikel im Probenvolumen kann so durch die VAN HOVE-Autokorrelationsfunktion $G_s(\vec{r}, \tau)$ beschrieben werden:

$$G_s(\vec{r}, \tau) = \langle n(\vec{0}, t) \cdot n(\vec{r}, t + \tau) \rangle \quad (3.1)$$

Durch FOURIER-Transformation erhält man daraus den dynamischen Strukturfaktor $F_s(q, \tau)$, der die Autokorrelation des Streusignals beschreibt:

$$F_s(q, \tau) = \int G_s(\vec{r}, \tau) \cdot \exp(iq\vec{r}) \, d\vec{r} \quad (3.2)$$

Der Strukturfaktor zeigt somit den in Abbildung 3.1b dargestellten exponentiellen Abfall der Autokorrelationsfunktion.

Nimmt man für die Partikel eine rein diffusive Bewegung nach dem *Random-walk*-Modell an, so nimmt die VAN HOVE-Autokorrelationsfunktion in Gleichung (3.1) die Form einer GAUSS-Kurve an:

$$G_s(\vec{r}, \tau) = \left[\frac{2}{3} \cdot \pi \cdot \langle \Delta R(\tau)^2 \rangle \right]^{3/2} \cdot \exp \left(-\frac{3 \cdot \vec{r}(t)^2}{2 \cdot \langle \Delta R(\tau)^2 \rangle} \right) \quad (3.3)$$

Die so erhaltene mittlere quadratische Verschiebung $\langle \Delta R(\tau)^2 \rangle$ eines Partikels zum Zeitpunkt τ beschreibt die BROWNSche Molekularbewegung. Man erhält den Diffusionskoeffizienten D :

$$\langle \Delta R(\tau)^2 \rangle = 6 \cdot D \cdot \tau \quad (3.4)$$

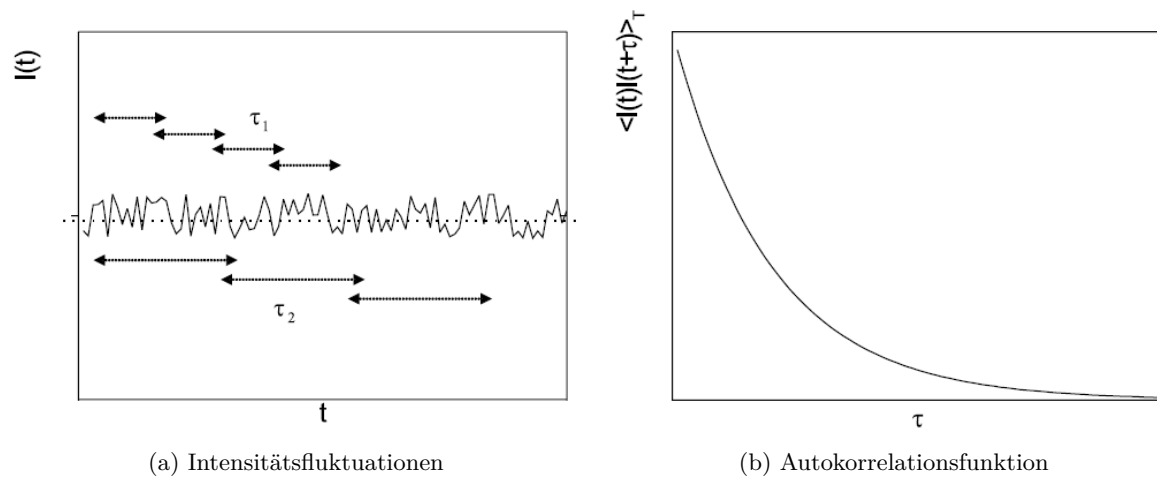


Abbildung 3.1: Fluktuationen der Streuintensität in direkter Auftragung und als Autokorrelationsfunktion.^[61]

Mit Gleichung (3.2) und (3.3) hat man so einen Zusammenhang zwischen der Teilchenmobilität und der Fluktuation des Streusignals hergestellt. Da allerdings in der Mittelung über die Streuintensitäten die Partikelformfaktoren eingehen und diese abhängig von q sind, ist der erhaltene Diffusionskoeffizient D ebenfalls noch q -abhängig, und wird daher als apparenter Diffusionskoeffizient (D_{app}) bezeichnet.

$$F_s(q, \tau) = \exp(-D_{\text{app}}(q) \cdot q^2 \cdot \tau) \quad (3.5)$$

Der Partikelformfaktor wird eins für $q \rightarrow 0$, eine Extrapolation liefert also den gesuchten Selbstdiffusionskoeffizienten D_s :

$$D_s = \lim_{q \rightarrow 0} D_{\text{app}}(q) \quad (3.6)$$

Nun lässt sich mit der STOKES-EINSTEIN-Gleichung für harte Kugeln der hydrodynamische Radius R_h der Partikel berechnen:

$$R_h = \frac{k_B \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot D_s} \quad (3.7)$$

Hierbei beschreibt k_B die BOLTZMANN-Konstante, T die Temperatur und η die Viskosität des Lösungsmittels.

3.2. Elektronenmikroskopie

Für mikroskopische Untersuchungen im Nanometerbereich werden Elektronenmikroskope verwendet. Zur Untersuchung von Größe und Morphologie der Partikel wird die Transmissionselektronenmikroskopie verwendet, während in der Rasterelektronenmikroskopie die Oberflä-

chen der Partikel betrachtet werden können.^[62,63]

3.2.1. Transmissionselektronenmikroskopie

Bei der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) handelt es sich wie bei der Lichtmikroskopie um ein direktes Bildgebungsverfahren. Aufgrund der kürzeren Wellenlänge der Elektronenstrahlen im Vergleich zu sichtbarem Licht ist das Auflösungsvermögen δ hier allerdings deutlich höher als das von Lichtmikroskopen. Nach ABBE ist das Auflösungsvermögen, also der kleinste noch auflösbare Abstand zwischen zwei Bildpunkten, definiert als:

$$\delta = \frac{\lambda}{2 \cdot \eta \cdot \sin(\alpha)} \quad (3.8)$$

Dabei bezeichnet λ die Wellenlänge der elektromagnetischen Strahlung, η ist die Brechzahl des Mediums und α der Öffnungswinkel der Objektivlinse. Der Term $\eta \cdot \sin(\alpha)$ wird auch als Numerische Apertur bezeichnet und ist ein Maß für die Güte des verwendeten Linsensystems.

Durch thermische Emission an einer Glühkathode wird bei einer Spannung von 50 kV bis 200 kV ein Elektronenstrahl erzeugt, der durch elektromagnetische Linsen auf die Probe fokussiert wird. Dort kommt es zur Streuung eines gewissen Anteils der Elektronen. Dieser Anteil ist abhängig von den Eigenschaften der Probe, so streuen schwere Elemente stärker als leichte und dicke Proben stärker als dünne. In den hier durchgeführten Versuchen ist es so beispielsweise möglich, zwischen stark streuenden Silicapartikeln und schwach streuenden polymeren Bereichen zu unterscheiden. Die transmittierten Elektronen treffen schließlich auf einen fluoreszierenden Schirm oder werden mittels eines CCD-Chips detektiert, wodurch das direkte Abbild der Probe sichtbar wird.

3.2.2. Rasterelektronenmikroskopie

Die Erzeugung des Elektronenstrahls in der Rasterelektronenmikroskopie (REM) ist mit der in der TEM vergleichbar, wobei die Beschleunigungsspannung im Bereich von 0,5 kV bis 30 kV liegt. Allerdings wird die Probe hier nicht als Ganzes betrachtet, sondern zeilenweise abgerastert. Beim Auftreffen des Elektronenstrahls auf der Probe kommt es zur Interaktion der Primärelektronen mit den obersten Bereichen der Probenoberfläche, wodurch Sekundärelektronen emittiert werden. Diese Sekundärelektronen treffen auf einen schräg über der Probe montierten Detektor, wobei die detektierte Signalintensität und somit die Bildhelligkeit proportional zur Anzahl der emittierten Sekundärelektronen am betreffenden Matrixpunkt ist. Die Position des Detektors erzeugt zudem ein dreidimensionales Aussehen des Bildes, da die Lage der Probenoberfläche zum Detektor einen erheblichen Einfluss auf die Anzahl der emittierten Sekundärelektronen in Detektorrichtung hat. Das Auflösungsvermögen der REM wird daher auch nicht durch die Wellenlänge des Elektronenstrahls, sondern durch seinen Durchmesser und somit die Größe der einzelnen Matrixpunkte bestimmt.

3.3. NMR-DOSY-Messungen

Bei der ^1H -NMR-DOSY-Spektroskopie (diffusionskorrelierte NMR-Spektroskopie) handelt es sich um eine zweidimensionale Messmethode. Neben der chemischen Verschiebung werden hier gleichzeitig die Diffusionskoeffizienten D_S der untersuchten Moleküle gemessen.^[64,65] Das hierzu benötigte inhomogene Magnetfeld wird erzeugt, indem durch zusätzliche Magnetspulen ein linearer Feldgradient angelegt wird und man so eine Ortsabhängigkeit der Signale erhält. Die dafür verwendeten Pulssequenzen nach STEJSKAL und TANNER^[66,67] sind in Abbildung 3.2 dargestellt.

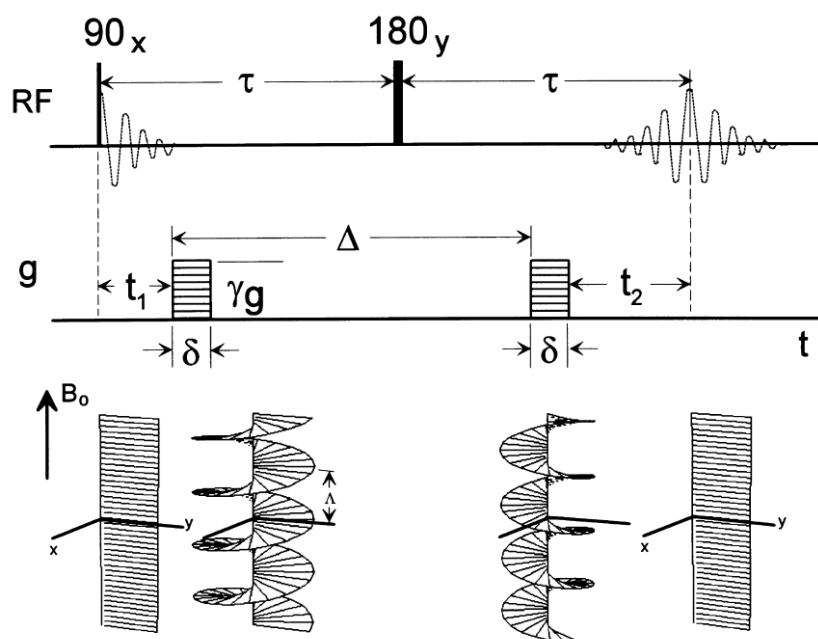


Abbildung 3.2: PFG-SE-Pulssequenz. Gezeigt ist der Kanal für die Resonanzfrequenz RF, der Gradientenkanal g sowie die Lage der Spins im Magnetfeld B_0 . Δ beschreibt die Diffusionsdauer und δ die Gradientendauer.^[68]

Nachdem sich die Kerne im statischen Magnetfeld ausgerichtet haben, wird ein Feldgradientenimpuls (PFG) eingestrahlt, der die Spins um 90° gegen die x -Achse kippt. Durch geringe Inhomogenitäten im statischen Magnetfeld kommt es nun zu Differenzen in der LARMOR-Präzession der einzelnen Kerne und die Spins sind nicht mehr in Phase. Nach einer Zeit τ wird ein zweiter, doppelt so langer PFG eingestrahlt, der die Spins nun um 180° gegen die y -Achse kippt, sie stehen somit immer noch senkrecht zur Magnetfeld-Achse. Allerdings wurde durch die Drehung die Lage der Kerne in der Präzessionsbewegung getauscht, sodass die langsam präzedierenden Kerne nun quasi einen Vorsprung in der Präzessionsbewegung vor den schneller präzedierenden haben. Nach einem weiteren Zeitraum τ sind diese Unterschiede wieder ausgeglichen. Die Spins befinden sich wieder in Phase und induzieren im homogenen Magnetfeld ein Signal, das Spinecho (SE).

Im Zeitraum τ zwischen den beiden PFG kam es allerdings zu Diffusionerscheinungen.

Einige Teilchen haben sich, abhängig von ihrem Diffusionskoeffizienten D_S , entlang des Feldgradienten bewegt. Der zweite Puls hat die Aufgabe, die Rephasierung einzuleiten und so das Spinecho hervorzurufen. Durch die unterschiedlichen Positionen der Teilchen im Feldgradienten ist die Stärke dieses Spinechos nun aber umso schwächer, je weiter sich die Teilchen von ihrer ursprünglichen Position entfernt haben. Somit kann aus dem Verhältnis der Intensitäten des Anfangssignals und des Spinechos der Diffusionskoeffizient D_S berechnet werden.^[68]

3.4. Isotherme Titrationskalorimetrie

3.4.1. Aufbau und Messprinzip

Der grundlegende Aufbau des isothermen Titrationskalorimeters (ITC) entspricht dem eines herkömmlichen Reaktionskalorimeters und ist in Abbildung 3.3 schematisch dargestellt.^[69]

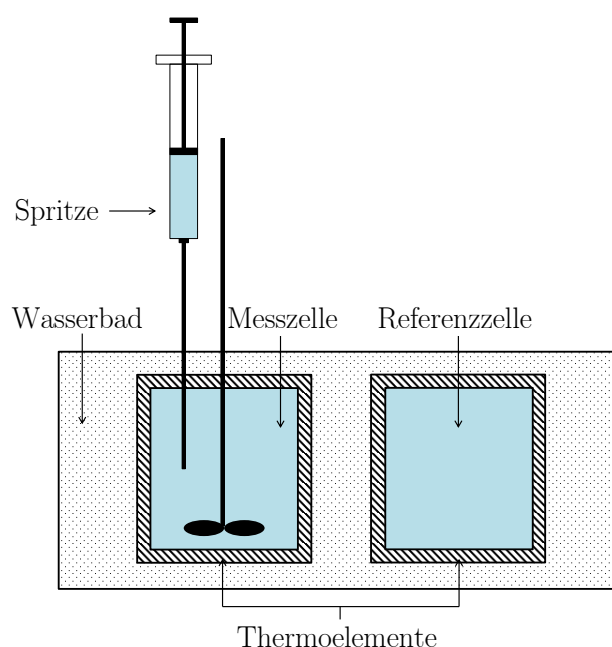


Abbildung 3.3: Schematischer Aufbau eines isothermen Titrationskalorimeters.

Die aus Hastelloy² bestehende Messzelle ist von einem Wasserbad umgeben, das mittels eines Thermostaten bei konstanter Temperatur gehalten wird. Zwischen Messzelle und Wasserbad sind Thermoelemente eingebaut, die aus mehreren hintereinander geschalteten thermoelektrischen Zellen bestehen. Liegt nun zwischen Messzelle und Wasserbad ein Temperaturgradient vor, so wird durch den SEEBECK-Effekt in den Thermoelementen eine Spannung hervorgerufen, die proportional zur Temperaturdifferenz ist. Als Signal erhält man die Leistung P der Thermoelemente gegen die Zeit t . Durch Integration über die Zeit erhält man die Wärmemenge ΔH , die zur Kompensation des durch die Reaktion hervorgerufenen

²Korrosionsbeständige Nickellegierung mit sehr guter Wärmeleitfähigkeit.

Wärmefflusses nötig ist.

Um Fehlerquellen wie die Verdampfung des Lösungsmittels oder Temperaturschwankungen des Wasserbades zu minimieren, wurde hier, wie in Abbildung 3.3 gezeigt, ein Zwillingskalorimeter mit einer zweiten, mit Wasser gefüllten Referenzzelle verwendet.

3.4.2. Bestimmung der cmc

Zur Bestimmung der cmc wird in der Messzelle reines Lösungsmittel vorgelegt und eine hochkonzentrierte Tensidlösung zutitriert. Dabei kommt es zu zwei Prozessen, die sich, wie in Abbildung 3.4 schematisch dargestellt, zur detektierten Gesamtenthalpie ΔH_{ges} summieren.

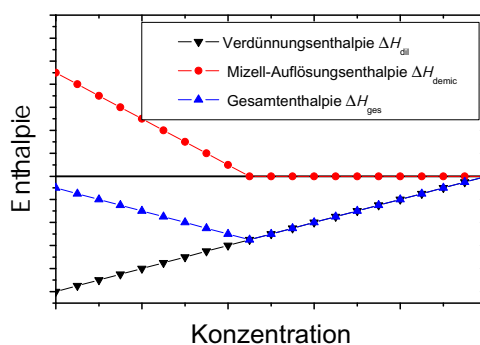


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung der Enthalpien bei der Bestimmung der cmc.

Durch die Verdünnung der zutitrierten Tensidlösung wird zunächst in einem exothermen Prozess Wärme freigesetzt, ΔH_{dil} ist damit negativ.^[70] Dieser Effekt nimmt mit der Dauer des Experiments immer weiter ab, da der Konzentrationsgradient zwischen den beiden Lösungen durch die steigende Tensidkonzentration in der Messzelle immer kleiner wird. Der Verlauf von ΔH_{dil} ist in Abbildung 3.4 schwarz dargestellt.

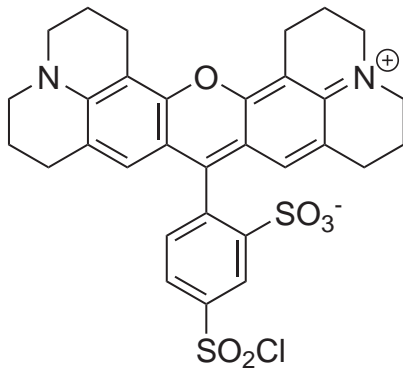
Gleichzeitig lösen sich die im Titrator vorhandenen Mizellen in der Messzelle auf, solange die Tensidkonzentration dort noch unterhalb der cmc ist. Bei diesem endothermen Prozess wird Wärme aufgenommen, ΔH_{demc} ist somit positiv.^[71] Je höher die Konzentration in der Messzelle wird, desto kleiner wird ΔH_{demc} , bis sie schließlich, wie in Abbildung 3.4 rot dargestellt, bei Erreichen der cmc konstant Null wird.

Die detektierte Gesamtenthalpie ΔH_{ges} ergibt sich als Summe aus ΔH_{dil} und ΔH_{demc} . Wie in Abbildung 3.4 blau dargestellt, heben sich die beiden Enthalpien bei sehr kleinen Konzentrationen zunächst nahezu auf. Bei der cmc erreicht ΔH_{ges} ein Minimum, während darüber nur noch der Verdünnungsprozess stattfindet und ΔH_{dil} detektiert wird.

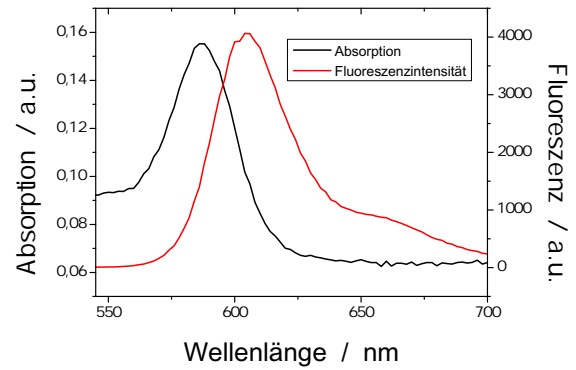
3.5. Fluoreszenzspektroskopie

Um die Freisetzung des verkapselten Farbstoffs Sulforhodamin 101 (Abbildung 3.5a) aus den Polyurethan/Silica-Kapseln zu quantifizieren, wurde die Konzentration des Farbstoffs in der

Lösung mittels Fluoreszenzspektroskopie bestimmt. Die dafür geeigneten Wellenlängenbereiche wurden den in Abbildung 3.5b dargestellten Spektren entnommen. Als Anregungswellenlänge wurde das Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\text{ex}} = 585 \text{ nm}$ gewählt, die Fluoreszenzintensität wurde bei einer Wellenlänge von $\lambda_{\text{em}} = 610 \text{ nm}$ detektiert. Durch die Erstellung einer Eichkurve konnte aus der Fluoreszenzintensität die Konzentration des Farbstoffs in der Lösung berechnet werden.



(a) Strukturformel



(b) Absorptions- und Fluoreszenzemissionsspektrum

Abbildung 3.5: Strukturformel und spektroskopische Eigenschaften des Farbstoffs SR 101.

4. Experimenteller Teil

4.1. Verzeichnis verwendeter Chemikalien

Die bei der Durchführung der Experimente verwendeten Chemikalien sind in Tabelle 1 aufgeführt. Die Monomere MMA und 4-VP wurden vor der Verwendung durch eine mit Al_2O_3 (Alox, 90%) gefüllte Säule chromatografisch von Inhibitoren befreit. Die übrigen Chemikalien wurden ohne weitere Aufreinigung verwendet. Das verwendete Wasser wurde zuvor mit einer Milli-Q 185-Anlage (Merck Millipore, USA) gereinigt.

Tabelle 1: Verwendete Chemikalien.

Name	Kürzel	CAS	Hersteller	Reinheit
Ludox TMA		7631-86-9	Sigma-Aldrich	34 wt% ^a
Ludox SM		7631-86-9	Sigma-Aldrich	30 wt% ^a
3-(Methacryloyloxy)propyltrimethoxysilan	MPS	2530-85-0	Sigma-Aldrich	98%
Cetyltrimethylammoniumchlorid	CTMA-Cl	112-02-7	Sigma-Aldrich	25 wt% ^a
2-(Methacryloyloxy)ethyltrimethylammoniumchlorid	METAC	5039-78-1	Sigma-Aldrich	75 wt% ^a
Poly(diallyldimethylammoniumchlorid) ^b	PDADMAC	26062-79-3	Sigma-Aldrich	20 wt% ^a
Octadecyltrimethoxysilan	ODTMS	3069-42-9	Sigma-Aldrich	90%
Natriumdodecylsulfat	SDS	151-21-3	Alfa Aesar	99%
Lutensol AT50		68439-49-6	BASF	
Polyglycerin-Polyricinoleat	PGPR	29894-35-7	Danisco	
Methylmethacrylat	MMA	80-62-6	Merck	>99%
4-Vinylpyridin	4-VP	100-43-6	Acros	95%
Hexadekan		544-76-3	Sigma-Aldrich	99%
2,2'-Azobis-(2-methylbutyronitril)	V59	13472-08-7	Wako	
Toluol-2,4-diisocyanat	TDI	584-84-9	Merck	80%
1,6-Hexandiol		629-11-8	Sigma-Aldrich	99%
Tetraethylorthosilicat	TEOS	78-10-4	Sigma-Aldrich	>99%
Octadecyltrichlorsilan	OTS	112-04-9	Sigma-Aldrich	>90%
Sulforhodamin 101	SR 101	60311-02-6	Sigma-Aldrich	
Natriumchlorid		7647-14-5	Sigma-Aldrich	>99.8%
Natriumhydroxid		1310-73-2	Sigma-Aldrich	>99%
Cyclohexan		110-82-7	VWR	>99%
Ethanol		64-17-5	Fisher Scientific	99%
Ammoniumhydroxid		1336-21-6	VWR	28 wt% ^a

^ain H₂O^bM_W = 400 000–500 000 g l⁻¹

4.2. Hydrophobisierung der Silica-Partikel

4.2.1. Hydrophobisierung mit 3-(Methacryloyloxy)propyltrimethoxysilan

Zur Hydrophobisierung^[13,45] wurde eine Mischung aus 325 ml Ludox TMA, 160 ml Ethanol und 400 mg SDS mit konzentrierter Ammoniaklösung auf pH 9.5 eingestellt. Unter stetigem Rühren mit einem KPG-Rührer bei 600 rpm wurden binnen 30 min 35 ml MPS zugetropft und die Mischung für 17 h gerührt. Anschließend wurde die Mischung auf 105 °C erhitzt und für 2 h refluxiert.

Die Partikel wurden durch Zentrifugation bei 4000 rpm für 45 min abgetrennt und zunächst für mehrere Tage an der Luft und danach nochmals für 24 h im Trockenschrank bei Raumtemperatur getrocknet. Die fein gemörserten Partikel wurden daraufhin in 300 ml einer Wasser/Ethanol-Mischung (1:1) aufgeschlämmt und wiederum wie zuvor zentrifugiert, getrocknet und gemörsert. Diese Waschprozedur wurde insgesamt dreimal wiederholt.

Für die Untersuchungen in den Abschnitten 5.1.1 und 5.1.2 wurden nach jedem Waschvorgang Proben des Waschwassers sowie der Partikel entnommen.

Die HPLC-Messungen erfolgten auf einer HD 18-Säule (Macherey Nagel, Deutschland) mit einer Korngröße von 5 µm. Dabei wurde ein Lösungsmittelgradient von THF in H₂O/0.1% Trifluoressigsäure (TFA) beginnend im Verhältnis 5/95 bis zu 100/0 in 10 min angelegt.

4.2.2. Hydrophobisierung mit Cetyltrimethylammoniumchlorid

Zu einer Mischung aus 10 ml CTMA-Cl-Lösung und 32 ml Wasser wurden unter Rühren binnen 30 min 50 ml Ludox TMA getropft. Nach 48 h Rühren wurden die Partikel für 45 min bei 4000 rpm zentrifugiert und anschließend im Vakuum getrocknet.^[13]

Die Hydrophobisierung der Ludox SM-Partikel erfolgte analog.

4.2.3. Hydrophobisierung mit 2-(Methacryloyloxy)ethyltrimethylammoniumchlorid

Die Hydrohobisierung erfolgte gemäß Abschnitt 4.2.2 mit 0.87 g METAC-Lösung, 16 ml Wasser und 20 g Ludox TMA.

4.2.4. Hydrophobisierung mit Poly(diallyldimethyltrimethylammoniumchlorid)

Die Hydrohobisierung erfolgte gemäß Abschnitt 4.2.2 mit 1.62 g PDADMAC-Lösung, 7 ml Wasser und 10 g Ludox TMA.

4.2.5. Hydrophobisierung mit Octadecyltrimethoxysilan

Eine Mischung aus 20 g Ludox TMA, 8 ml Ethanol und 20 mg SDS wurde mit konzentrierter Ammoniaklösung auf pH 9.5 eingestellt. Binnen 30 min wurden 3.1 ml ODTMS zugetropft und die Mischung anschließend für 17 h gerührt. Nach Refluxieren für 2 h bei 105 °C wurden die Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Für die thermogravimetrischen Analysen wurde eine kleine Menge der Partikel in einer Wasser/Ethanol-Mischung (1:1) gewaschen, für 10 min bei 10 000 rpm zentrifugiert und im Vakuum getrocknet.

4.3. Verkapselung der Silica-Partikel in PMMA

960 mg der hydrophobisierten Silica-Partikel wurden zusammen mit 200 mg Hexadekan in der Monomerphase (MMA und ggf. 4-VP) im inversen Ultraschall dispergiert (3 min, 70 % Amplitude, Puls 30 s / Pause 10 s, 10 °C). Nach 1 h im Ultraschallbad wurden zunächst 80 mg des Initiators V59 und dann die kontinuierliche Phase bestehend aus 19.2 g Wasser und dem Tensid zugegeben. Die Mischung wurde 1 h bei 1000 rpm voremulgiert. Die Herstellung der Miniemulsion mittels Ultraschall erfolgte mit der ½"-Spitze (2 min, 90% Amplitude, 0 °C). Die anschließende Polymerisation wurde für 17 h bei 72 °C durchgeführt.^[13] Die Angaben zur Monomerphase sowie den Tensiden sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2: Ansätze der Verkapselungen in PMMA.

Hydrophobisierung	m_{MMA}/g	$m_{4\text{-VP}}/\text{g}$	Tensid	$m_{\text{Tensid}}/\text{mg}$
MPS	4.8	0	SDS	10
CTMA-Cl	4	0.8	Lutensol AT50	160
METAC	4.8	0	Lutensol AT50	160
PDADMAC	4	0.8	Lutensol AT50	160
ODTMS	4.8	0	SDS	10

4.4. Tenside in wässriger Lösung

4.4.1. Einfluss des Tensids auf die Löslichkeit von MMA in Wasser

Zur Herstellung einer gesättigten Lösung wurden 100 ml Wasser und 5 g MMA für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Mischung zur Phasentrennung in einen Scheidetrichter überführt. Nach 4 Tagen wurde die nun gesättigte Wasserphase abgelassen.

Zum Vergleich wurden Tensidlösungen aus je 100 mg SDS bzw. Lutensol AT50 in 50 ml Wasser im Scheidetrichter vorsichtig mit 3.5 g MMA überschichtet. Nach 4 Tagen wurden die wässrigen Phasen abgelassen. Auf Rühren wurde in diesem Fall verzichtet, um die Bildung von MMA-Tropfen in der Wasserphase zu vermeiden.

Die Lösungen wurden anschließend mittels HPLC auf einer Pyramid-Säule (Macherey Nagel, Deutschland) mit einer Korngröße von 5 μm untersucht. Dabei wurde ein Lösungsmittelgradient von THF in H₂O/0.1% TFA beginnend im Verhältnis 30/70 (für die SDS-Messungen) bzw. 20/80 (für die Lutensol AT50-Messungen) bis zu 100/0 in 10 min angelegt.

4.4.2. Einfluss von MMA auf die cmc

Zur Bestimmung der cmc von SDS mittels ITC wurde in der Messzelle reines Wasser vorgelegt. Die zutitrierte Lösung hatte eine SDS-Konzentration von 25 g l^{-1} . Um den Einfluss von MMA zu bestimmen, wurde zunächst eine gesättigte Wasser/MMA-Lösung analog zu Abschnitt 4.4.1 hergestellt. Diese diente im zweiten Versuch als Vorlage in der Messzelle sowie, mit 25 g l^{-1} SDS versetzt, als Lösungsmittel der zutitrierten Lösung.

4.5. Herstellung der Polyurethan/Silica-Hybridkapseln

4.5.1. Herstellung der Kapseln

In allen hergestellten Proben betrug die Gesamtmasse 10 g und der Dispersphasenanteil 15 %. Die Anteile der einzelnen Stoffe an der Dispersphase (in wt%) sind in Tabelle 3 aufgeführt. Jede Probe enthielt außerdem 0.05 wt% (1 mg) des Farbstoffs SR 101. Um die Gesamtmasse der Dispersphase von 1.5 g zu erhalten, wurde die Massendifferenz jeweils mit Wasser ausgeglichen.

Zunächst wurde die wässrige Phase bestehend aus den Silica-Partikeln, Hexandiol, SR 101 und Wasser zusammengegeben. Bei der Verwendung hydrophobisierter und somit trockener Silica-Partikel wurde zunächst für 30 min im Ultraschallbad dispergiert. Nach Zugabe der kontinuierlichen Phase bestehend aus 55 mg PGPR und 8 ml Cyclohexan wurde mittels Ultraschall ($\frac{1}{4}$ "-Spitze, 3 min, Amplitude 45%, Puls 20 s / Pause 10 s, 0°C) die Miniemulsion hergestellt.

Zur Bildung der Kapselhülle wurde anschließend unter Rühren bei 1000 rpm TEOS, TDI, ggf. OTS sowie 10 mg PGPR, gelöst in 2 ml Cyclohexan, zugegeben und die Emulsion für 17 h gerührt.

4.5.2. Freisetzungsexperimente

2 ml der in Abschnitt 4.5.1 hergestellten Dispersionen wurden in 20 ml 0.1 wt%ige Lösung von Lutensol AT50 in Wasser gegeben und für 30 min gerührt. Anschließend wurde das Gemisch mit flüssigem Stickstoff gefroren und lyophilisiert. Unterschiedliche Mengen der getrockneten Partikel wurden mit 3 ml einer Zementlösung³ mit pH 12.7 versetzt und gerührt. Nach definierten Zeiten wurden je 300 μl entnommen und für 10 min bei 4000 rpm zentrifugiert. 100 μl der überstehenden Lösung wurden anschließend fluoreszenzspektroskopisch untersucht. Zur Berechnung der Farbstoffkonzentration in der Lösung wurde die in Abbildung 4.1 gezeigte Eichkurve erstellt. Der Zusammenhang von Fluoreszenzintensität und Konzentration wird dabei beschrieben durch:

$$I = -29057 \cdot \exp\left(-\frac{c}{0.00478}\right) + 28187 \quad (4.1)$$

³Enthält $22 \text{ mmol l}^{-1} \text{ Ca}_2^+$, $450 \text{ mmol l}^{-1} \text{ K}^+$, $82 \text{ mmol l}^{-1} \text{ Na}^+$ sowie $187 \text{ mmol l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$.

Tabelle 3: Ansätze für die Herstellung der Polyurethan/Silica-Hybridkapseln.

Partikel	Hexandiol		TDI		TEOS		Probe			
	wt%	m/g	wt%	m/g	wt%	m/g				
Ludox TMA ^a	8	0.353	4.5	0.068	9	0.135	30	0.450	2.160	ASS11a
Ludox SM ^b	8	0.400	4.5	0.068	9	0.135	30	0.450	2.160	ASS04b
Ludox SM ^c	8	0.400	4.5	0.068	9	0.135	30	0.450	2.160	ASS11c
L.SM/CTMA-Cl	3	0.045	4.5	0.068	9	0.135	30	0.450	2.160	ASS08a
Ludox SM ^d	3	0.150	4.5	0.068	9	0.135	30	0.450	2.160	ASS10b
L.TMA/ODTMS	8	0.120	4.5	0.068	9	0.135	30	0.450	2.160	ASS09b
L.TMA/ODTMS	3	0.045	4.5	0.068	9	0.135	15	0.225	1.080	ASS12a
L.TMA/ODTMS	3	0.045	2.25	0.034	4.5	0.068	30	0.450	2.160	ASS12b
L.TMA/ODTMS	3	0.045	2.25	0.034	4.5	0.068	15	0.225	1.080	ASS12c
L.TMA/ODTMS	8	0.120	2.25	0.034	4.5	0.068	15	0.225	1.080	ASS12d

^a als 34%ige Dispersion in Wasser.^b als 30%ige Dispersion in Wasser.^c als 30%ige Dispersion in Wasser. Außerdem wurden noch 5 wt% (75 mg) OTS zugegeben.^d als 30%ige Dispersion in Wasser. Außerdem wurde der wässrigen Phase noch 0.2 wt% (3 mg) CTMA-Cl zugegeben und vor Herstellung der Miniemulsion für 2 h gerührt.

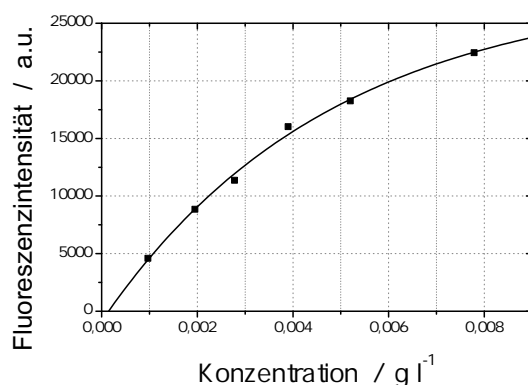


Abbildung 4.1: Eichkurve für die fluoreszenzspektroskopische Konzentrationsbestimmung von SR 101 in der Zementlösung.

4.6. Gerätedaten

4.6.1. Ultraschall

Zur Herstellung der Miniemulsionen wurde ein Branson Sonifier W450-D (Branson Ultrasonics Corporation, USA) mit $\frac{1}{2}$ "-Spitze, $\frac{1}{4}$ "-Spitze oder inversem Ultraschallbad verwendet.

4.6.2. Dynamische Lichtstreuung

Die Bestimmung der Partikelgröße erfolgte mit dem Nicomp 380 Submicron Particle Sizer (Nicomp Particle Sizing Systems, USA). Die Detektion des Streulichts erfolgte im Winkel von 90° bei Raumtemperatur. Alle Proben wurden vor der Messung auf einen Dispersphasenanteil von 1% verdünnt. Die Angabe der mittleren Partikelgröße erfolgte intensitätsgewichtet über eine Messzeit von 3 min.

Die Verdünnung der PMMA-Dispersionen erfolgte mit Wasser, die Proben wurden in einer Polystyrol-Küvette vermessen. Für die Polyurethan/Silica-Dispersionen wurde zur Verdünnung Cyclohexan verwendet, die Messungen erfolgten in einer Glasküvette.

4.6.3. Transmissionselektronenmikroskop

Die für die Messungen verwendeten Kupfergrids wurden zunächst mit Formvar-Harz beschichtet und anschließend an einem Balzers BAE250 (OC Oerlikon Balzers, Liechtenstein) für 5 s mit Kohle bedampft. Die Dispersionen wurden auf einen Dispersphasenanteil von 1% verdünnt und 5 μ l der Dispersion auf die Grids aufgebracht. Bei den PMMA-Partikeln erfolgte vor der Messung nochmals eine Kohlebedampfung, um ein Schmelzen des PMMA im Elektronenstrahl zu verhindern.

Die TEM-Messungen wurden an einem JEOL 1400 Elektronenmikroskop (JEOL Ltd., Japan) mit einer LaB₆-Kathode bei einer Beschleunigungsspannung von 120 kV vorgenommen.

4.6.4. Rasterelektronenmikroskop

Für die REM-Untersuchungen wurden die Dispersionen auf einen Dispersphasenanteil von 1% verdünnt und auf Silizium-Wafer aufgetragen. Die Messungen erfolgten an einem Zeiss 1530 Gemini LEO-Mikroskop (Carl Zeiss, Deutschland) bei unterschiedlichen Spannungen.

4.6.5. HPLC

Die HPLC-Messungen wurden auf einer Agilent 1200 HPLC (Agilent Technologies, USA) mit quaternärer Gradientenpumpe durchgeführt. Die Flussrate betrug 1 ml min^{-1} . Die Detektionswellenlänge des UV/Vis-Detektors war $\lambda_{\text{abs}} = 260 \text{ nm}$.

4.6.6. NMR

Die NMR-Spektren wurden an einem Bruker Avance 500-Spektrometer (Bruker, USA) bei einer Frequenz von 500 MHz aufgenommen.

4.6.7. Isotherme Titrationskalorimetrie

Die ITC-Messungen wurden an einem CSC 4200-Kalorimeter (Calorimetry Science Corporation, USA) bei einer Temperatur von $25 \text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. Das Volumen der Messzelle betrug 1.3 ml , es wurden insgesamt $250 \text{ } \mu\text{l}$ in 50 Schritten à $5 \text{ } \mu\text{l}$ zutitriert. Zur Gleichgewichtseinstellung wurde zwischen den Titrationsschritten jeweils 300 s gewartet.

4.6.8. Thermogravimetrie

Die thermogravimetrischen Untersuchungen (TGA) wurden an einer Mettler Toledo ThermoSTAR TGA/SDTA 851-Thermowaage (Mettler-Toledo, Schweiz) durchgeführt. Gemessen wurde unter Stickstoff-Atmosphäre im Temperaturbereich von $25 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ bei einer Heizrate von 10 K min^{-1} .

4.6.9. Fluoreszenzspektroskopie

Die Fluoreszenzmessungen wurden mit einem Tecan M1000 Microplate Reader (Tecan Group, Schweiz) durchgeführt.

5. Ergebnisse und Diskussion

5.1. Funktionalisierung von Silica-Partikeln mit MPS

Im Rahmen des DFG-Schwerpunktprojekts „Kolloidverfahrenstechnik“ sollte ein Verfahren zur Verkapselung modifizierter Silica-Nanopartikel in PMMA entwickelt werden. Dieses Verfahren sollte anschließend vom Labormaßstab auf einen größeren Maßstab im Kilogramm-Bereich unter Verwendung von Hochdruckemulgiertechniken aufskaliert werden. Im Rahmen der Dissertation von DR. CAROLINE WAGNER wurde bereits ein geeignetes Verfahren im Labormaßstab entwickelt.^[13] Die Übertragung auf Hochdruckemulgiertechniken wurde dabei von XXX aus der Arbeitsgruppe von XXX am KIT in Karlsruhe vorgenommen.

Das Reaktionsschema der Funktionalisierung von Silica-Partikeln mit MPS ist in Abbildung 2.3 dargestellt. In einer Wasser/Ethanol-Lösung kommt es bei pH 9.5 zur Hydrolyse der Trimethoxysilylgruppe des MPS. Die entstandenen Silanole können in einem weiteren Schritt zu Oligomeren kondensieren. Diese adsorbieren an die Oberfläche der Silica-Nanopartikel, mit der sie schließlich durch Kondensation kovalente Bindungen eingehen. Die Methacrylatgruppe des MPS bewirkt dann eine Hydrophobisierung der funktionalisierten Partikel und ermöglicht so das Dispergieren in hydrophoben Phasen wie MMA.

Beim Dispergieren in der MMA-Phase wurde festgestellt, dass die in verschiedenen Chargen hergestellten, mit MPS funktionalisierten Silica-Partikel teils sehr unterschiedliches Verhalten zeigten. Während manche Chargen beim Dispergieren in MMA niedrig-viskose Dispersionen ergaben, kam es bei anderen zu einem starken Viskositätsanstieg beim Dispergieren. Daraus resultierend war es in diesen Fällen nicht möglich, stabile Miniemulsionen zu erzeugen. Im Folgenden soll daher den Ursachen dieser Unterschiede auf den Grund gegangen werden. Da alle Chargen nach der in Abschnitt 4.2.1 beschriebenen Vorschrift synthetisiert wurden, wurde als eine mögliche Ursache eine unzureichende Waschung der Partikel nach der Funktionalisierung vermutet, wodurch freies MPS bzw. MPS-Oligomere die Dispergierung gestört haben könnten. Dazu wurden die in Abschnitt 5.1.1 gezeigten Waschwasseranalysen durchgeführt. Außerdem wurde mittels TGA untersucht, ob es einen Unterschied in der Menge des auf die Silica-Partikel kondensierten MPS gibt. Diese Untersuchungen sind in Abschnitt 5.1.2 aufgeführt.

5.1.1. Waschwasseranalysen

Die funktionalisierten Silica/MPS-Partikel wurden dreimal nach der Vorschrift in Abschnitt 4.2.1 in einer Wasser/Ethanol-Mischung (1:1) gewaschen. Dazu wurden die Partikel einer gut dispergierbaren Charge verwendet. Die Reaktionslösung sowie die Waschwasserproben wurden anschließend mittels HPLC untersucht. Die Elugramme dieser Messungen sind in Abbildung 5.1a dargestellt. Wie man sieht, gibt es nach 4.2 min ein vom MPS stammendes Signal, sowie ein weiteres nach 4.7 min, das vermutlich von MPS-Oligomeren stammt. Die zur jeweils injizierten Masse und somit der Konzentration proportionalen Integrale der beiden Si-

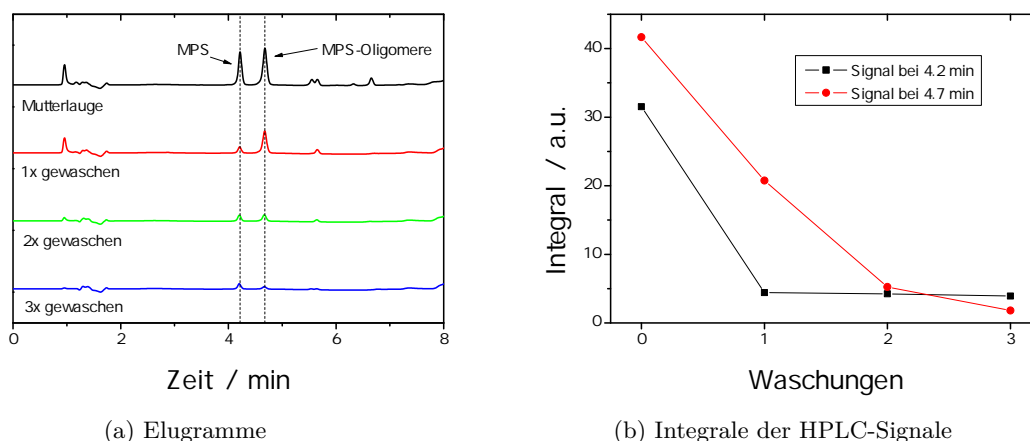


Abbildung 5.1: Waschwasseranalyse der mit MPS funktionalisierten Ludox TMA-Partikel mittels HPLC.

gnale sind in Abbildung 5.1b aufgetragen. Man sieht, dass sowohl direkt nach der Reaktion als auch nach dem ersten Waschvorgang noch Reste von MPS und seinen Oligomeren vorhanden sind. Deren Intensitäten sind aber schon nach der zweiten Waschung auf unter 5% des ursprünglichen Wertes gefallen. Zwischen dem zweiten und dritten Waschvorgang gibt es keine signifikanten Unterschiede mehr. Daraus kann man schließen, dass zwei Waschungen ausreichen und weitere Waschvorgänge keine höhere Reinheit der Partikel zur Folge haben.

Um diese Messergebnisse quantifizieren zu können, wurde außerdem eine Eichkurve mit MPS erstellt. Mit deren Hilfe kann nun aus den Integralen der HPLC-Signale die injizierte Masse berechnet werden, die dann auf die Gesamtmasse der in der Reaktionslösung bzw. im Waschwasser vorhanden MPS-Moleküle bzw. -Oligomere hochgerechnet werden kann. Diese Ergebnisse sind in Abbildung 5.2 aufgetragen.

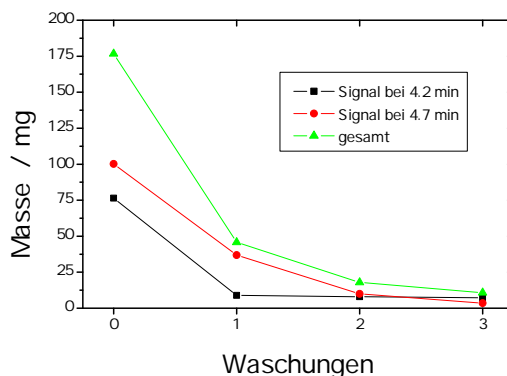


Abbildung 5.2: Integrierte Signale der HPLC-Signale. Mit Hilfe einer Eichkurve wurde die Gesamtmasse der in der jeweiligen Lösung vorhandenen MPS-Moleküle/-Oligomere berechnet.

Man sieht, dass die Gesamtmasse, selbst wenn man MPS-Moleküle und -Oligomere zusammen betrachtet, nicht einmal 0.5% der insgesamt eingesetzten MPS-Menge von 35 ml (36.6 g) entspricht. Der Umsatz von MPS liegt somit im Bereich von >99.5% und man kann von einer nahezu vollständigen Reaktion sprechen. Nach dem zweiten und dritten Waschvorgang liegt die Gesamtmasse bei 11 mg, was angesichts einer Gesamtmasse der Partikel von 146 g vernachlässigbar ist und keinen Einfluss auf die Dispergierbarkeit haben sollte. Der Einfluss der Waschvorgänge ist damit sehr gering und für das Gesamtergebnis nur von untergeordneter Bedeutung.

5.1.2. Thermogravimetrische Untersuchungen

Zur Bestimmung des Anteils organischer Verbindungen wurden die funktionalisierten Silica-Partikel mittels TGA untersucht. Um die Ergebnisse aus Abschnitt 5.1.1 zu überprüfen, wurde nach jedem Waschvorgang eine Probe entnommen. Wie in Abbildung 5.3a gezeigt, ist kein signifikanter Unterschied durch die Waschvorgänge zu erkennen. Die Ergebnisse aus Abschnitt 5.1.1 werden somit bestätigt.

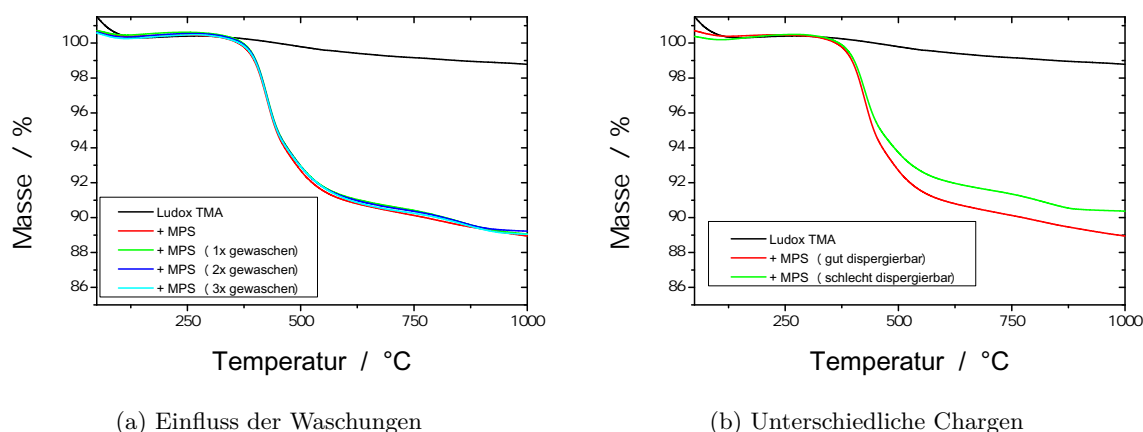


Abbildung 5.3: Thermogravimetrische Analysen der mit MPS funktionalisierten Ludox TMA-Partikel.

Außerdem wurde der Unterschied zwischen gut und schlecht dispergierbaren Chargen nach jeweils drei Waschvorgängen untersucht. Die schlecht dispergierbaren Chargen zeigen beim Dispergieren in MMA einen deutlichen Anstieg der Viskosität, während sie bei gut dispergierbaren Chargen niedrig bleibt. Dieser Vergleich wird in Abbildung 5.3b gezeigt. Dabei sieht man, dass die gut dispergierbare Charge signifikant mehr MPS beinhaltet als die schlecht dispergierbare. Diese Messungen wurden mit mehreren Chargen durchgeführt, wobei festgestellt wurde, dass Chargen mit gleichen Dispergiereigenschaften jeweils deckungsgleiche Kurven liefern. Es handelt sich somit offenbar um einen Unterschied bei der Kondensationsreaktion.

Da die Ansätze in allen Reaktionen gleich waren, muss der Unterschied in der Durchführung liegen. Die Vermutung einer nicht ausreichenden Durchmischung aufgrund der während der Funktionalisierung stark ansteigenden Viskosität der Dispersion konnte nicht bestätigt werden. Vermutlich liegen die Unterschiede zwischen den Chargen in einer nicht ausreichend präzisen Einstellung des pH-Wertes begründet. In ähnlichen Systemem von Trialkoxysilanen konnte gezeigt werden, dass schon Abweichungen im pH-Wert von 0.1 deutliche Unterschiede auf die Reaktionsgeschwindigkeit sowie die Lage des Gleichgewichts haben können.^[72] Eine derart exakte Einstellung wurde in den hier durchgeführten Funktionalisierungen noch nicht vorgenommen. Dazu wäre es zunächst außerdem notwendig, den optimalen pH-Wert zu ermitteln, da nicht sicher ist, ob dieser exakt bei 9.5 liegt.

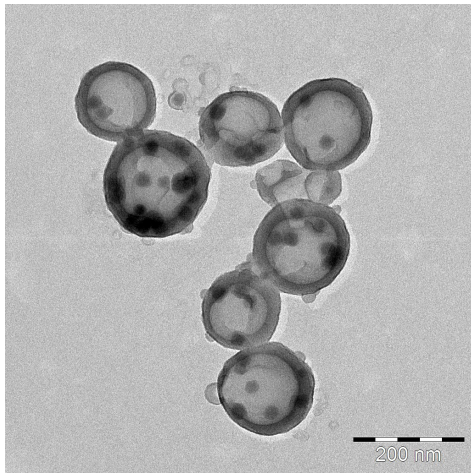
5.2. Vergleich unterschiedlicher Hydrophobisierungsreagenzien

5.2.1. Unterschiede zwischen MPS und CTMA-Cl

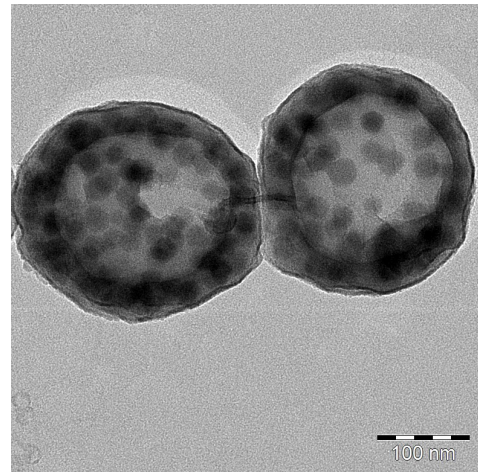
In der Dissertation von DR. CAROLINE WAGNER wurden verschiedene Funktionalisierungsreagenzien zur Hydrophobisierung der Ludox TMA-Partikel verwendet. Die hydrophobisierten Partikel wurden anschließend mittels Miniemulsionspolymerisation in PMMA verkapselt. Dazu wurden sie zusammen mit Hexadekan und dem öllöslichen Initiator V59 in MMA dispergiert. Der Anteil der Silica-Partikel an der dispersen Phase betrug, sofern nicht anders vermerkt, in allen Versuchen 10 wt%. Als kontinuierliche Phase diente Wasser mit dem Tensid SDS. Dabei stellte sich unter anderem heraus, dass die nach Abschnitt 4.2.1 hergestellten Silica/MPS-Partikel bei der Verkapselung in PMMA, wie in Abbildung 5.4 zu sehen, eine homogene Verteilung innerhalb des Polymers zeigen. Die in den TEM-Aufnahmen zu sehende kapselartige Struktur der Partikel mit dunkler Hülle ist auf die Bedampfung mit Kohle zurückzuführen, womit ein Schmelzen des PMMA im Elektronenstrahl verhindert werden soll.

Werden die Partikel nach Abschnitt 4.2.2 mit CTMA-Cl hydrophobisiert, so kommt es während der Polymerisation zu einer Phasenseparation. Die Silica-Partikel werden dann, wie in Abbildung 5.5 gezeigt, an den Rand der Polymerpartikel gedrängt und sind nicht homogen verteilt.

Um die Ursache für dieses Verhalten zu finden, muss man zunächst die unterschiedlichen Wirkungsweisen von MPS und CTMA-Cl betrachten. Wie in Abbildung 2.3 gezeigt, kondensiert das MPS kovalent auf die Oberfläche der Silica-Partikel. CTMA-Cl hingegen besitzt ein quaternäres Ammoniumsalz als Kopfgruppe, das ionisch mit der Silica-Oberfläche wechselwirkt und somit nicht fest auf ihr gebunden ist. Zudem liegt CTMA-Cl nur als einzelnes Molekül vor, während MPS schon vor dem Kontakt mit dem Silica Oligomere bildet. Durch die Adsorption mehrerer miteinander verbundener Silylgruppen auf der Silica-Oberfläche ist die Wahrscheinlichkeit der Ablösung des adsorbierten Oligomers deutlich geringer als bei monomer vorliegendem MPS. Die bessere Fixierung führt außerdem zu einer



(a) 10 wt% Silica (AS026a)



(b) 20 wt% Silica (AS002)

Abbildung 5.4: TEM-Aufnahmen der in PMMA verkapselten Silica/MPS-Partikel mit unterschiedlichem Silica-Gehalt in der dispersen Phase.

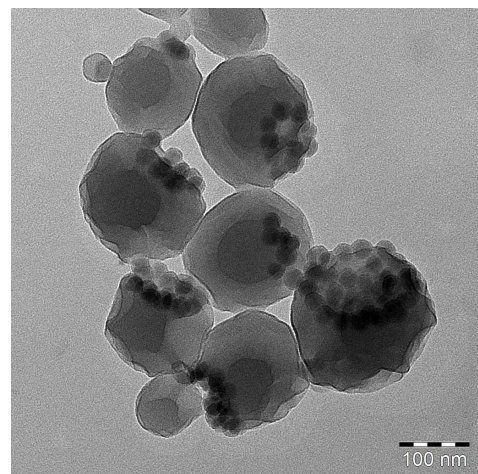
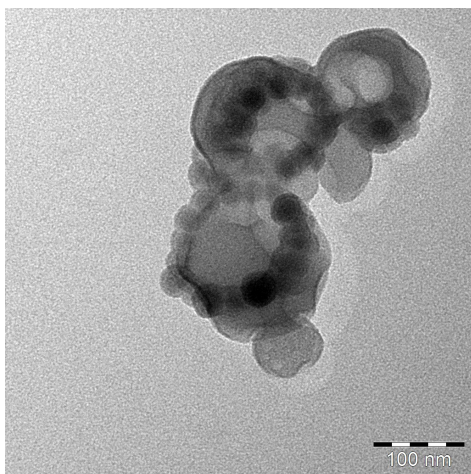


Abbildung 5.5: TEM-Aufnahmen der in PMMA verkapselten Silica/CTMA-Cl-Partikel (AS017).

schnelleren Kondensation der Silanole auf der Silica-Oberfläche. Der hier beschriebene Effekt der Koordinations-Stabilisierung ähnelt somit stark dem Chelateffekt in der Komplexchemie. Ein dritter Unterschied ist die Wechselwirkung mit der Monomerphase. Während MPS eine Methacrylatgruppe trägt, die mit dem MMA reagieren und so kovalent in das entstehende Polymer eingebaut werden kann, ist der Alkylrest des CTMA-Cl unreaktiv und bewirkt nur eine Hydrophobisierung der bedeckten Silica-Partikel.

Zur Quantifizierung der Hydrophobisierung wurden in früheren Arbeiten unserer Gruppe die Benetzungswinkel der hydrophobisierten Partikel in Wasser und MMA bestimmt (Tabelle 4). Wie man sieht, ist der Benetzungswinkel der Silica/MPS-Partikel in MMA geringfügig

Tabelle 4: Benetzungswinkel der unterschiedlich hydrophobisierten Silica-Partikel.^[13]

Partikel	in MMA	in Wasser
Silica/MPS	86.1°	89.7°
Silica/CTMA-Cl	87.4°	67.3°

kleiner als in Wasser. Die Partikel zeigen somit eine höhere Affinität zur MMA-Phase. Bei den Silica/CTMA-Cl-Partikeln ist der Benetzungswinkel in Wasser deutlich geringer als in MMA, ein Einbau in die organische Phase wäre demnach nur begrenzt möglich. Um die Affinität zwischen Partikeln und MMA zu erhöhen, wird in diesem Fall 4-VP als Comonomer zugegeben, das durch Säure/Base-Wechselwirkungen eine stärkere Bindung zu den Silica-Partikeln ausbilden soll. Der Einbau der Silica/CTMA-Cl-Partikel in das Polymer zeigt, dass dieser Ansatz erfolgreich ist.

Die Ursache der unterschiedlichen Partikelverteilung muss daher in der Mobilität der Partikel in der Monomerphase liegen. MPS bildet kovalente Bindungen sowohl zum Silica als auch zum MMA aus und führt so zu einer Fixierung der Partikel im Inneren der organischen Phase. CTMA-Cl hingegen bildet, auch in Kombination mit 4-VP, nur ionische Bindungen aus und ist somit nicht zu einer derartigen Fixierung in der Lage. Im folgenden Abschnitt soll nun untersucht werden, ob man die unterschiedlichen Resultate bei der Verkapselung auf einen einzelnen der oben genannten Effekte zurückführen kann, oder ob die homogene Verteilung auf eine Kombination der Parameter zurückzuführen ist. Dazu wurden Hydrophobisierungsreagenzien gewählt, die jeweils nur eines der zuvor genannten Merkmale aufweisen.

5.2.2. Getrennte Variation der Parameter

Um den jeweiligen Einfluss der in Abschnitt 5.2.1 genannten Parameter auf die Verkapselung der Silica-Partikel getrennt beobachten zu können, wurden die in Abbildung 5.6 gezeigten Hydrophobisierungsreagenzien verwendet. Dabei besitzt METAC eine polymerisierbare Methacrylatgruppe wie auch das MPS, allerdings besteht die Kopfgruppe aus einem quaternären Ammoniumsalz, das nur ionisch mit dem Silica wechselwirken kann. Das polykationische PDADMAC bindet ebenfalls ionisch an die Partikeloberfläche. Durch seine polymere Struk-

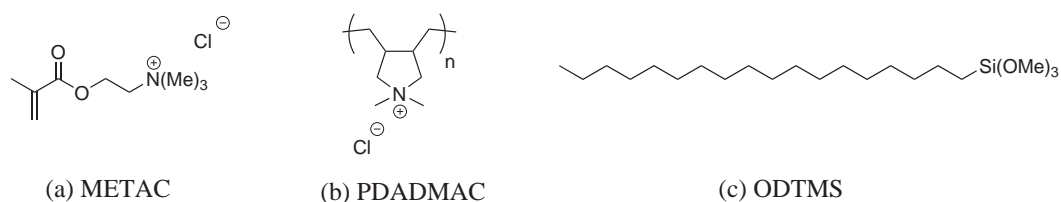


Abbildung 5.6: Strukturen der unterschiedlichen Hydrophobisierungsreagenzien.

tur geschieht dies allerdings an vielen Stellen gleichzeitig, sodass die Bindung aus statistischen Gründen stabiler sein könnte. ODTMS schließlich besitzt wie MPS eine Trimethoxysilylgruppe, die kovalent auf die Silica-Oberfläche kondensieren kann. Allerdings werden auch hier zuvor vermutlich Oligomere gebildet, weshalb der statistische Effekt ebenfalls zum Tragen kommt. Die Alkylkette ist wie beim CTMA-Cl nicht polymerisierbar und bewirkt nur eine Hydrophobisierung. Die Verkapselungen in PMMA erfolgten wie zuvor nach der Vorschrift in Abschnitt 4.3. Dabei zeigte sich, dass sich die Strukturen der Hybridpartikel deutlich voneinander unterscheiden, wie auf den TEM-Aufnahmen in Abbildung 5.7 zu sehen ist. Die

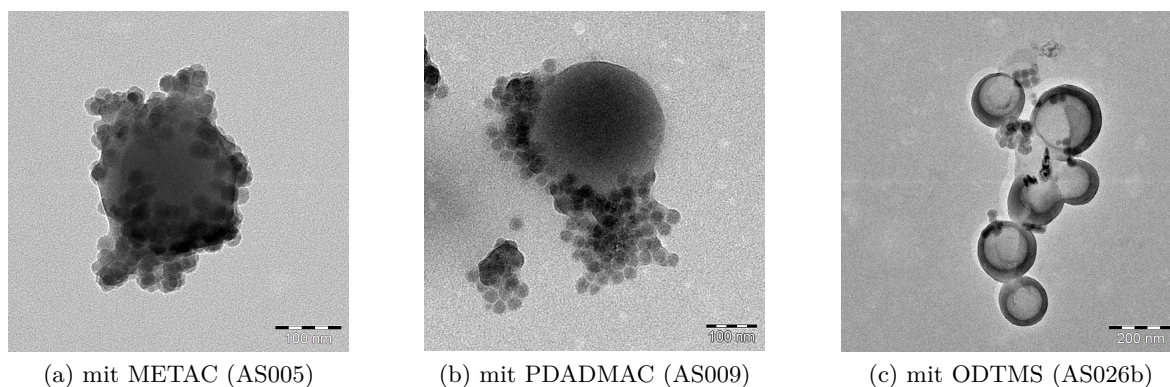


Abbildung 5.7: TEM-Aufnahmen der in PMMA verkapselten, unterschiedlich hydrophobisierten Silica-Partikel.

Silica/METAC-Partikel in Abbildung 5.7a sind nicht im Inneren des Partikels eingebaut, sondern sitzen verteilt auf der Oberfläche. Offenbar ist die Hydrophobisierung in diesem Fall nicht ausreichend, sodass der gewünschte Einbau der METAC-Gruppen ins PMMA gar nicht erst stattfinden kann. Ähnlich sieht das Bild der Silica/PDADMAC-Partikel in Abbildung 5.7b aus, wobei die Bedeckung der PMMA-Oberfläche hier deutlich geringer ist und sich die Silica-Partikel zusammenlagern. Die Hydrophobizität ist hier noch geringer als bei den METAC-funktionalisierten Partikeln. Bei der Verwendung von Silica/ODTMS-Partikeln ist der Silica-Gehalt wie in Abbildung 5.7c zu erkennen sehr gering, da sich die Silica-Partikel schon während der Synthese wieder abgesetzt haben. Offenbar reicht die Hydrophobizität der funktionalisierten Partikel nicht aus, um eine Dispergierung im MMA zu ermöglichen. Schon nach der Funktionalisierung war ein solches Verhalten zu vermuten, da es hier im

Gegensatz zu den anderen Hydrophobisierungsreaktionen nicht zu einer Erhöhung der Viskosität im wässrigen Reaktionsmedium kam. Die in Abbildung 5.8 gezeigte TGA-Analyse bestätigt, dass die Funktionalisierung nur zu einem sehr geringen Grad erfolgreich war. Eine

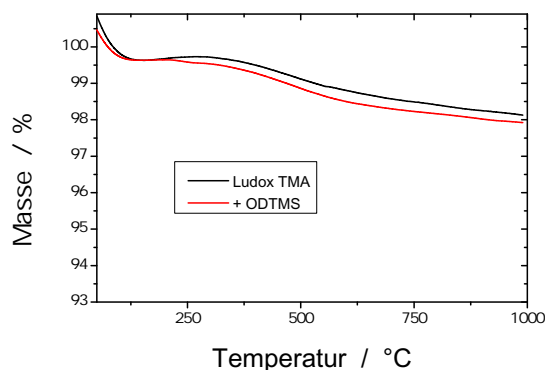


Abbildung 5.8: Thermogravimetrische Analyse der mit ODTMS funktionalisierten Ludox TMA-Partikel.

mögliche Ursache dafür ist die durch den langen Alkylrest bedingte hohe Hydrophobizität des ODTMS. Dadurch ist seine Löslichkeit in der zur Funktionalisierung verwendeten Wasser/Ethanol-Mischung trotz Zugabe von SDS zu schlecht, um eine ausreichende Reaktion mit den Silica-Partikeln zu ermöglichen.

Tabelle 5: Vergleich der unterschiedlichen Hydrophobisierungsreagenzien und der mit ihnen synthetisierten PMMA/Silica-Hybridpartikel.

Probe	Reagenz	Moleküle/nm ²	Polymer	Verteilung	Größe/nm
AS026a	MPS	4.65 ^a	PMMA	homogen	176 ± 74
AS002 ^b	MPS	4.65 ^a	PMMA	homogen	176 ± 32
AS017	CTMA-Cl	1.97 ^a	PMMA/4-VP	Phasenseparation	129 ± 52
AS005	METAC	1.99 ^a	PMMA	Partikeloberfläche	192 ± 60
AS009	PDADMAC		PMMA/4-VP	Partikeloberfläche	273 ± 99
AS026b	ODTMS	4.66 ^a	PMMA	nicht verkapselt	171 ± 27

^aBerechnet aus den Herstellerangaben zur Oberfläche der Ludox TMA-Partikel von 140 m² g⁻¹ bei vollständigem Umsatz.

^bDer Silica-Anteil an der dispersen Phase betrug hier 20 wt%.

Die großen Unterschiede im Verhalten von Silica/MPS- und Silica/CTMA-Cl-Partikeln lassen sich somit nicht an einem Parameter festmachen. Vielmehr ist es die Kombination der Eigenschaften, die die homogene Verteilung der Silica/MPS-Partikel hervorruft. Um eine Fixierung der Silica-Partikel im Polymer zu erreichen, sind kovalente Verbindungen zwischen Silica und Polymer nötig. Ein geeignetes Hydrophobisierungsreagenz muss somit, wie das MPS, zwei funktionelle Gruppen tragen, die zu beiden Phasen kovalente Bindungen ausbilden

können. CTMA-Cl hydrophobisiert nur durch ionische Effekte und ist dadurch nicht zu einer derartigen Fixierung in der Lage.

5.3. Tenside in wässriger Lösung

In diesem Abschnitt soll das Verhalten von Tensiden in wässriger Lösung insbesondere hinsichtlich der Mizellbildung untersucht werden. Besonderes Augenmerk liegt dabei auf dem Einfluss des in der wässrigen Phase der Miniemulsionen vorhandenen MMA. Dazu wurden der Einfluss von Tensiden auf die Löslichkeit von MMA in Wasser (Abschnitt 5.3.1), das Aggregationsverhalten von SDS in Abhängigkeit von seiner Konzentration (Abschnitt 5.3.2) sowie der Einfluss von MMA auf die Lage der cmc (Abschnitt 5.3.3) untersucht.

5.3.1. Einfluss von Tensiden auf die Löslichkeit von MMA

Zur Bestimmung der Löslichkeit von MMA in Wasser wurden, wie in Abschnitt 4.4.1 beschrieben, verschiedene Lösungen mit MMA gesättigt, und der MMA-Gehalt mittels HPLC bestimmt. Die zugehörigen Elugramme sind in Abbildung 5.9 dargestellt. Wie man sieht,

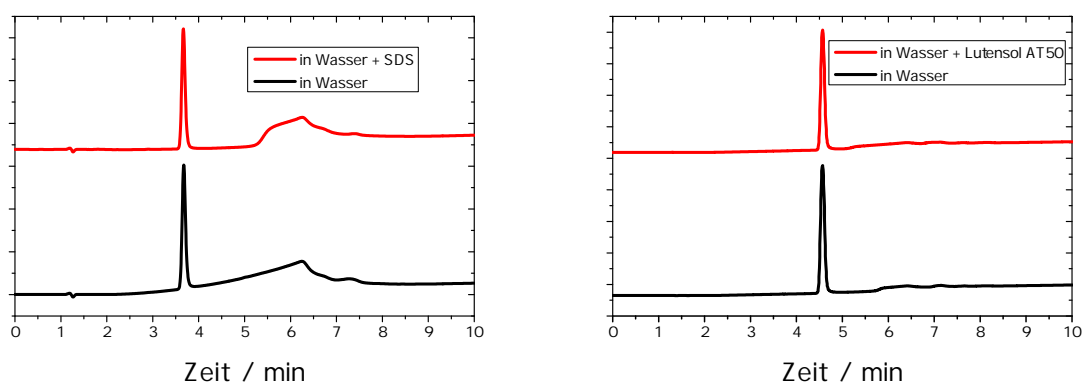


Abbildung 5.9: HPLC-Messungen zur Bestimmung der Löslichkeit von MMA in Wasser und in Tensid-Lösungen.

haben die MMA-Signale jeweils die gleiche Höhe. Betrachtet man die Integrale, so ergeben sich Abweichungen von unter 3%. Sie liegen somit im Fehlerbereich der Messmethode. Die gemessene Löslichkeit von MMA von 15 g l^{-1} entspricht dem Literaturwert für die Löslichkeit von MMA in reinem Wasser.^[73] Die Anwesenheit der Tenside SDS und Lutensol AT50 hat somit keinen Einfluss auf die Löslichkeit von MMA in Wasser.

5.3.2. Aggregationsverhalten von SDS

Um das Aggregationsverhalten von SDS in Wasser abhängig von der Konzentration zu untersuchen, wurde eine Konzentrationsreihe mittels $^1\text{H-NMR-DOSY}$ gemessen. Ziel war es, die Diffusionskoeffizienten der freien SDS-Moleküle und der Mizellen zu bestimmen. Außerdem

sollte die Frage geklärt werden, ob schon unterhalb der cmc Aggregate vorliegen, die die Stabilisierung von Miniemulsionen beeinflussen könnten. Die Messergebnisse sind in Abbildung 5.10 dargestellt. Wie man sieht, wurde für jede Konzentration nur ein Messwert erhalten. Ursache dafür sind die in Abschnitt 2.2.4 beschriebenen Austauschprozesse zwischen den

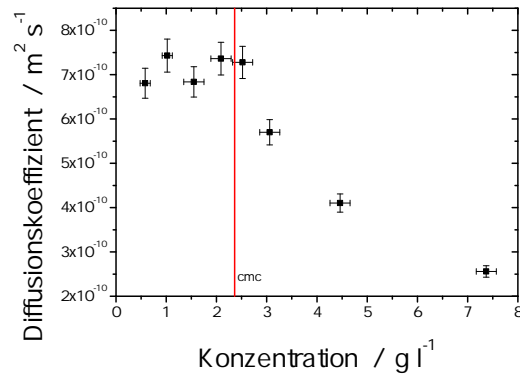


Abbildung 5.10: Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von SDS in Wasser.

Mizellen. Diese laufen im Mikrosekundenbereich ab und sind somit durch NMR-Messungen nicht zeitlich auflösbar. Stattdessen erhält man den mittleren Diffusionskoeffizienten aller SDS-Moleküle im Probenvolumen. Dieser ist unterhalb der cmc konstant und fällt darüber asymptotisch ab.

Die Messung liefert somit keinen Hinweis darauf, dass schon bei Konzentrationen unterhalb der cmc Aggregate vorliegen. Der mittlere Diffusionskoeffizient unterhalb der cmc beträgt $D_s = 7,1 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ und stimmt somit gut mit Literaturwerten überein.^[74,75] Aufgrund der Mittelung wären allerdings auch relativ hohe Konzentrationen der eventuell vorhandenen Aggregate nötig, um den mittleren Diffusionskoeffizienten signifikant zu beeinflussen. Oberhalb der cmc bleibt die Konzentration freier SDS-Moleküle konstant, während die Konzentration der Mizellen zunimmt. Mit steigender Konzentration verschiebt sich das Verhältnis zwischen frei vorliegenden und in Mizellen gebundenen SDS-Molekülen immer mehr zugunsten der Mizellen. Da diese einen niedrigeren Diffusionskoeffizienten haben als die freien Moleküle, fällt auch der gemessene Mittelwert mit steigender Konzentration ab, bis er sich schließlich asymptotisch dem Diffusionskoeffizienten der Mizellen annähert.

Eine vergleichbare Messung zur Untersuchung des Verhaltens von Lutensol AT50 ist leider nicht möglich, da die cmc mit $2 \cdot 10^{-3} \text{ mmol l}^{-1}$ um mehrere Größenordnungen niedriger ist als die von SDS. Somit ist keine ausreichende Signalstärke zu erhalten.

5.3.3. Einfluss von MMA auf die cmc

In diesem Abschnitt wird ein möglicher Einfluss von im Wasser gelösten MMA auf die Lage der cmc untersucht. Als Standardverfahren dienen dazu meist tensiometrische Verfahren wie z.B. das DU NOÛY-Ringtensiometer. In diesem Fall ist die Anwendung dieser Methode jedoch

aufgrund der langen Messzeit von mehreren Stunden nicht möglich. Durch Verdampfung wäre die Konzentration des MMA nicht konstant und würde so das Ergebnis verfälschen. Daher wurde, wie in Abschnitt 4.4.2 beschrieben, die cmc von SDS in Wasser und in mit MMA gesättigtem Wasser mittels ITC bestimmt. Hier liegt eine geschlossene Messzelle vor, aus der kein MMA verdampfen kann. Die Titrationskurven sind in Abbildung 5.11a dargestellt, Abbildung 5.11b zeigt die detektierten Enthalpien.

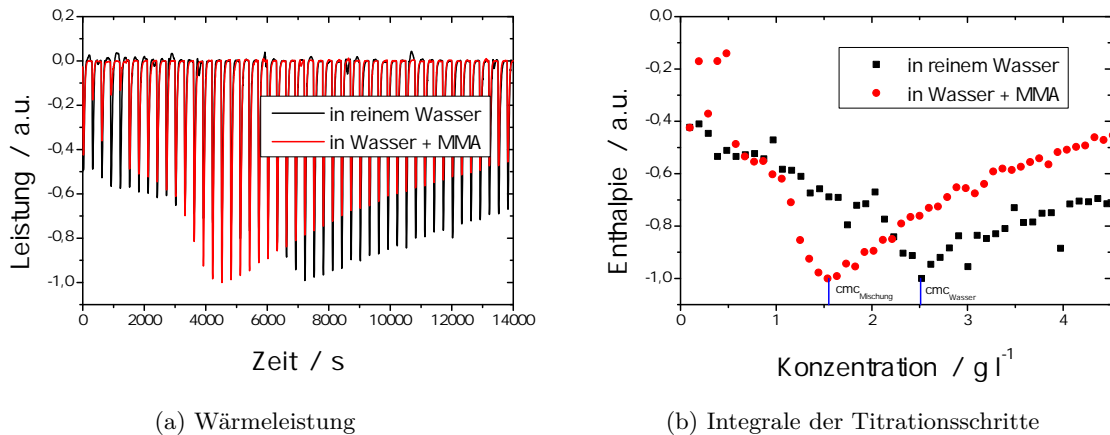


Abbildung 5.11: Bestimmung der cmc von SDS mittels ITC in reinem Wasser und in mit MMA gesättigtem Wasser.

Die schwarzen Kurven zeigen die Werte in reinem Wasser. Die dabei gemessene cmc liegt bei $\text{cmc}_{\text{Wasser}} = (2.50 \pm 0.17) \text{ g l}^{-1}$ und ist somit in Übereinstimmung mit dem Literaturwert von $\text{cmc}_{\text{Wasser, Lit.}} = 2.36 \text{ g l}^{-1}$.^[26] In mit MMA gesättigtem Wasser erhält man einen Wert von $\text{cmc}_{\text{Mischung}} = (1.52 \pm 0.17) \text{ g l}^{-1}$. Dies entspricht einer Abnahme um 35 %.

Durch die polare Methacrylsäuregruppe hat MMA die Möglichkeit, über Wasserstoffbrückenbindungen an die polaren Kopfgruppen der SDS-Moleküle zu koordinieren. Dadurch wird deren Abstoßung verringert und sie lagern sich schon bei geringeren Konzentrationen zu Mizellen zusammen. Somit kann MMA nach der in Abschnitt 2.2.5 beschriebenen Einteilung den organischen Stoffen der Kategorie 1 zugeordnet werden.

Bei der Miniemulsionspolymerisation werden Tensidkonzentrationen unterhalb der cmc verwendet, sodass keine Mizellen vorliegen und keine Diffusion stattfindet.^[18] Liegt die Tensidkonzentration über der cmc, so handelt es sich um eine Emulsions- oder Mikroemulsionspolymerisation. Der hier beschriebene Effekt bewirkt also, dass eine als Miniemulsion geplante Reaktion durch die Verschiebung der cmc nach einem anderen Mechanismus ablaufen kann. Durch die so deutlich veränderten physikalischen Gegebenheiten kann es zu Änderungen hinsichtlich der Partikelgröße und Polydispersität kommen. Nicht zuletzt beeinflussen die Tensidkonzentration und die Lage der cmc das Verhalten der Emulsionstropfen hinsichtlich des Tropfenaufbruchs. Ein Zusammenhang zwischen der hier gezeigten Verschiebung der cmc und des beobachteten Effekts der Zweitnukleation^[15] ist somit wahrscheinlich.

5.3.4. Diskussion

In den hier durchgeführten Experimenten konnten einige Erkenntnisse über das Verhalten von Tensiden insbesondere im hier verwendeten System zur MMA-Polymerisation erhalten werden. So zeigt sich, dass weder SDS noch Lutensol AT50 einen Einfluss auf die Löslichkeit von MMA in Wasser haben. Durch $^1\text{H-NMR-DOSY}$ -Messungen konnte außerdem festgestellt werden, dass SDS unterhalb der cmc keine detektierbaren Aggregate bildet. Stattdessen liegen ausschließlich freie Moleküle vor, deren gemessener Diffusionskoeffizient mit Literaturwerten übereinstimmt. Die Mizellbildung und der steigende Anteil der Mizellen mit zunehmender Konzentration ist anhand des Abfalls des Diffusionskoeffizienten zu beobachten. Um Vergleiche zum Verhalten von Lutensol AT50 ziehen zu können, sind andere Messmethoden nötig. Messungen in D_2O könnten trotz der niedrigen Konzentrationen die Bestimmung von Diffusionskoeffizienten ermöglichen, allerdings wäre dazu eine vorherige Bestimmung der cmc von Lutensol AT50 in D_2O nötig.

Die ITC-Messungen zeigen, dass in der Lösung vorhandenes MMA einen großen Einfluss auf die cmc hat und diese um 35 % senkt. Diese enorme Absenkung muss zukünftig in Ansatzplanungen und Berechnungen einbezogen werden. Durch die Einordnung von MMA mit Hilfe der in Abschnitt 2.2.5 aufgeführten Klassifizierung konnte zudem eine Erklärung für dieses Verhalten gefunden werden.

Die Messungen zeigen somit, dass es in der wässrigen Phase zu vielseitigen, sich teilweise gegenseitig beeinflussenden Wechselwirkungen kommt. Um endgültige Schlüsse über die Unterschiede zwischen SDS und Lutensol AT50 ziehen zu können, müssten diese Messungen jedoch weiter optimiert und vor allem an die geringen Lutensol AT50-Konzentrationen angepasst werden.

5.4. Synthese Pickering-artiger Polyurethan/Silica-Hybridkapseln

5.4.1. Allgemeine Beobachtungen

Ziel der hier durchgeführten Versuche ist die Verkapselung in Wasser gelöster Stoffe in Polyurethan/Silica-Hybridkapseln mittels inverser (Wasser-in-Öl) Miniemulsion. Das verkapselte Material soll dann im Basischen in einem definierten Zeitraum binnen weniger Stunden freigesetzt werden. Das System aus Polyurethan und Silica bietet sich dafür an, da es mechanisch ausreichend belastbar ist und stabile Kapselmorphologien bildet. Bei einem ausreichend hohen pH-Wert löst sich das Silica langsam auf. Die steigende Porosität der Kapselhülle kann dann genutzt werden, um die Freisetzung des verkapselten Materials durch Diffusion zu steuern. Aus diesem Grund werden in den folgenden Experimenten PICKERING-artige Kapselmorphologien verwendet, bei denen kommerziell erhältliche Silica-Nanopartikel Bestandteil der Kapselhülle sind. Die Herstellung dieser Kapseln ist in Abbildung 2.4 schematisch dargestellt. Durch sie sollen Stabilität, Porosität und Löslichkeit der Kapselhülle variiert werden, um die gewünschte Freisetzungskinetik zu erhalten.

Als Modellsystem dient der Farbstoff SR 101, dessen Freisetzung fluoreszenzspektroskopisch gut beobachtet werden kann. Als Medium für die Freisetzung wird eine dem Zement nachempfundene Lösung verschiedener Salze mit einem pH-Wert von 12.7 verwendet. Die genaue Zusammensetzung der Lösung ist in Fußnote 3 auf Seite 23 beschrieben. Die Synthesen der Kapseln erfolgten nach Abschnitt 4.5.1. Dabei wurde der Polyurethan-Anteil aus 1,6-Hexandiol und TDI synthetisiert, für das Silica diente TEOS als Ausgangsmaterial. Außerdem wurden Silica-Nanopartikel in der wässrigen Phase dispergiert, um bei der Bildung der Kapselhülle in diese eingebaut zu werden. Die Ergebnisse der verschiedenen Kapselsynthesen sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

Die ersten Versuche mit nicht modifizierten Ludox TMA-Partikeln weisen dabei die erwartete Kapselmorphologie auf. Während man nach der TEM-Aufnahme (Abbildung 5.12a) intakte Kapseln erwartet, so zeigen die REM-Messungen (Abbildung 5.12b), dass ein erheblicher Anteil der Kapseln kollabiert ist. Die Ludox TMA-Partikel sitzen außerdem nicht wie

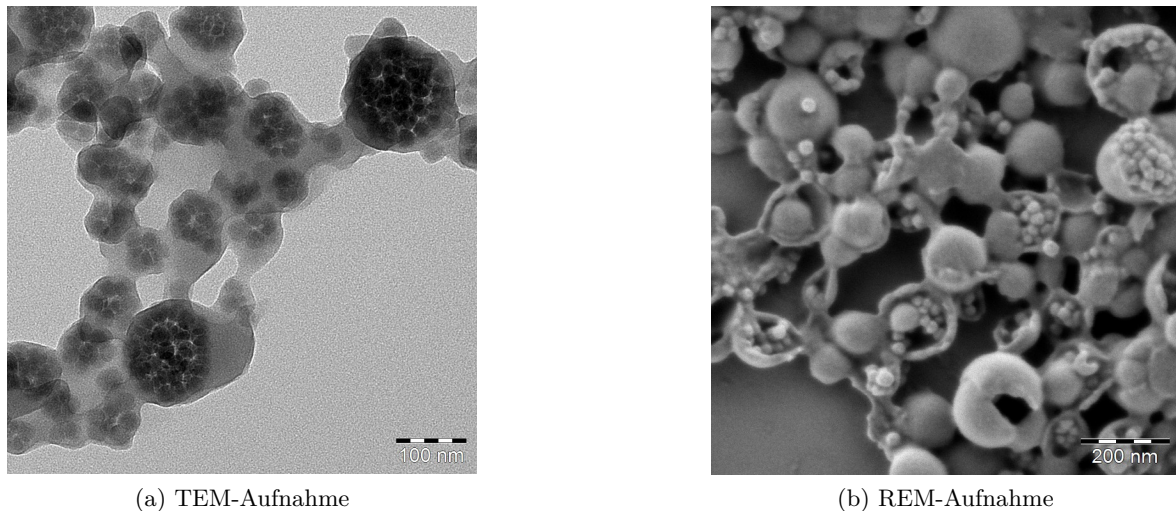
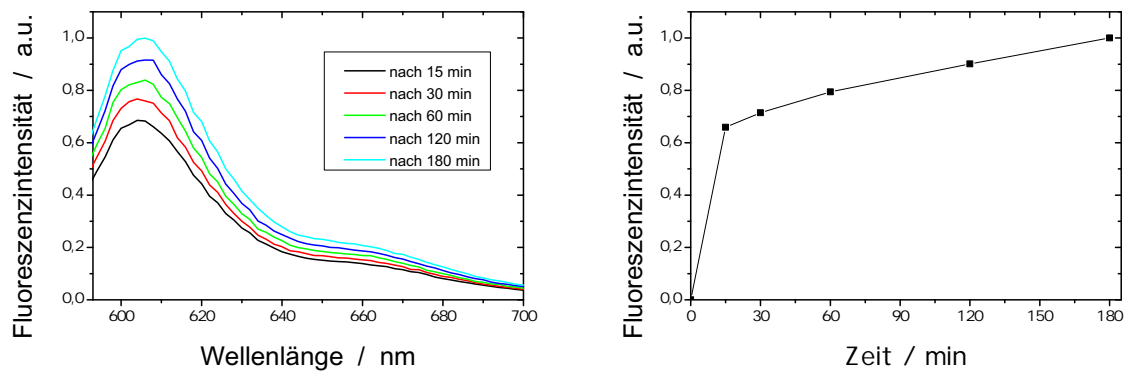


Abbildung 5.12: Elektronenmikroskopische Aufnahmen der PU/Silica-Hybridkapseln mit Ludox TMA-Partikeln (ASS11a).

gewünscht auf der Oberfläche, sondern sind homogen im Inneren der Kapseln verteilt. Die nicht modifizierten Partikel sind damit zu hydrophil und zeigen keine Tendenz, sich an der Wasser/Cyclohexan-Grenzfläche anzulagern.

Um die Freisetzung des verkapselten Farbstoffs zu untersuchen, wurde die Dispersion in einer wässrigen Lösung von Lutensol AT50 emulgiert und lyophilisiert. Dadurch wurden die Kapseln hydrophilisiert, um eine Dispergierung in der Zementlösung zu ermöglichen. Zur Messung der Freisetzung wurden nach definierten Zeiträumen Proben entnommen, zentrifugiert und die überstehende Lösung fluoreszenzspektroskopisch untersucht. Die in Abbildung 5.13 dargestellten Fluoreszenzspektren zeigen, dass der überwiegende Teil des Farbstoffs schon innerhalb der ersten 15 min freigesetzt wird. Durch die Erstellung einer Eichkurve (Abbil-



(a) Fluoreszenzemissionsspektren

(b) Maximale Fluoreszenzintensität bei $\lambda_{em} = 610$ nm

Abbildung 5.13: Fluoreszenzintensität des freigesetzten Farbstoffs SR101 in der Zementlösung bei $\lambda_{ex} = 585$ nm (ASS11a).

dung 4.1) kann aus der gemessenen Intensität die Menge an freigesetztem Farbstoff berechnet werden. In diesem Fall beträgt die freigesetzte Menge ca. 15 % des theoretisch erwarteten Wertes bei kompletter Freisetzung. Trotz der schnellen Freisetzung zu Beginn bleibt somit der überwiegende Teil des Farbstoffs in den Kapseln gebunden.

5.4.2. Optimierung der Freisetzungsexperimente

Um die Versuchsergebnisse bewerten zu können, war es zunächst nötig, die Freisetzungsexperimente zu optimieren. Hierbei war wichtig, die Kapseln in der für die Freisetzung verwendeten, wässrigen Zementlösung dispergierbar zu machen, sie aber während der Trocknung nicht zu zerstören. Das in der inversen Miniemulsion als Tensid verwendete PGPR ist dazu nicht geeignet, da die so stabilisierten Kapseln zu hydrophob sind und sich in wässriger Lösung nicht dispergieren lassen. Wurden die Partikel beispielsweise an der Luft getrocknet, im Vakuum vom Cyclohexan befreit oder in reinem Wasser statt in der Lutensol AT50-Lösung lyophilisiert, so konnte man später keine signifikante Freisetzung beobachten. Die Kapseln konnten nicht in der Zementlösung dispergiert werden, sondern schwammen auf der Oberfläche, wodurch keine ausreichende Wechselwirkung zustande kam.

Um die Benetzbarkeit der Kapseln in wässrigen Lösungen zu erhöhen, wurde die Miniemulsion in einer Lösung des wasserlöslichen Tensids Lutensol AT50 emulgiert und anschließend lyophilisiert. Neben der Hydrophilisierung der Kapseln hat dabei wohl auch die durch das Lyophilisieren erhaltene große Oberfläche der nun fein verteilten Kapseln einen wichtigen Einfluss auf die Geschwindigkeit beim Dispergieren in der Zementlösung.

5.4.3. Verwendung kleinerer Silica-Partikel

Um stabilere Kapseln zu synthetisieren, wurden kleinere Silica-Partikel (Ludox SM) verwendet. Im Gegensatz zu Ludox TMA mit einem Partikeldurchmesser von 22 nm haben diese nur einen Durchmesser von 7 nm. Die dadurch größere Oberfläche soll zu einer höheren Reaktivität und somit zu einem verstärkten Einbau der Silica-Partikel in die entstehende Kapselhülle führen. Wie Abbildung 5.14 zeigt, ist dies allerdings nicht der Fall, stattdessen liegt auch hier eine homogene Verteilung der Partikel im Inneren der Kapseln vor. Bei der Durchfüh-

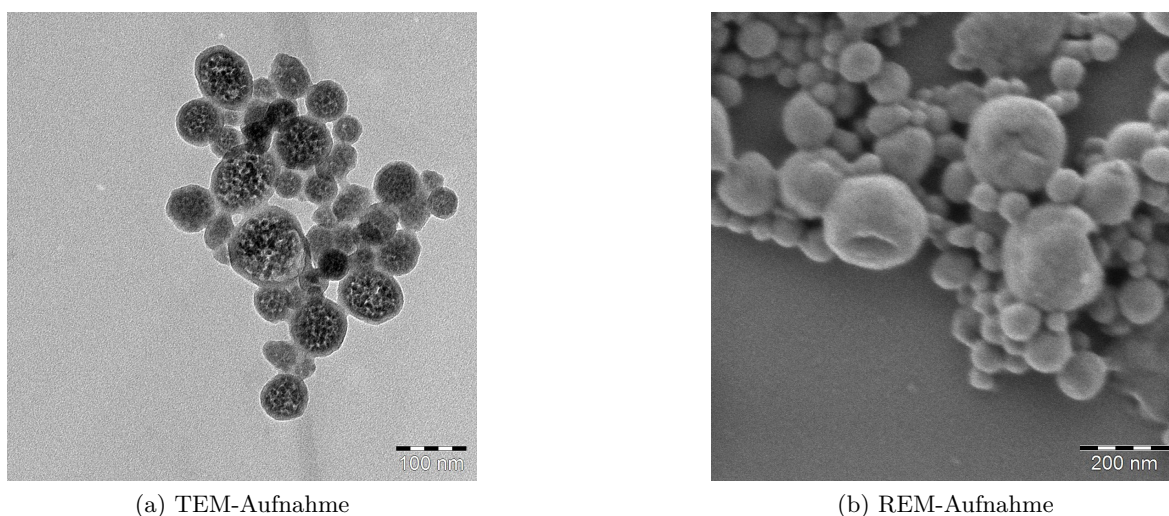
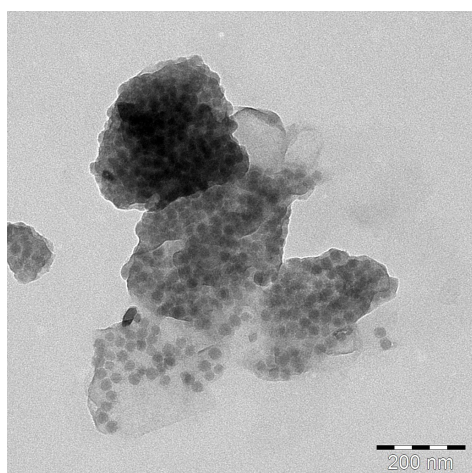


Abbildung 5.14: Elektronenmikroskopische Aufnahmen der PU/Silica-Hybridkapseln mit Ludox SM-Silicapartikeln (ASS04b).

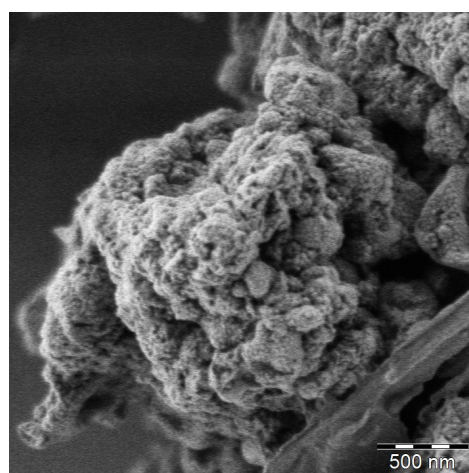
rung der Freisetzungs-Experimente konnte keine signifikante Freisetzung detektiert werden. Der Farbstoff ist somit fest in den intakten Kapseln gebunden oder aber an die bei Ludox SM-Partikeln deutlich größere Oberfläche adsorbiert und geht daher nicht in Lösung.

5.4.4. In-situ-Hydrophobisierung mit Octadecyltrichlorsilan

Um einen bevorzugten Einbau der Silica-Partikel in die Kapselhülle zu erreichen, ist es offenbar nötig, diese zu hydrophobisieren. Die Herausforderung dabei ist, dass die hydrophoben Partikel trotzdem in der wässrigen Phase dispergiert werden müssen. Ein Ansatz, um dies zu erreichen, ist die *in situ*-Hydrophobisierung der Partikel. Dazu wurde bei Zugabe der organischen Phase gemeinsam mit TDI und TEOS das Hydrophobisierungsreagenz Octadecyltrichlorsilan (OTS) zugegeben. Dieses sollte auf die am Rande der Tropfen vorhandenen Silica-Partikel kondensieren und sie so während der Bildung der Kapselhülle hydrophobisieren, um ein Diffundieren ins Tropfeninnere zu unterbinden. Wie in Abbildung 5.15 zu sehen, wurden in diesem Fall allerdings keine Kapseln erhalten. Schon während der Zugabe war mit bloßem Auge zu erkennen, dass es zur Phasenseparation kommt. Die Reaktion des Trichlorsilans ist offenbar zu heftig und führt so zu einer Destabilisierung der Miniemulsion.



(a) TEM-Aufnahme

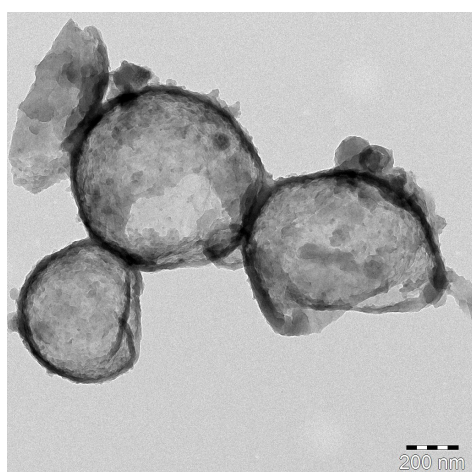


(b) REM-Aufnahme

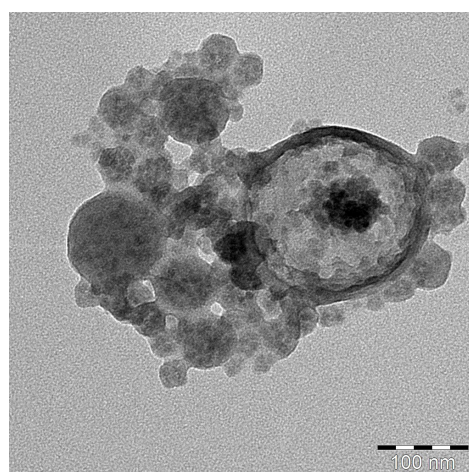
Abbildung 5.15: Elektronenmikroskopische Aufnahmen der PU/Silica-Hybridkapseln mit OTS (ASS11c).

5.4.5. Hydrophobisierung der Partikel mit CTMA-Cl

Die Verwendung von CTMA-Cl ermöglicht einen ähnlichen Hydrophobisierungseffekt wie OTS, allerdings kommt es hier nicht zur Kondensation. Dadurch sollte die Miniemulsion ausreichend stabil bleiben. Die nach Abschnitt 4.2.2 hydrophobisierten Ludox SM-Partikel wurden gemäß Abschnitt 4.5.1 in die Kapseln eingebaut. Wie in Abbildung 5.16a zu sehen, enthalten die Kapseln nur geringe Anteile an Silica-Partikeln.



(a) vorherige Hydrophobisierung (ASS08a)



(b) getrennte Zugabe (ASS10b)

Abbildung 5.16: TEM-Aufnahmen der PU/Silica-Hybridkapseln mit CTMA-Cl.

Eine mögliche Ursache für den nicht erfolgten Einbau ist das Problem der Redispergierung. Die zuvor hydrophobisierten und getrockneten Partikel lassen sich nur schwer in der wässrigen Phase dispergieren. Um dieses Problem zu umgehen, wurde die Hydrophobisierung *in situ* durchgeführt, allerdings schon vor Zugabe der organischen Phase. Dadurch sollte eine ähnliche Hydrophobizität wie bei der getrennten Hydrophobisierung erreicht werden können, das Problem der Redispergierung trockener Partikel wird aber umgangen. Wie Abbildung 5.16b zeigt, sind die Partikel nun wieder gleichmäßig in den Kapseln verteilt. Die Hydrophobizität ist demnach wiederum nicht ausreichend zur Herstellung PICKERING-artiger Kapseln.

Die Freisetzungsexperimente mit diesen Kapseln zeigten deutliche Unterschiede. Während die Freisetzung der Kapseln mit zuvor funktionalisierten Silica-Partikeln bei rund 5 % des erwarteten Wertes lag, zeigten die Kapseln mit *in situ*-funktionalisierten Partikeln keine signifikante Freisetzung.

5.4.6. Hydrophobisierung der Partikel mit Octadecyltrimethoxysilan

ODTMS als kovalent gebundenes Analogon zu CTMA-Cl kam bereits in Abschnitt 5.2.2 zum Einsatz. Während allerdings die so erreichte Hydrophobisierung für eine Verkapselung in PMMA zu gering war, wird hier nur eine leichte Erhöhung der Hydrophobizität benötigt. Dazu sind die mit ODTMS funktionalisierten Ludox TMA-Partikel gut geeignet, da die Funktionalisierung hier, wie schon in Abbildung 5.8 gezeigt, nur in geringem Umfang erfolgte. Die mit ODTMS-funktionalisierten Ludox TMA-Partikeln hergestellten Kapseln sind in Abbildung 5.17 dargestellt. In der Tat ist hier ein verstärkter Einbau der Silica-Partikel in die

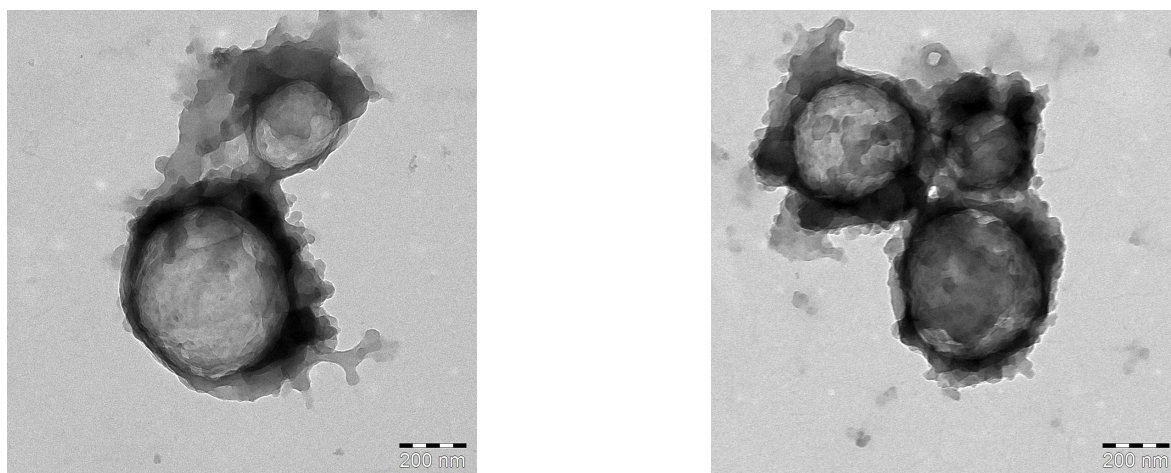


Abbildung 5.17: TEM-Aufnahmen der PU/Silica-Hybridkapseln der mit ODTMS funktionalisierten Silicapartikeln (ASS09b).

Kapselhülle zu beobachten. Auch die Dispergierung der trockenen, zuvor funktionalisierten Partikel in der wässrigen Phase sowie die anschließende Herstellung der inversen Miniemulsion waren problemlos möglich.

Die Freisetzungs-Messungen sind in diesem Fall schwieriger, da sich die Kapseln bei Zentrifugation nicht aus der Zementlösung absetzen, sondern stattdessen auf der Lösung schwimmen. Daher musste die Abtrennung hier durch Filtration erfolgen. Eine signifikante Freisetzung konnte allerdings auch hier nicht gemessen werden. Eine mögliche Ursache ist die auch auf den TEM-Aufnahmen zu erkennende sehr dicke Kapselhülle, wodurch die Freisetzung sehr viel Zeit in Anspruch nehmen könnte. Um dies zu untersuchen, wurden im Folgenden die Anteile von Polyurethan und Silica gesenkt, um dünnere Kapselhüllen zu erhalten.

5.4.7. Variation der Wandstärke

Als erste Variation der Zusammensetzung der Kapselhülle wurde der TEOS-Anteil von 30 wt% auf 15 wt% halbiert (ASS12a). Die Hülle wurde insgesamt dünner mit einem höheren Anteil an Polyurethan. Wie in Abbildung 5.18 gezeigt, wurden Kapseln mit homogenerer Hülle erhalten. Der REM-Aufnahme in Abbildung 5.18b ist zu entnehmen, dass die Silica-Partikel

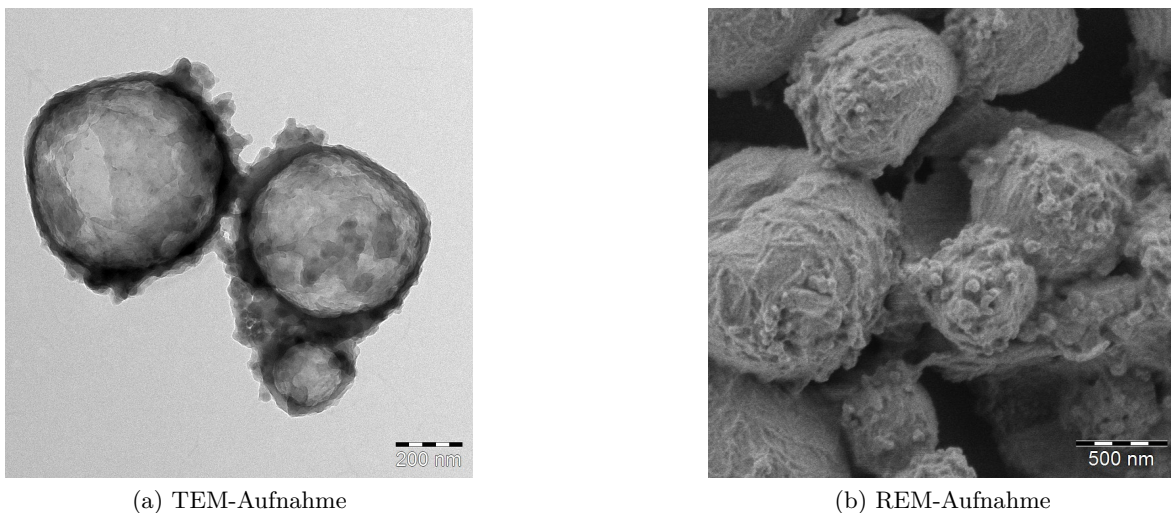
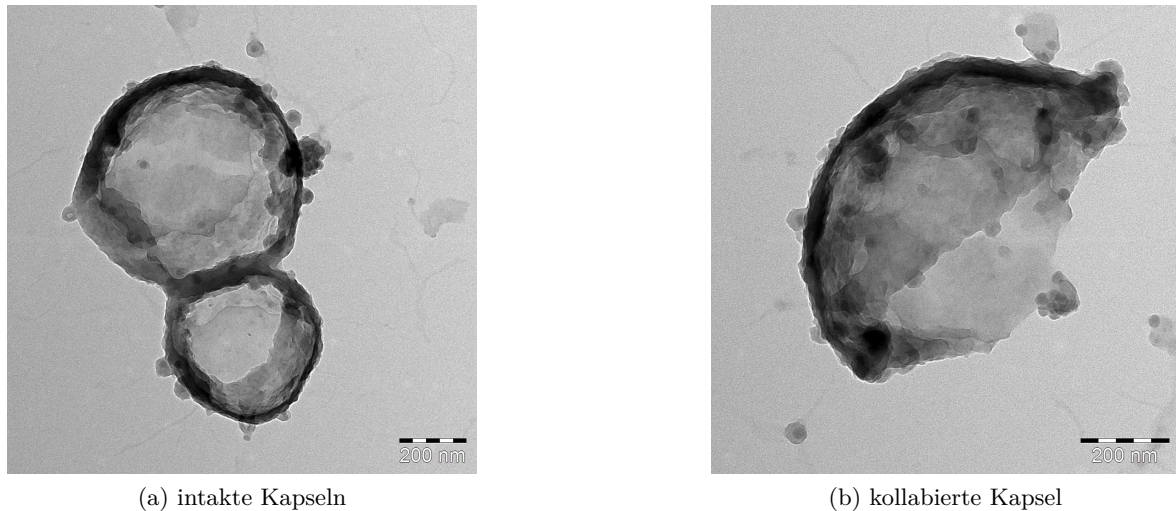


Abbildung 5.18: Elektronenmikroskopische Aufnahmen der PU/Silica-Hybridkapseln mit ODTMS-funktionalisierten Silica-Partikeln und reduziertem Silica-Anteil in der Hülle (ASS12a).

nur vereinzelt auf der Kapseloberfläche sitzen und sich häufig zu kleineren Agglomeraten zwischen mehreren Kapseln zusammenlagern. Der Einbau in die Hülle ist damit geringfügig schlechter als bei der ursprünglichen Zusammensetzung. Die Freisetzung ist auch in diesem Fall nicht signifikant.

Analog dazu wurde anstatt des Silica-Anteils der Polyurethan-Anteil halbiert. Der Anteil von Hexandiol wurde von 4.5 wt% auf 2.25 wt% und der TDI-Anteil von 9 wt% auf 4.5 wt% gesenkt (ASS12b). Die Kapseln hatten in ihren dünneren Hüllen einen erhöhten Anteil an Silica. Dabei zeigt sich, dass die in Abbildung 5.19 dargestellten Kapseln zwar größtenteils intakt sind, allerdings ist auch ein deutlicher Anteil an kollabierten Kapseln wie in Abbildung 5.19b

zu beobachten. Freisetzungs-Experimente zeigen in diesem Fall eine Farbstoffmenge von ca. 4 % des Theoriewertes.



(a) intakte Kapseln

(b) kollabierte Kapsel

Abbildung 5.19: TEM-Aufnahmen der PU/Silica-Hybridkapseln der mit ODTMS funktionalisierten Silica-Partikeln und reduziertem Polyurethan-Anteil in der Hülle (ASS12b).

Außerdem wurden noch Kapseln mit halber Hüllenstärke, aber dem in Abschnitt 5.4.6 verwendeten Polyurethan/Silica-Verhältnis mit 2.25 wt% Hexandiol, 4.5 wt% TDI und 15 wt% TEOS hergestellt (ASS12c). In Abbildung 5.20a ist zu sehen, dass der Großteil der Kapseln kollabiert ist und nur vereinzelt intakte Kapseln zu finden sind. Eine Erhöhung des Anteils an Silica-Partikeln von 3 wt% auf 8 wt% (ASS12d) führt, wie in Abbildung 5.20b zu sehen, dazu, dass die Partikel nicht mehr verkapselt werden sondern sich außerhalb der Kapseln als Agglomerate anlagern. In diesen Fällen zeigen Freisetzungsexperimente deutliche Steigerungen gegenüber den zuvor untersuchten Partikeln mit 11 % bzw. 13 % des Theoriewertes.

5.4.8. Diskussion

Es konnte gezeigt werden, dass der gezielte Einbau funktionalisierter Silica-Partikel in die Hülle von Polyurethan/Silica-Hybridkapseln durch die Hydrophobisierung mit ODTMS möglich ist. Dadurch wird die gewünschte, PICKERING-artige Struktur der Nanokapseln erhalten. Die Kapseln besitzen außerdem eine ausreichende Stabilität, um getrocknet und anschließend in wässriger Lösung redispersiert zu werden, was für die gewünschte Anwendung in Zementmischungen zwingend erforderlich ist. Die Kapseldurchmesser liegen im Bereich unter 500 nm. Sie liegen somit im in der Literatur gezeigten Größenbereich für vergleichbare Synthesen von reinen Polyurethan-Kapseln.^[57]

Noch optimierungsbedürftig ist hingegen die Freisetzung der verkapselten Stoffe. Die hier gezeigten Ergebnisse der verschiedenen Freisetzungsexperimente lassen vermuten, dass die

Tabelle 6: Vergleich der unterschiedlichen Polyurethan/Silica-Hybridkapseln.

Probe	Partikel	TEOS			TDI			Hexandiol	Struktur	Freisetzung %
		nm	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%			
ASS11a	Ludox TMA	22	8	30	9	4.5		SiO ₂ im Inneren, kollabierte Kapseln	15	
ASS04b	Ludox SM	7	8	30	9	4.5		SiO ₂ im Inneren, intakte Kapseln	<1%	
ASS11c	L.SM/OTS	7	3	30	9	4.5		keine Kapselmorphologie		
ASS08a	L.SM/CTMA-Cl ^e	7	3	30	9	4.5		kaum SiO ₂ in Kapseln	5	
ASS10b	L.SM/CTMA-Cl ^b	7	8	30	9	4.5		SiO ₂ homogen im Kapselinneren	<1%	
ASS09b	L.TMA/ODTMS	22	8	30	9	4.5		SiO ₂ verstärkt in Kapselhülle	<1%	
ASS12a	L.TMA/ODTMS	22	3	15	9	4.5		wie ASS09b, Hülle glatter und dünner	<1%	
ASS12b	L.TMA/ODTMS	22	3	30	4.5	2.25		wie ASS12a, auch kollabierte Kapseln	4%	
ASS12c	L.TMA/ODTMS	22	3	15	4.5	2.25		wie ASS12a, nur kollabierte Kapseln	11%	
ASS12d	L.TMA/ODTMS	22	8	15	4.5	2.25		SiO ₂ hauptsächlich außerhalb	13%	

^avorherige Hydrophobisierung.^bin situ-Hydrophobisierung.

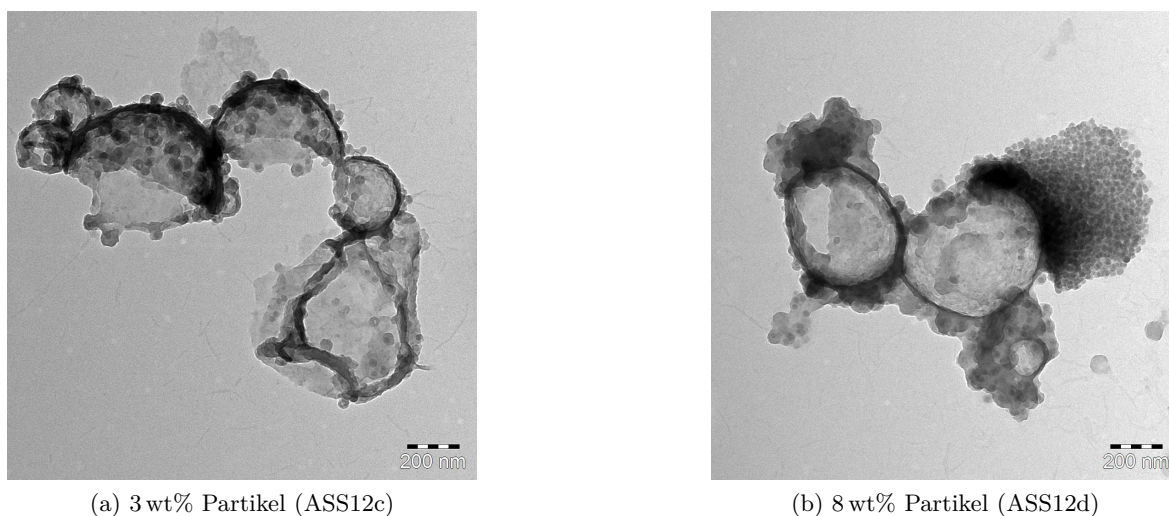


Abbildung 5.20: TEM-Aufnahmen der PU/Silica-Hybridkapseln mit ODTMS-funktionalisierten Silica-Partikeln und dünnerer Hülle und unterschiedlichem Partikelgehalt.

Freisetzung nur in einem sehr geringen Umfang erfolgt. In den Fällen mit höherer Freisetzung war die Kapselmorphologie nicht einheitlich und es gab einen teils erheblichen Anteil kollabierter Kapseln bzw. an nicht verkapselten Silica-Partikeln. Auch die schnelle „Freisetzung“ in diesen Versuchen innerhalb der ersten 15 min deutet darauf hin, dass hier nicht Farbstoff aus den Kapseln freigesetzt wurde sondern sich der nicht verkapselte Farbstoff in der wässrigen Phase gelöst hat.

Um nun das Freisetzungs-Verhalten der Kapseln genauer zu untersuchen, wären noch einige Änderungen am System von Vorteil. Eine mögliche Optimierung ist die Verwendung eines anderen Farbstoffs. Wie in Abbildung 3.5a zu sehen, besitzt SR1 101 Sulfonsäuregruppen, die mit der Isocyanatkomponente TDI kondensieren können. Somit wird vermutlich ein beträchtlicher und quantitativ nicht zu erfassender Teil des Farbstoffs kovalent in die Kapselhülle eingebunden. Ein Auflösen der Kapselhülle in der Zementlösung würde also nicht zur Freisetzung dieses Farbstoffs führen. Der Farbstoff SR 101 adsorbiert zudem stark an die Silica-Partikel sowie an das freie Silica.^[76] Bei einem hohen Anteil an Silica-Partikeln im Inneren der Kapsel kommt es also selbst bei einer teilweisen Auflösung der Kapselhülle nur in geringem Umfang zur Freisetzung des Farbstoffs. Stattdessen bleibt ein großer Teil für längere Zeit durch Adsorption im Kapselinneren fixiert. Um diese Probleme zu umgehen, benötigt man somit einen wasserlöslichen Farbstoff, der keine kondensierbaren Gruppen trägt und nur eine geringe Affinität zur Silica-Adsorption zeigt. Allerdings benötigen organische Fluoreszenzfarbstoffe, um in Wasser löslich zu sein, meist genau die funktionellen Gruppen, die diese Probleme verursachen. Mögliche Alternativen könnten beispielsweise farbige und inerte Charge-Transfer-Komplexe oder Farbstoffe mit geschützten polaren Gruppen, z.B. Rhodamin 6G, sein.

Ein weiterer kritischer Punkt ist die Trocknung der Kapseln. Durch das Emulgieren in der wässrigen Tensidlösung ist das einzufrierende Volumen sehr groß, weshalb der Gefrierprozess in flüssigem Stickstoff mehrere Minuten in Anspruch nimmt. Es ist also nicht auszuschließen, dass sich im Inneren der Kapseln Eiskristalle bilden, die dann teilweise zum Platzen der Kapselhüllen führen können. Wie in Abschnitt 5.4.2 gezeigt ist eine Verteilung der Kapseln in Lutensol AT50 für eine erfolgreiche Dispergierung in der Zementlösung jedoch zwingend erforderlich. Da eine signifikante Freisetzung bei den meisten hier durchgeführten Versuchen allerdings nicht messbar war, kann davon ausgegangen werden, dass die Kapselmorphologien auch beim Gefriertrocknen erhalten bleiben.

Zur Freisetzung des Farbstoffs ist es nötig, die Kapselhülle zumindest teilweise aufzulösen und so die Porosität zu erhöhen. Wie schon in Abschnitt 2.4.4 beschrieben, ist Polyurethan auch im Basischen stabil. Ein Versuch der Freisetzung von SR 101 aus Polyurethan-Kapseln bei pH 9 zeigte auch nach 20 Tagen keine Veränderung.^[57] Auch zur Auflösung des Silica sind extreme Bedingungen nötig. Neben der Auflösung in der Zementlösung wurde daher mit verschiedenen Proben das Verhalten in 1 M NaOH-Lösung bei pH 14 untersucht. Dabei zeigten sich keine Unterschiede zum Verhalten in der Zementlösung bei pH 12.7. Eine Auflösung des Silica bei Raumtemperatur ist in der vorgegebenen Zeit nicht zu erwarten.^[59] Um dies zu erreichen, sind sowohl höhere Temperaturen als auch längere Reaktionszeiten nötig. Somit sind die hier synthetisierten Kapseln für die gewünschten Freisetzungen in Zementlösungen, zumindest in Kombination mit dem Farbstoff SR 101, nicht geeignet.

Um die Struktur der Kapseln weiter zu optimieren, kann man verschiedene Reaktionsparameter variieren. Einen großen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeiten bei der Kondensation des TEOS hat der pH-Wert der wässrigen Phase. Bei der Verwendung von Silica-Partikeln ist eine Einstellung allerdings schwierig. Durch die mit der pH-Anpassung verbundene Zugabe von ionischen Stoffen, beispielsweise Natriumhydroxid, kommt es zu einem Anstieg der Ionenstärke in der wässrigen Phase, wodurch die Abstoßung der Silica-Partikel untereinander geringer wird und sie agglomerieren. Somit ist die Herstellung einer Miniemulsion nicht mehr möglich. Allerdings wurde in den hier durchgeführten Experimenten der pH-Wert quasi nebenbei variiert. Während die Dispersion der Ludox TMA-Partikel einen pH-Wert von 4 hat, besitzt die Ludox SM-Dispersion mit pH 9 einen deutlich basischen pH-Wert. Sowohl im Reaktionsverhalten als auch in der Struktur der Kapseln ist in diesen Fällen jedoch kein Unterschied zu erkennen. Da die Reaktionen jeweils über 17 h liefen, hatte das TEOS in jedem Fall ausreichend Zeit, um vollständig zu reagieren. Allgemein hat die Kondensationsgeschwindigkeit von TEOS bei pH 7 ihr Minimum und steigt sowohl im Säuren als auch im Basischen wieder an.^[77] Die katalytische Wirkung durch den pH-Wert ist also in beiden Fällen ausreichend, um die Kondensation des TEOS zu Silica zu ermöglichen.

6. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurden verschiedene Fragestellungen zum Verhalten von Silica-Nanopartikeln in Miniemulsionen behandelt. Zunächst wurde die Funktionalisierung von Ludox TMA-Partikeln mit MPS hinsichtlich ihrer Reproduzierbarkeit untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass der Einfluss der Aufreinigung nach der Reaktion zu vernachlässigen ist. Ausschlaggebend für die Qualität des Ergebnisses ist demnach die Reaktion selbst und die dabei erhaltene Ausbeute bei der Kondensation des MPS auf der Partikeloberfläche. Hierbei ist wahrscheinlich eine sehr exakte Einstellung des pH-Wertes nötig. In weiteren Versuchen ist zu klären, wo dieser optimale Wert liegt und wie präzise er in diesem Fall eingestellt werden kann.

Um die Wirkungsweise von MPS zu erklären, wurden PMMA/Silica-Hybridpartikel mit verschiedenen funktionalisierten Silica-Partikeln synthetisiert. Dabei wurden Hybridpartikel erhalten, in denen sich die Verteilung der Silica-Partikel deutlich voneinander unterschied. Die Art und Weise der Funktionalisierung bestimmt somit die Verteilung der Silica-Partikel im PMMA. Dabei ist nicht der Grad der Hydrophobizität ausschlaggebend, sondern die Fixierung der Partikel im Polymer. Nur durch die Ausbildung kovalenter Bindungen sowohl zum Silica als auch zum Polymer ist es einem Funktionalisierungsreagenz wie MPS möglich, die Phasenseparation während der Polymerisation zu verhindern und das Silica im Inneren der Polymerpartikel zu fixieren.

Das Verhalten von Tensiden in wässrigen Lösungen wurde mittels HPLC, $^1\text{H-NMR-DOSY}$ -Messungen sowie isothermer Titrationskalorimetrie untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass die Löslichkeit von MMA in Wasser durch die Anwesenheit der Tenside SDS und Lutensol AT50 nicht beeinflusst wird. Für SDS konnte gezeigt werden, dass es unterhalb der cmc zu keiner signifikanten Aggregation kommt, außerdem konnte der steigende Anteil der Mizellen bei höheren Konzentrationen durch den Verlauf des mittleren Diffusionskoeffizienten dargestellt werden. ITC-Messungen zeigten, dass die Anwesenheit von MMA zu einer Absenkung der cmc von SDS in Wasser um 35 % führt. Es wurden somit verschiedene Effekte beobachtet, die die komplizierten Wechselwirkungen innerhalb der Tensidlösungen zeigen. Für eine endgültige Bewertung dieser Ergebnisse ist der Vergleich mit Lutensol AT50 nötig. Aufgrund der im Vergleich zu SDS um mehrere Größenordnungen niedrigeren cmc waren diese Messungen jedoch nicht durchführbar und bedürfen noch weiterer Optimierung hinsichtlich der Sensitivität der verwendeten Messmethoden.

Im letzten Abschnitt wurde die Verkapselung wasserlöslicher Stoffe in Polyurethan/Silica-Hybridkapseln in inverser Miniemulsion am Beispiel des Farbstoffs SR 101 gezeigt. Dabei kamen Silica-Partikel unterschiedlicher Größe und mit verschiedenen Hydrophobisierungsreagenzien zum Einsatz, womit verschiedene Kapselmorphologien erhalten werden konnten. Die unbehandelten Silica-Partikel lagen dabei homogen im Inneren der Kapseln verteilt vor und zeigten keine Tendenz zum Einbau in die Kapselhülle. Außerdem wurde deutlich, dass

die Dispergierung zuvor funktionalisierter Partikel einen großen Einfluss auf deren Verteilung in den Kapseln hat, wie die Versuche mit CTMA-Cl zeigten. Durch die Verwendung ODTMS-funktionalisierter Silica-Partikel war es schließlich möglich, PICKERING-artige Strukturen aufzubauen und die Partikel bevorzugt in der Kapselhülle einzubauen. Auch bei einer Variation der Kapselzusammensetzung konnten stabile Kapselmorphologien erhalten werden. Eine weitere Optimierung des Systems hinsichtlich der Kapselstrukturen ist somit möglich. Die Freisetzungsexperimente in Zementlösung zeigten nicht die gewünschten Resultate. Der Farbstoff SR 101 wird offenbar nicht aus intakten Kapseln freigesetzt und zeigt eine starke Affinität zur Adsorption an Silica. In diesem Bereich sind somit noch Optimierungen hinsichtlich des verwendeten Farbstoffs sowie der zur Freisetzung verwendeten äußeren Bedingungen nötig.

7. Literatur

- [1] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*, de Gruyter, Berlin, 6. Auflage, **2007**.
- [2] R. B. Bedford, U. G. Singh, R. I. Walton, R. T. Williams, S. A. Davis, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 701–707.
- [3] I. I. Slowing, B. G. Trewyn, S. Giri, V. S.-Y. Lin, en, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 1225–1236.
- [4] B. Domènech, M. Muñoz, D. N. Muraviev, J. Macanás, *Nanoscale Res. Lett.* **2011**, *6*, 406.
- [5] K. Nishiwaki, M. Katou, *Colloids Surf. A* **1999**, *153*, 317–320.
- [6] A. Zeller, Dissertation, Universität Ulm, Ulm, **2010**.
- [7] M. Volz, Dissertation, Universität Ulm, Ulm, **2007**.
- [8] J. Panyam, V. Labhasetwar, *Adv. Drug Delivery Rev.* **2003**, *55*, 329–347.
- [9] J. Feng, Y. Li, M. Yang, *Sensor Act. B: Chem.* **2010**, *145*, 438–443.
- [10] T. Vossmeier, B. Guse, I. Besnard, R. Bauer, K. Müllen, A. Yasuda, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 238–242.
- [11] M. Antonietti, K. Landfester, *Prog. Polym. Sci.* **2002**, *27*, 689–757.
- [12] K. Landfester, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4488–4507.
- [13] C. Wagner, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Mainz, **2011**.
- [14] L. L. Hecht, C. Wagner, K. Landfester, H. P. Schuchmann, *Langmuir* **2011**, *27*, 2279–2285.
- [15] L. Hecht, A. Schoth, R. Muñoz-Espí, A. Javadi, K. Köhler, R. Miller, K. Landfester, H. Schuchmann, *Influence of surfactant type and concentration on secondary nucleation in miniemulsion polymerization*, eingereichtes Manuskript, **2012**.
- [16] J. Ugelstad, M. S. El-Aasser, J. W. Vanderhoff, *J. Polym. Sci. Part C: Polym. Lett.* **1973**, *11*, 503–513.
- [17] K. Landfester, N. Bechthold, S. Förster, M. Antonietti, *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, *20*, 81–84.
- [18] K. Landfester, *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*, 896–936.
- [19] D. Crespy, M. Stark, C. Hoffmann-Richter, U. Ziener, K. Landfester, *Macromolecules* **2007**, *40*, 3122–3135.
- [20] N. Bechthold, Dissertation, Universität Potsdam, Golm, **2000**.
- [21] Y. T. Choi, M. S. El-Aasser, E. D. Sudol, J. W. Vanderhoff, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1985**, *23*, 2973–2987.

- [22] K. Landfester, *Macromol. Symp.* **2000**, *150*, 171–178.
- [23] K. Landfester, N. Bechthold, F. Tiarks, M. Antonietti, *Macromolecules* **1999**, *32*, 2679–2683.
- [24] J. P. Canselier, H. Delmas, A. M. Wilhelm, B. Abismail, *J. Dispersion Sci. Technol.* **2002**, *23*, 333–349.
- [25] S. Bechtel, N. Gilbert, H.-G. Wagner, *Chem. Ing. Tech.* **1999**, *71*, 810–817.
- [26] M. J. Rosen, *Surfactants and Interfacial Phenomena*, Wiley, Hoboken, 3. Auflage, **2004**.
- [27] K. Holmberg, B. Jönsson, B. Kronberg, B. Lindman, *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*, Wiley, Hoboken, 2. Auflage, **2002**.
- [28] A. Patist, S. Bhagwat, K. Penfield, P. Aikens, D. Shah, *J. Surfactants Deterg.* **2000**, *3*, 53–58.
- [29] N. A. Mazer, G. B. Benedek, M. C. Carey, *J. Phys. Chem.* **1976**, *80*, 1075–1085.
- [30] S. Javadian, H. Gharibi, B. Sohrabi, H. Bijanzadeh, M. Safarpour, R. Behjatmanesh-Ardakani, *J. Mol. Liq.* **2008**, *137*, 74–79.
- [31] A. Cifuentes, J. L. Bernal, J. C. Diez-Masa, *Anal. Chem.* **1997**, *69*, 4271–4274.
- [32] P. C. Shanks, E. I. Franses, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 1794–1805.
- [33] P. J. Missel, N. A. Mazer, G. B. Benedek, C. Y. Young, M. C. Carey, *J. Phys. Chem.* **1980**, *84*, 1044–1057.
- [34] D. Bendedouch, S. H. Chen, W. C. Koehler, *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 153–159.
- [35] A. Ben-Shaul, I. Szleifer, W. M. Gelbart, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 3597–3611.
- [36] S. Paula, W. Sues, J. Tuchtenhagen, A. Blume, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 11742–11751.
- [37] W. Blokzijl, J. B. F. N. Engberts, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 1545–1579.
- [38] M. Schick, A. Gilbert, *J. Colloid Sci.* **1965**, *20*, 464–472.
- [39] M. Schwuger, *Ber. Bunsen Phys. Chem.* **1971**, *75*, 167.
- [40] S. Miyagishi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1976**, *49*, 34–37.
- [41] Y. Haga, T. Watanabe, R. Yosomiya, *Angew. Makromol. Chem.* **1991**, *189*, 23–34.
- [42] L. Quaroni, G. Chumanov, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10642–10643.
- [43] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.* **1968**, *26*, 62–69.
- [44] K. Zhang, H. Chen, X. Chen, Z. Chen, Z. Cui, B. Yang, *Macromol. Mater. Eng.* **2003**, *288*, 380–385.
- [45] E. Bourgéat-Lami, N. N. Herrera, J.-L. Putaux, S. Reculosa, A. Perro, S. Ravaine, C. Mingotaud, E. Duguet, *Macromol. Symp.* **2005**, *229*, 32–46.
- [46] T. Jesionowski, A. Krysztafkiewicz, *Colloids Surf. A* **2002**, *207*, 49–58.

-
- [47] B. Bailly, A.-C. Donnenwirth, C. Bartholome, E. Beyou, E. Bourgeat-Lami, *J. Nanomater.* **2006**, *2006*, 1–10.
- [48] D. Furlong, J. Aston, *Colloids Surf.* **1982**, *4*, 121–129.
- [49] S. Reculosa, C. Poncet-Legrand, S. Ravaine, C. Mingotaud, E. Duguet, E. Bourgeat-Lami, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 2354–2359.
- [50] K. Furusawa, Y. Kimura, T. Tagawa, *J. Colloid Interface Sci.* **1986**, *109*, 69–76.
- [51] C. Barthet, A. J. Hickey, D. B. Cairns, S. P. Armes, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 408–410.
- [52] F. Tiarks, K. Landfester, M. Antonietti, *Langmuir* **2001**, *17*, 5775–5780.
- [53] U. Paiphansiri, P. Tangboriboonrat, K. Landfester, *Macromol. Biosci.* **2006**, *6*, 33–40.
- [54] C. Scott, D. Wu, C.-C. Ho, C. C. Co, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4160–4161.
- [55] L. Torini, J. F. Argillier, N. Zydowicz, *Macromolecules* **2005**, *38*, 3225–3236.
- [56] S. U. Pickering, *J. Chem. Soc. Trans.* **1907**, *91*, 2001.
- [57] E.-M. Rosenbauer, M. Wagner, A. Musyanovych, K. Landfester, *Macromolecules* **2010**, *43*, 5083–5093.
- [58] L. Pinchuk, *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.* **1995**, *6*, 225–267.
- [59] T. Hiemstra, W. van Riemsdijk, *J. Colloid Interface Sci.* **1990**, *136*, 132–150.
- [60] B. Bunker, *J. Non-Cryst. Solids* **1994**, *179*, 300–308.
- [61] W. Schärftl, *Light Scattering from Polymer Solutions and Nanoparticle Dispersions*, Springer, Berlin, **2007**.
- [62] J. Goldstein, D. E. Newbury, D. C. Joy, C. E. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer, J. R. Michael, *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*, Springer, New York, 3. Auflage, **2007**.
- [63] S. L. Flegler, J. W. Heckman, *Scanning and Transmission Electron Microscopy: An Introduction*, Oxford University Press, Oxford, 2. Auflage, **1997**.
- [64] H. Haken, H. C. Wolf, *Atom- und Quantenphysik: Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen*, Springer, Heidelberg, 8. Auflage, **2004**.
- [65] P. T. Callaghan, *Principles of nuclear magnetic resonance microscopy*, Clarendon Press, Oxford, **1993**.
- [66] E. O. Stejskal, J. E. Tanner, *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 288–292.
- [67] J. E. Tanner, *J. Chem. Phys.* **1970**, *52*, 2523–2526.
- [68] C. Johnson Jr., *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **1999**, *34*, 203–256.
- [69] W. Hemminger, G. Höhne, *Grundlagen der Kalorimetrie*, Verlag Chemie, Weinheim, **1979**.
-

- [70] P. W. Atkins, J. D. Paula, *Physikalische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, 4. Auflage, **2006**.
- [71] H. S. Frank, M. W. Evans, *J. Chem. Phys.* **1945**, *13*, 507–532.
- [72] F. Osterholtz, E. Pohl, *J. Adhes. Sci. Technol.* **1992**, *6*, 127–149.
- [73] W. M. Haynes, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, Taylor & Francis, Milton Park, 93. Auflage, **2012**.
- [74] A. C. Ribeiro, V. M. Lobo, E. F. Azevedo, M. da G. Miguel, H. Burrows, *J. Mol. Liq.* **2003**, *102*, 285–292.
- [75] L. Tianqing, G. Rong, S. Genping, *J. Dispersion Sci. Technol.* **1996**, *17*, 509–526.
- [76] L. F. Vieira Ferreira, M. J. Lemos, M. J. Reis, A. M. Botelho do Rego, *Langmuir* **2000**, *16*, 5673–5680.
- [77] J. Cihlář, *Colloids Surf. A* **1993**, *70*, 239–251.

A. Abkürzungsverzeichnis

4-VP	4-Vinylpyridin
cmc	kritische Mizellbildungskonzentration
CTAB	Cetyltrimethylammoniumbromid
CTMA-Cl	Cetyltrimethylammoniumchlorid
DLS	Dynamische Lichtstreuung
DOSY	Diffusionskorrelierte NMR-Spektroskopie (engl. diffusion ordered spectroscopy)
ITC	Isotherme Titrationskalorimetrie
METAC	2-(Methacryloyloxy)ethyltrimethylammoniumchlorid
MMA	Methacrylsäuremethylester
MPS	3-(Methacryloyloxy)propyltrimethoxysilan
NMP	Nitroxid-vermittelte Polymerisation (engl. nitroxide mediated polymerisation)
ODTMS	Octadecyltrimethoxysilan
OTS	Octadecyltrichlorsilan
PDADMAC	Poly(diallyldimethylammoniumchlorid)
PFG	Feldgradientenimpuls (engl. pulsed magnetic field gradient)
PGPR	Polyglycerin-Polyricinoleat
PMMA	Polymethylmethacrylat
PU	Polyurethan
REM	Rasterelektronenmikroskopie
rpm	Umdrehungen pro Minute
SDS	Natriumdodecylsulfat
SE	Spinecho
SR 101	Sulforhodamin 101
TDI	Toluol-2,4-diisocyanat
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TEOS	Tetraethylorthosilicat
TFA	Trifluoressigsäure
TGA	Thermogravimetrische Analyse
US	Ultraschall
V59	2,2'-Azobis-(2-methylbutyronitril)
wt%	Gewichtsprozent

B. Symbolverzeichnis

A_N	Aggregationszahl
-------	------------------

B_0	Magnetfeldstärke
δ	Auflösungsvermögen
D_{app}	Apparenter Diffusionskoeffizient
D_s	Selbstdiffusionskoeffizient
η	Brechzahl
η	Viskosität
$F_s(q, \tau)$	Dynamischer Strukturfaktor
ΔG_{mic}	Freie Enthalpie / GIBBSsche Energie der Mizellbildung
γ	Oberflächenspannung
g	Feldgradient im NMR
$G_s(\vec{r}, \tau)$	VAN HOVE-Autokorrelationsfunktion
ΔH	Enthalpie
ΔH_{demic}	Mizell-Auflösungsenthalpie
ΔH_{dil}	Verdünnungsenthalpie
ΔH_{ges}	Gesamtenthalpie
ΔH_{mic}	Enthalpie der Mizellbildung
k_B	BOLTZMANN-Konstante ($k_B = 1,381 \cdot 10^{-23} \text{J K}^{-1}$)
λ	Wellenlänge
λ_{abs}	Absorbtionswellenlänge
λ_{em}	Emissionswellenlänge
λ_{ex}	Anregungswellenlänge
m	Masse
M_W	Gewichtsgemittelte Molmasse
P	Leistung
q	Streuvektor
$\langle \Delta R(\tau)^2 \rangle$	Mittlere quadratische Verschiebung zum Zeitpunkt τ
\vec{r}	Ortsvektor
R_h	Hydrodynamischer Radius
ΔS_{mic}	Entropie der Mizellbildung
T	Temperatur
t, τ	Zeit

Danksagung

Erklärung

Diese Diplomarbeit wurde in der Zeit von Dezember 2011 bis September 2012 im Arbeitskreis „Physikalische Chemie der Polymere“ am Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz in Zusammenarbeit mit XXX an der Johannes Gutenberg-Universität Mainz erstellt.

Ich versichere, dass ich meine Diplomarbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Mainz, den 21.09.2012

Alexander Schoth