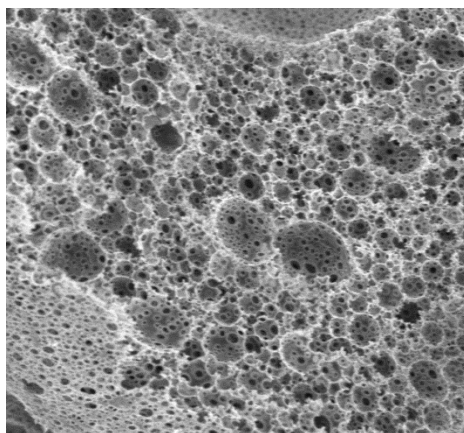




Konjugierte Polymere mit hoher Oberfläche und hierarchischer Porosität via Emulsionen mit hohem Anteil an interner Phase (PolyHIPEs)



Diplomarbeit

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

vorgelegt von

Esther Karolin Riga

Mainz, April 2014



Inhaltsverzeichnis

1	<u>MOTIVATION</u>	1
2	<u>THEORIE</u>	3
2.1	KONJUGIERTE POLYMERE	3
2.1.1	LEITFÄHIGKEIT IN KONJUGIERTEN POLYMEREN	3
2.1.1.1	Berechnung der Bandlücke	5
2.1.2	HERSTELLUNGSMETHODEN DER KONJUGIERTEN POLYMERE.....	6
2.1.2.1	Suzuki-Kupplung.....	7
2.1.2.2	Stille-Kupplung	7
2.1.2.3	Sonogashira-Kupplung	7
2.1.3	LINEARE UND VERNETZTE KONJUGIERTE POLYMERE	8
2.1.3.1	Quervernetzung	9
2.2	POLYMERISATIONEN IN EMULSIONEN	9
2.2.1	EMULSIONEN	9
2.2.1.1	Stabilität von Emulsionen.....	10
2.2.2	EMULSIONEN MIT HOHEM ANTEIL AN INTERNER PHASE („HIGH INTERNAL PHASE“-EMULSION)	12
2.2.2.1	Stabilität von „High Internal Phase“-Emulsionen.....	12
2.2.3	POLYMERISATION DER KONTINUIERLICHEN PHASE EINER EMULSION MIT HOHEM ANTEIL AN INTERNER PHASE (POLYHIPE).....	13
2.3	PICKERING-EMULSIONEN	14
2.3.1	POLY-HIPES VIA PICKERING-EMULSIONSPOLYMERISATIONEN.....	15
3	<u>CHARAKTERISIERUNGSMETHODEN</u>	17
3.1	FESTKÖRPER-NMR-SPEKTROSKOPIE	17
3.2	DIFFUSE REFLEXIONSSPEKTROSKOPIE (DRS)	18
3.3	RASTERELEKTRONENMIKROSKOP (REM)	18
3.4	GASSORPTIONSTHEORIE ZUR OBERFLÄCHENBESTIMMUNG	19
4	<u>EXPERIMENTELLER TEIL</u>	22

4.1	HERSTELLUNG VON KONJUGIERTEN VERNETZERN	22
4.1.1	1,3,6,8-TETRAKIS(4,4,5,5-TETRAMETHYL-1,3,2-DIOXABOROLAN-2-YL)PYREN	22
4.1.2	1,3,5-TRI(5-BROMOTHIOPHEN-2-YL)BENZOL.....	23
4.1.3	1,3,6,8-TETRAKIS(5-BROMOTHIOPHEN-2-YL)PYREN	24
4.1.4	2,5,8,11-TETRAKIS(4,4,5,5-TETRAMETHYL-1,3,2-DIOXABOROLAN-2-YL)PERYLEN	26
4.2	HERSTELLUNG POLYHIPEs	27
4.2.1	POLYHIPEs AUS 9,9'-DIHEXYLFLUOREN-2,7-DIBORSÄUREBIS(1,3-PROPANDIOL)ESTER MIT 1,3,5-TRIBROMBENZOL ALS COMONOMER	27
4.2.2	POLYHIPEs AUS 9,9-DIOKTYL-2,7-DIBROMFLUOREN MIT 1,3,5-PHENYLTRIBORSÄURETRIS(PINACOL)ESTER ALS COMONOMER	29
4.2.3	POLYHIPEs AUS 9,9'-DIHEXYLFLUOREN-2,7-DIBORSÄUREBIS(1,3-PROPANDIOL)ESTER MIT 1,3,6,8-TETRABROMPYREN ALS COMONOMER.....	30
4.2.4	POLYHIPEs AUS 9,9'-DIHEXYLFLUOREN-2,7-DIBORSÄUREBIS(1,3-PROPANDIOL)ESTER MIT 1,3,5-TRI(5-BROMOTHIOPHEN-2-YL)BENZOL ALS COMONOMER	31
4.3	HYDROPHOBISIERUNG VON SILICA – NANOPARTIKELN	32
4.4	CHEMIKALIEN	33
4.5	GERÄTE UND METHODEN	35
5	<u>ERGEBNISSE UND DISKUSSION</u>	37
5.1	SYNTHESE VON KONJUGIERTEN VERNETZERN	37
5.1.1	1,3,6,8-TETRAKIS(4,4,5,5-TETRAMETHYL-1,3,2-DIOXABOROLAN-2-YL)PYREN	37
5.1.2	1,3,5-TRI(5-BROMOTHIOPHEN-2-YL)BENZOL.....	40
5.1.3	1,3,6,8-TETRAKIS(5-BROMOTHIOPHEN-2-YL)PYREN	42
5.1.4	2,5,8,11-TETRAKIS(4,4,5,5-TETRAMETHYL-1,3,2-DIOXABOROLAN-2-YL)PERYLEN	44
5.1.5	DISKUSSION	45
5.2	POLYHIPEs	46
5.2.1	CHARAKTERISIERUNG DER VERSCHIEDENEN POLYHIPEs.....	46
5.2.1.1	PolyHIPEs aus 9,9'-Dihexylfluoren-2,7-diborsäurebis(1,3-propandiol)ester mit 1,3,5-Tribrombenzol als Comonomer.....	46
5.2.1.2	PolyHIPEs aus 9,9-Dioctyl-2,7-dibromfluoren mit 1,3,5-Phenyltriborsäuretris(pinacol)ester als Comonomer	48
5.2.1.3	PolyHIPEs aus 9,9'-Dihexylfluoren-2,7-diborsäurebis(1,3-propandiol)ester mit 1,3,6,8-Tetrabrompyren als Comonomer.....	49

5.2.1.4	PolyHIPEs aus 9,9'-Dihexylfluoren-2,7-diborsäurebis(1,3-propandiol)ester mit 1,3,5-Tri(5-bromothiophen-2-yl)benzol als Comonomer.....	51
5.2.2	OBERFLÄCHENVERGRÖßERUNG VON POLYHIPEs DURCH THERMISCHE ENTFERNUNG DER ALKYLKETTEN INNERHALB DER POREN.....	53
5.2.2.1	Thermogravimetrische Analyse.....	54
5.2.2.2	Temperaturabhängigkeit.....	56
5.2.2.3	Zeitabhängigkeit.....	59
5.2.2.4	Charakterisierung der Produkte nach thermischer Behandlung	60
5.2.2.5	Kontrolle der Morphologie und Oberfläche von PolyHIPEs.....	63
5.2.3	ZUSAMMENFASSUNG	79
5.3	PICKERING-POLYHIPEs	81
5.3.1	KOVALENT GEBUNDENE FUNKTIONALISIERUNG	82
5.3.2	ADSORBIERTE FUNKTIONALISIERUNG.....	83
5.3.3	TESTREIHE ZUR STABILISIERUNG VON PICKERING POLYHIPEs	83
5.3.3.1	Pickering-HIPE mit Monomeren.....	83
5.3.3.2	Pickering-HIPE ohne Monomere	84
5.3.4	ZUSAMMENFASSUNG	85
6	<u>ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK</u>	86
7	<u>VERZEICHNISSE</u>	I
7.1	ABBILDUNGSVERZEICHNIS	I
7.2	TABELLENVERZEICHNIS	IV
8	<u>LITERATUR.....</u>	V
9	<u>ANHANG</u>	VII

1 Motivation

Polymere sind aus dem alltäglichen Leben kaum noch wegzudenken. Neben normalen Haushaltsgegenständen bestehen auch elektrische Bauteile aus Polymeren, wie beispielsweise organische Leuchtdioden (OLEDs)^[1], die in handelsüblichen Fernsehern, Computerbildschirmen oder Handys verbaut werden. Eine weitere Anwendung findet man in Photovoltaik-Anlagen^[2], welche Strom aus Sonnenlicht produzieren.

Der Grund, warum Polymere in elektronischen Bauteilen verwendet werden können, beruht auf der Grundlage der halbleitenden Eigenschaften konjugierter Polymere^[3]. Die hauptsächlichen Vorteile, Polymere statt herkömmlichen Halbleitern zu verwenden, liegen in der ökologisch sowie ökonomisch günstigen Herstellung^[4].

Bedingt durch die begrenzte Rohstoffverfügbarkeit in der Erdkruste, im Besonderen der von Metallen und Halbmetallen, sind Forschung und Entwicklung gefordert, Technologien voranzutreiben, die Materialien und Elemente verwenden, die reichlich vorhanden sind. Diese Elemente werden als Elemente der Hoffnung („elements of hope“^[5]) bezeichnet. Polymere bestehen zum größten Teil aus Kohlenstoff, einem „element of hope“. Daher sollten Polymere vermehrt in allen Lebensbereichen eingesetzt werden.

Eine weitere Herausforderung stellt die weltweite Energieversorgung aufgrund von zuneigehenden Rohstoffressourcen dar. Photovoltaik ist eine Möglichkeit, alternative Energien zu gewinnen. Nicht nur in den Haushalten, sondern auch bei chemischen Fertigungsprozessen kann man versuchen, sich Sonnenlicht zunutze zu machen.

Um Licht generell für eine Reaktion nutzen zu können, benötigt man ein System, das das Licht aufnehmen und in chemische Energie umwandeln kann. Kurz gesagt, man benötigt einen Photokatalysator. Unter dem eben genannten Aspekt der Ressourcenschonung liegt die Herausforderung darin, polymere Photokatalysatoren zu entwickeln.

Wenn man nun katalytische Prozesse genauer betrachtet, kann man zwei verschiedene Arten unterscheiden, die homogene sowie die heterogene Katalyse. Bei einer homogenen Katalyse befinden sich Katalysator und alle Reaktanden in einer Phase. Um nun nach beendeter Reaktion das gewünschte Produkt zu erhalten, muss man zunächst das erhaltene Gemisch aufreinigen. Dies ist erneut mit Energieaufwand verbunden, daher wäre es sinnvoller einen Katalysator zu haben, den man nach vollendeter Reaktion einfach entfernen kann. Genau dies kommt bei der heterogenen Katalyse zum Tragen.

Um eine heterogene Katalyse durchzuführen, braucht man unlösliche Katalysatoren. Somit ist die erste Anforderung an den polymeren Katalysator, neben der Photoaktivität, die Unlöslichkeit. Außerdem, infolge der Tatsache, dass die heterogene Katalyse ein Prozess ist, der an der Oberfläche stattfindet, muss die aktive Oberfläche des Katalysators groß genug sein, um eine effektive Katalyse zu betreiben.

Diese Arbeit konzentriert sich auf Methoden zur Oberflächenvergrößerung von unlöslichen, konjugierten Polymeren via Emulsionen mit hohem Volumenanteil an interner Phase (PolyHIPE), welche zur Photokatalyse chemischer Prozesse verwendet werden sollen.

2 Theorie

Im Folgenden werden die theoretischen Grundlagen erklärt, welche für das Verständnis dieser Arbeit wichtig sind. Das Kapitel ist in drei Teile unterteilt. Zunächst werden konjugierte Polymere behandelt, es folgt ein Teil über Herstellungsmethoden, die in dieser Arbeit verwendet wurden, wie z.B. Emulsionspolymerisationen. Darunter wird hauptsächlich auf die Polymerisation der kontinuierlichen Phase von Emulsionen mit hohem Anteil an interner Phase eingegangen. Abschließend werden Pickering-Emulsionen thematisiert.

2.1 Konjugierte Polymere

Polymere mit alternierenden Einfach – und Doppel- bzw. Dreifachbindungen werden konjugiert genannt. Das Interesse an dieser Art von Polymeren basiert auf der Forschung von Heeger, MacDiarmid und Shirakawa, welche im Jahr 2000 mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet wurde^[6].

2.1.1 Leitfähigkeit in konjugierten Polymeren

Das Besondere an konjugierten Polymeren ist, dass sie im Gegensatz zu gesättigten Polymeren nicht notwendigerweise Isolatoren sind. Isolatoren zeichnen sich durch eine sehr große Lücke zwischen Valenz- und Leitungsband aus. Ein Vergleich der Bandlücken vom gesättigten Polyethylen (5 eV) und dem konjugierten Polyacetylen (1,5 eV) zeigt, dass die Bandlücke durch die Konjugation kleiner wird. Mit einer intrinsischen Leitfähigkeit von 10^{-8} S/cm ist Polyacetylen somit schwach halbleitend.^[7]

Wenn man die Konjugation in beispielsweise einem Benzolmolekül betrachtet, so stellt man fest, dass alle Kohlenstoffbindungen dieselbe Länge haben. Dies begründet sich in der Delokalisation der π -Elektronen. Bei Polyacetylen könnte man

nun erwarten, dass die Konjugation ebenfalls eine Delokalisation der Elektronen zur Folge hat und daraufhin die Bindungslängen im Polymer gleich sind. Durch diese Eigenschaften wäre das Polymer mit einem eindimensionalen Metall vergleichbar, in dem das Leitungsband halb gefüllt ist.^[3]

Aufgrund der Peierls-Verzerrung^[8] ist eine Delokalisation und die damit einhergehende Bindungslängengleichheit in Polymeren nicht gegeben. Stattdessen bewirkt diese Gitterverzerrung, bedingt durch den Verbrauch elastischer Energie, eine Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband, wodurch das Polymer zum Halbleiter wird.^[7]

Alan Heeger, Alan G. MacDiarmid und Hideki Shirakawa entdeckten, dass die Leitfähigkeit der auf konjugierten Polymeren basierenden Halbleiter bis hin zu leitenden Materialien erhöht werden konnten, indem die Polymere, analog zu anorganischen Halbleitern, dotiert wurden.^[9]

Dotierung beschreibt in diesem Fall die teilweise Reduktion bzw. Oxidation durch jeweils Donor- oder Akzeptormoleküle.^[10] Genauer beschreibt p-Dotierung das Entfernen eines Elektrons, und das Addieren eines Elektrons nennt man n-Dotierung. In Polymeren führt diese Anregung, anders als in Halbmetallen, zu einer strukturellen Verzerrung des Gitters. Der resultierende Kettendefekt wird als Polaron bezeichnet.^[11] Wie in Abbildung 2.1 sichtbar ist, wird der Zustand nach weiterer Oxidation bzw. Reduktion Bipolaron genannt.

Für Polyacetylen kann noch eine weitere Art von Defekt beschrieben werden, die Soliton genannt wird. Ein neutrales Soliton entsteht, falls die energetisch ungehinderte Isomerisierung von *cis*-Polyacetylen zu *trans*-Polyacetylen an einer Kette mit ungerader Anzahl an Kohlenstoffatomen stattfindet. Hierbei ist es möglich, dass die Isomerisierung an zwei verschiedenen Stellen der Kette beginnt und zusätzlich zu beiden entarteten, spiegelbildsymmetrischen Grundzuständen führt (siehe Abbildung 2.1). Durch Oxidation bzw. Reduktion entstehen daraus positive und negative Solitone.

Wie beschrieben, bewirkt die fehlende Bindungslängengleichheit eine Energielücke zwischen Valenz- und Leitungsband. Für konjugierte aromatische Polymere gilt hingegen ein anderes Prinzip. Durch Dotierung entstehen, wie in Abbildung 2.1 gezeigt, aus den aromatischen Strukturen chinoide Strukturen. Je stärker die

Dotierung ist, desto größer ist der chinoide Charakter im Polymer. Berechnungen von *Brédas et al*^[12] haben gezeigt, dass mit steigendem Chinoid-Charakter, d.h. mit steigender Bindungslängenungleichheit, die Bandlücke kleiner wird.

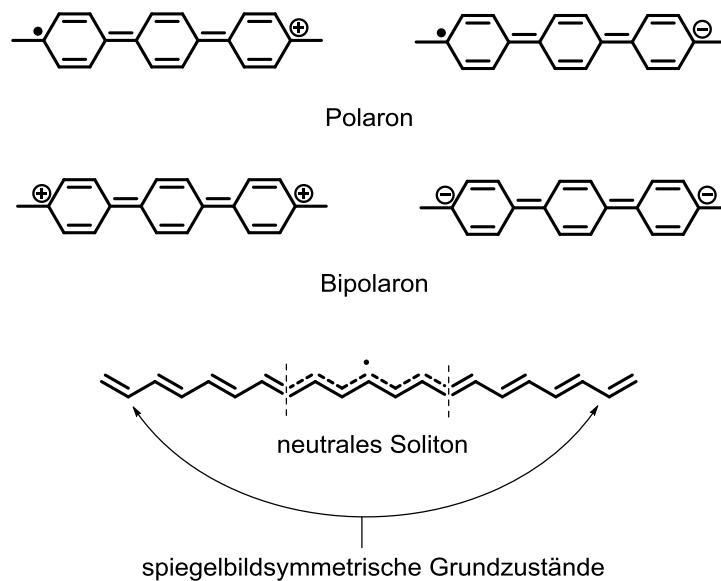


Abbildung 2.1: Defekte in Polymeren.

2.1.1.1 Berechnung der Bandlücke

Zur Bestimmung der Bandlücke kann das UV/Vis-Absorptionsspektrum herangezogen werden. Da die Bandlücke einer Energiedifferenz zwischen Valenz- und Leitungsband entspricht, kann sie durch Energiezufuhr bei optischer Absorption überwunden werden. Im Absorptionsspektrum entstehen dadurch Absorptionskanten (siehe Abbildung 2.2).

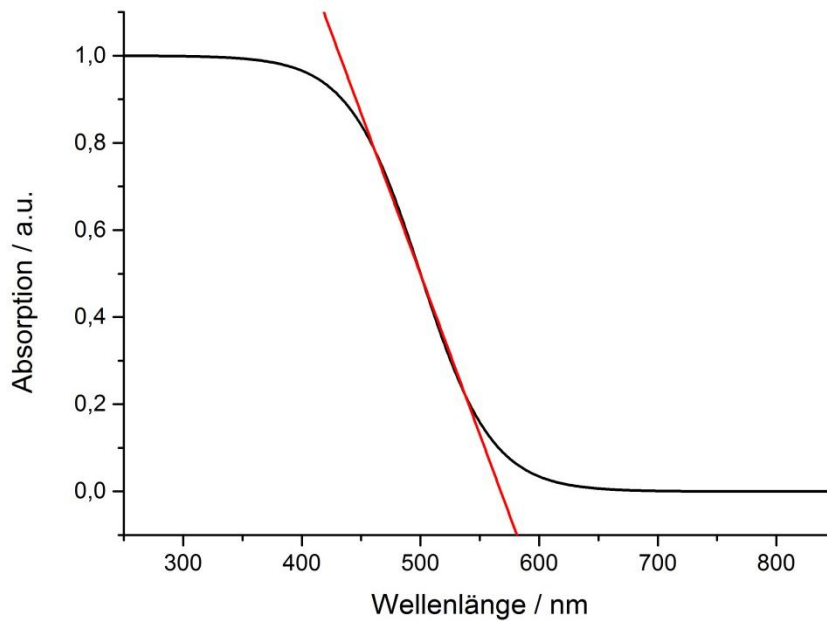


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der Bestimmung der optischen Bandlücke in einem UV/Vis-Absorptionsspektrum.

Wird eine Gerade durch die Absorptionskante (Abbildung 2.2) gelegt, so lässt sich aus ihrem Schnittpunkt mit der x – Achse und der Formel 2.1 die Bandlücke berechnen:

$$E = \frac{h \cdot c}{\lambda} \cdot \frac{eV}{1.6 \cdot 10^{-19} J} \quad 2.1$$

h = Planck'sche Konstante = $6.626 \cdot 10^{-34}$ Js

c = Lichtgeschwindigkeit = $3 \cdot 10^8$ m/s

λ = Geradenschnittpunkt mit der x – Achse in Meter

2.1.2 Herstellungsmethoden der konjugierten Polymere

Eine C-C-Bindungsbildung zwischen zwei aromatischen Molekülen mittels Übergangsmetallverbindungen wird Kupplungsreaktion genannt. Handelt es sich um zwei verschiedene Moleküle, nennt man die Reaktion Kreuzkupplung. Die Übergangsmetallverbindungen werden zur Katalyse benötigt, da nichtaktivierte Halogenaromaten nur schwer eine nukleophile Substitution eingehen.^[13]

Der am häufigsten eingesetzte Katalysator in Kupplungsreaktionen ist Palladium(0).^[14] Die allgemeine Reaktionsgleichung für eine Kupplungsreaktion ist in Abbildung 2.3 dargestellt.

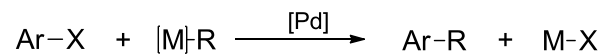


Abbildung 2.3: Reaktionsgleichung für Kupplungsreaktionen.

Die einzelnen Kupplungsreaktionen unterscheiden sich nun durch die Verwendung von verschiedenen Metallen bzw. Halbmetallen ([M]).

2.1.2.1 Suzuki-Kupplung

In Suzuki-Kupplungen werden Arylhalogenide mit Organoboranen, -borsäuren oder -borestern zur Reaktion gebracht. Aufgrund der relativ schwachen Nukleophilie der Borverbindung muss eine anorganische Säure zugesetzt werden, um die Reaktion zu ermöglichen.

2.1.2.2 Stille-Kupplung

Die Kreuzkupplung von Arylhalogeniden mit Organozinnverbindungen wird Stille-Kupplung genannt. Stille-Kupplungen sind vielseitig einsetzbar, vor allem bei Reaktionen von Thiophenderivaten erzielt diese Methode sehr hohe Ausbeuten. Der größte Nachteil allerdings ist die hohe Toxizität der Zinn(IV)verbindungen.

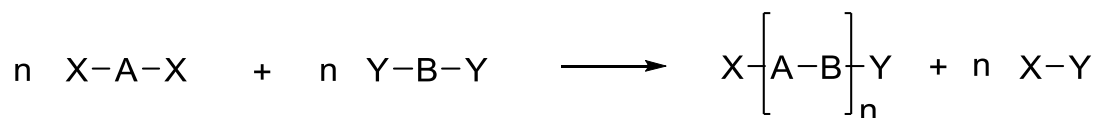
2.1.2.3 Sonogashira-Kupplung

Terminale Alkinyne können in der Sonogashira-Kupplung mit Arylhalogeniden gekuppelt werden. Die Sonogashira-Kupplung läuft in einem Zwei-Zyklus Mechanismus ab. In einer vorgelagerten Katalyse entstehen zunächst aus Kupfer(I) und einem terminalen Alkin unter Einwirkung eines Amins die Metallalkylverbindung M-R, welche dann mittels Palladiumkatalysator an der eigentlichen Kupplung teilnimmt.

2.1.3 Lineare und vernetzte konjugierte Polymere

In Polymerisationsreaktionen werden grundsätzlich zwei verschiedene Klassen von Polymerbildungsreaktionen unterschieden. Zum einen gibt es Stufenwachstumsreaktionen, zu denen Polykondensation und Polyaddition gehören, und zum anderen Kettenwachstumsreaktionen, die in radikalische und ionische unterteilt werden.

Die zur Synthese von konjugierten Polymeren verwendeten Kupplungsreaktionen sind aufgrund der Abspaltung eines niedermolekularen Moleküls während der Reaktion als Polykondensationen anzusehen und gehören somit zu den Stufenwachstumsreaktionen. Für eine Stufenwachstumsreaktion gilt:



Der Hauptunterschied der beiden Reaktionsklassen besteht in dem Zusammenhang zwischen Umsatz und mittlerem Polymerisationsgrad (Abbildung 2.4).

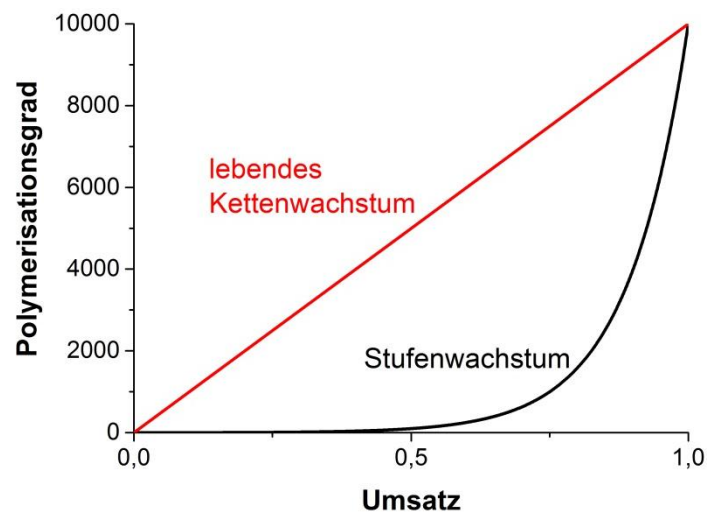


Abbildung 2.4: Verlauf von Polymerisationsgrad mit steigendem Umsatz für Ketten- und Stufenwachstum.

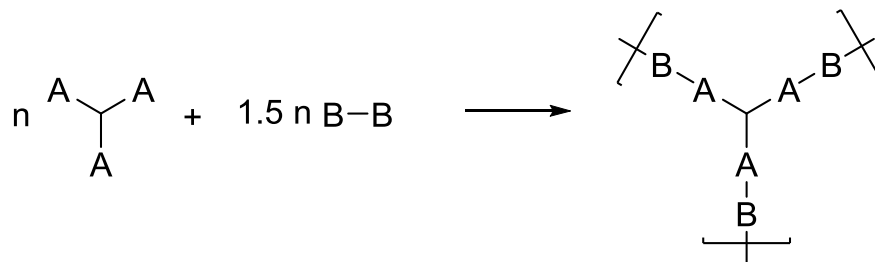
Der mathematische Zusammenhang wird durch die Carothers-Gleichung (2.2) beschrieben:

$$\bar{X}_n = \frac{1+r}{1+r-2rp} \quad 2.2$$

Hierbei beschreibt \bar{X}_n den mittleren Polymerisationsgrad und p den Umsatz. Für r wird das Verhältnis der Anzahl der Moleküle mit der Funktionalität A zur Anzahl der Moleküle mit der Funktionalität B eingesetzt.

2.1.3.1 Quervernetzung

Wenn in einer Polykondensation Edukte eingesetzt werden mit mehr als zwei funktionellen, polymerisierbaren Gruppen so entstehen quervernetzte Strukturen:



Durch einen hohen Grad an Quervernetzung entstehen unlösliche Strukturen. Dies nennt man auch Gelierung.^[15] Der Zeitpunkt in der Reaktion, ab dem Gelierung eintritt, nennt man Gelpunkt. Er kann aus der Carothers Gleichung abgeleitet werden:

$$p_c = \frac{2}{f_{avg}} \quad 2.3$$

f_{avg} gibt hierbei die mittlere Anzahl an Funktionalitäten an.

2.2 Polymerisationen in Emulsionen

2.2.1 Emulsionen

Die Bezeichnung für ein heterogenes Gemisch aus zwei Phasen, die nicht miteinander mischbar sind, lautet Dispersion. Für die Benennung der beiden Phasen gibt es verschiedene Möglichkeiten, Dispersionsmedium und dispergierte Phase oder innere und äußere Phase, um zwei Möglichkeiten zu nennen.

Die beiden Phasen können hierbei im gleichen Aggregatzustand oder in unterschiedlichen vorliegen. Tabelle 2.1 gibt eine Auflistung der verschiedenen Dispersionen und der Aggregatzustände ihrer Phasen.

Tabelle 2.1: Dispersionsarten.^[16]

dispergierte Phase	Dispersionsmedium	Name der Dispersion
flüssig	gasförmig	flüssiges Aerosol
fest	gasförmig	festes Aerosol
gasförmig	flüssig	Schaum
flüssig	flüssig	Emulsion
fest	flüssig	Sol, Suspension
gasförmig	fest	fester Schaum
flüssig	fest	feste Emulsion
fest	fest	Feststoffgemenge

Wie aus obiger Tabelle zu entnehmen ist, bestehen Emulsionen aus zwei flüssigen Phasen. Die beiden Phasen einer Emulsion bestehen üblicherweise aus einer wässrigen Phase und einer Phase aus Kohlenwasserstoffen, wie beispielsweise Toluol, die man als Ölphase bezeichnet. Daher gibt es eine einfache Bezeichnungsweise, aus der man schließen kann, welches das Dispersionsmedium ist und welches die innere Phase: Öl-in-Wasser-Emulsionen (O/W) bestehen aus dispergierten Öltröpfchen in einer wässrigen Phase und Wasser-in-Öl-Emulsionen (W/O) vice versa.

2.2.1.1 Stabilität von Emulsionen

Die Stabilität von Emulsionen wird entscheidend durch die vorherrschende Oberflächenspannung der inneren Phase beeinflusst. Oberflächenspannung entsteht durch attraktive van-der-Waals Wechselwirkungen zwischen den Molekülen einer Phase. Diese Wechselwirkungen sind in Abbildung 2.5 durch Pfeile dargestellt.

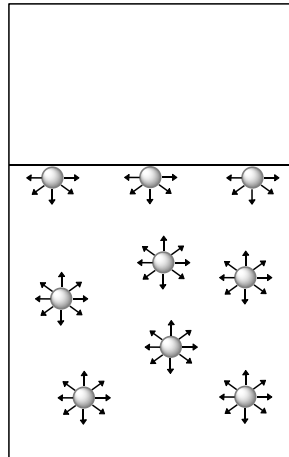


Abbildung 2.5: Graphische Darstellung der attraktiven Wechselwirkungen zwischen Molekülen einer Phase.

An der Grenzfläche der inneren (dunkel dargestellten) zur äußeren (hellen) Phase ist die resultierende Kraft, die auf die Moleküle wirkt, nach innen gerichtet. Die Moleküle folgen dieser Kraft und entfernen sich von der Oberfläche. Aufgrund dieser Bewegung, die in Flüssigkeiten auftritt, bildet sich immer die kleinstmögliche Oberfläche, sofern zu der beschriebenen resultierenden Kraft keine entgegenwirkende Kraft hinzukommt.

Bei Emulsionen sind Tröpfchen der dispergierten Phase im Dispersionsmedium fein verteilt. Die Oberfläche und somit die Grenzfläche zwischen den beiden Phasen ist sehr groß. Da beide Phasen nicht miteinander mischbar sind, kommt zur attraktiven Kraft innerhalb der Phase noch eine repulsive Kraft zwischen den Phasen hinzu. Um diese Grenzflächenspannung herabzusetzen, werden sogenannte grenzflächenaktive Substanzen eingesetzt. Emulgatoren sind ein Beispiel hierfür. Die Natur des Emulgators bestimmt auch ob eine O/W- oder eine W/O-Emulsion gebildet wird. Einen empirischen Richtwert bildet der Hydrophil-Lipophil-Balance-Wert (HLB-Wert) einer grenzflächenaktiven Substanz oder auch Bancrofts Regel:

„A hydrophile colloid will tend to make water the dispersing phase while a hydrophobe colloid will tend to make water the disperse phase.“^[17]

Für HLB-Werte gilt im Allgemeinen: je niedriger der Wert, desto höher ist die Tendenz, eine Wasser-in-Öl Emulsion zu bilden. Allerdings ist diese Tendenz zusätzlich temperaturabhängig. Unterhalb der sogenannten

Phaseninversionstemperatur (PIT) sind nichtionische, grenzflächenaktive Substanzen hydrophil und bilden so O/W-Emulsionen, wogegen sie oberhalb dieser Temperatur das Gegenteil tun.^[18]

2.2.2 Emulsionen mit hohem Anteil an interner Phase („High Internal Phase“-Emulsion)

Emulsionen in denen die dispergierte Phase einen Volumenanteil von mehr als 74.05% einnimmt, nennt man „High Internal Phase“-Emulsionen (HIPE).^[19] Obwohl Emulsionen mit einem Volumenanteil von mehr als 50% innerer Phase als Emulsionen mit hoher innerer Phase bezeichnen könnten, wird 74,05 Vol.-% als Grenze genommen. Dieser Volumenanteil stellt die Grenze dar, da dies das maximale Packungsvolumen für gleichgroße Kugeln in einem beliebigen Raum angibt. Im Umkehrschluss bedeutet dies, dass die Tröpfchen in HIPEs entweder nicht monodispers sind oder dass die Tröpfchen keine sphärische Form mehr besitzen. Theoretische Berechnungen zu dieser Fragestellung führten zu dem Ergebnis, dass eine Deformation der Tröpfchen zu rhomboedrischen Dodekaedern bei 74 Vol.-% bis 94 Vol.-% innerer Phase günstiger ist als eine polydisperse Verteilung der Tröpfchen.^[20]

Durch die Deformation zu rhomboedrischen Strukturen entstehen mit steigendem Volumenanteil der inneren Phase größere Kontaktflächen zwischen benachbarten Tröpfchen (Abbildung 2.6 dunkel schraffierte Bereiche).

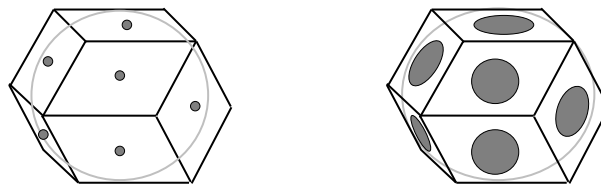


Abbildung 2.6: Bildung von Kontaktflächen zwischen benachbarten Tröpfchen.^[21]

2.2.2.1 Stabilität von „High Internal Phase“-Emulsionen

Die unter 2.2.1.1 beschriebenen Grundlagen für stabile Emulsionen gelten auch für „High Internal Phase“-Emulsionen (HIPEs). Zusätzlich, um sicherzustellen, dass statt

einer Inversion der Emulsion eine „High Internal Phase“-Emulsion entsteht, muss der Emulgator vollkommen unlöslich in der äußeren Phase sein. Bei der Verwendung von nichtionischen Emulgatoren muss daher aus dem unter 2.2.1.1 beschriebenen Grund die Temperatur des Systems kontrolliert werden. Außerdem muss darauf geachtet werden, dass die dispergierte Phase langsam und unter ständigem Rühren zu einer Mischung aus Öl Phase und Emulgator hinzugegeben wird.^[21]

Wichtig für eine stabile HIPE ist eine genügend hohe Emulgatorkonzentration. Je höher die Konzentration ist, desto mehr wird die Grenzflächenspannung erniedrigt. Daher erhält man eine stabilere Emulsion.

Ein weiterer Aspekt für die Stabilität von HIPEs ist die in der wässrigen Phase enthaltene Elektrolytkonzentration. Durch eine erhöhte Elektrolytkonzentration in den Emulsionströpfchen entsteht ein osmotischer Druck, der dem Laplace-Druck der Tröpfchen entgegenwirkt und somit eine Ostwald-Reifung verhindert. Dieses Prinzip wird auch in sogenannten Miniemulsionen^[22] angewendet, um eine möglichst kleine Tröpfchengröße zu gewährleisten.

HIPEs haben hohe Viskositäten. Die hohe Viskosität beeinflusst die Menge an innerer Phase, die in der Emulsion dispergiert werden kann. Somit wird auch durch die Viskosität der Emulsion die Stabilität beeinflusst.^[23]

2.2.3 Polymerisation der kontinuierlichen Phase einer Emulsion mit hohem Anteil an interner Phase (PolyHIPE)

Durch die Polymerisation von Monomeren in der kontinuierlichen Phase einer „High Internal Phase“-Emulsion (HIPE) entstehen poröse Strukturen. Das erhaltene Polymer wird nun als PolyHIPE bezeichnet.^[24]

Die poröse Struktur entsteht aus den Kontaktflächen in Abbildung 2.6. Es entsteht eine sogenannte offene Zellstruktur während der Polymerisation von HIPEs. Mit anderen Worten, die innere Phase in der gesamten Emulsion ist verbunden.

Neben der Zunahme an innerer Phase ist für die Bildung einer offenen Zellstruktur eine ausreichende Menge an Emulgator notwendig. So ist selbst bei einem Volumenverhältnis von 97:3 eine sogenannte geschlossene Zell-Struktur („closed-

cell“ Struktur) durch eine zu geringe Menge an Emulgator möglich.^[25] Grund hierfür ist, dass die Emulgatormenge die Dicke des Films zwischen zwei verschiedenen Tröpfchen bestimmt. Bei einer kritischen Filmdicke werden sogenannte Fenster bei der Polymerisation gebildet.^[26] Zurückgeführt wird dies auf die Volumenkontraktion bei der Polymerisation.^[27]

Voraussetzung für die Bildung einer PolyHIPE ist die Herstellung einer stabilen HIPE. Bedingung hierfür ist wiederum, dass die Monomere genügend hydrophob sind, um nicht in die wässrige Phase zu diffundieren. Des Weiteren muss gewährleistet sein, dass die Polymerisation nicht inmitten der HIPE-Herstellung beginnt.

2.3 Pickering-Emulsionen

Wie bereits beschrieben, sind Emulsionen nicht ohne grenzflächenaktive Substanz stabil. Abgesehen von löslichen Emulgatoren sind auch feste Partikel in der Lage Emulsionen zu stabilisieren. Diese Art von Emulsionen werden nach Spencer Umfreville Pickering^[28] Pickering-Emulsionen genannt.

Für Partikel, die zur Stabilisierung von Emulsionen eingesetzt werden, ist der Kontaktwinkel das Äquivalent zur hydrophil-lipophilen Balance. In Abbildung 2.7 sind zwei Möglichkeiten aufgezeigt. Hydrophile Partikel (links) werden stärker von Wasser benetzt und der größte Teil der Partikel befindet sich in der wässrigen Phase. Der Kontaktwinkel ist daher kleiner als 90° , und es werden Öl-in-Wasser Emulsionen stabilisiert. Partikel mit Kontaktwinkeln größer als 90° (rechts) sind hydrophob, und sie stabilisieren Wasser-in-Öl Emulsionen.^[29]

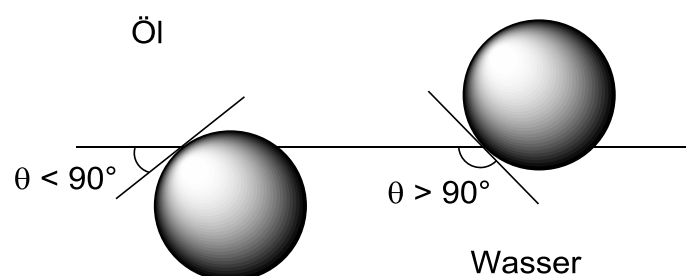


Abbildung 2.7: Kontaktwinkel von Partikeln an einer W/O-Grenzfläche.

Wenn allerdings die Partikel zu hydrophob bzw. hydrophil sind, sammeln sie sich nicht an der Grenzfläche zwischen den Phasen, sondern bleiben in ihrer jeweiligen Phase dispergiert und stabilisieren somit die Emulsion nicht.^[29]

Die eigentliche Stabilisierung geschieht dadurch, dass die Partikel sich an der Grenzfläche zwischen zwei Phasen sammeln und dort einen undurchdringlichen Film bilden. Durch diesen Partikelfilm wird Koaleszenz verhindert. Um eine Stabilisierung zu ermöglichen, müssen bestimmte Parameter wie Partikelgröße, -form und -konzentration, aber auch die Benetzbarkeit sowie die Wechselwirkungen zwischen Partikeln auf das System abgestimmt werden.

2.3.1 Poly-HIPEs via Pickering-Emulsionspolymerisationen

Bei der konventionellen Darstellung von PolyHIPEs werden Emulgatoren wie Sorbitanmonooleat (Span 80) verwendet. Diese Emulgatoren sind nur schwer zu entfernen aus dem entstehenden Monolith. Die Stabilisierung mittels Partikeln bildet daher eine Alternative zu den löslichen grenzflächenaktiven Substanzen.

Die Schwierigkeit besteht allerdings darin, Emulsionen mit einem hohen Anteil an innerer Phase herzustellen. Pickering-Emulsionen tendieren zur Inversion ab bestimmten Volumenanteilen innerer Phase. Dies wurde von Kralchevsky et al.^[30] durch ein theoretisches Modell belegt. Experimentell konnte dies von Binks et al.^[31] bestätigt werden. Sowohl Wasser-in-Öl Emulsionen mit hydrophobem Silica als auch o/w Emulsionen mit hydrophilem Silica invertierten ab einem Anteil von 70% innerer Phase.

Bisher konnten Poly-Pickering-HIPEs durch verschiedene Partikel, wie Kohlenstoffnanotubes^[32], Mikrogel Partikel^[33] Titandioxid^[34] und Silica-Partikel^[35], stabilisiert werden.

Damit W/O-Emulsionen stabilisiert werden können, müssen hydrophobe Partikel eingesetzt werden, die einen Kontaktwinkel größer 90° haben. Um die Benetzbarkeit eines Partikels zu variieren und somit auf das gewünschte System einzustellen, können Partikeloberflächen funktionalisiert werden.

Bei Silica-Partikeln kann eine Funktionalisierung bereits durch physikalische Adsorption von Tensiden erfolgen. Die Moleküle werden durch elektrostatische Wechselwirkungen auf der Oberfläche gehalten.^[35b] Eine weitere Methode zur Oberflächenmodifizierung ist die Kondensation von Silanen zur kovalenten Bindungsbildung.^[35a]

Durch die beiden unterschiedlichen Stabilisierungsmethoden von HIPEs entstehen auch strukturell Unterschiede. Die Stabilisierung der Poly-Pickering-HIPEs verläuft, wie beschrieben, durch die Ausbildung eines undurchdringlichen Partikelfilms. Die charakteristische „open-cell“ Morphologie in herkömmlichen PolyHIPEs wird jedoch bedingt durch die bei der Polymerisation der kontinuierlichen Phase entstehenden Verbindungsfenster der Emulsionströpfchen. Bei Partikel-stabilisierten HIPEs bleibt der Film auch nach der Polymerisation intakt, sodass eine „closed cell“ Morphologie entsteht. Dies bedeutet, dass die innere Phase bei Poly-Pickering-HIPEs nicht vollständig verbunden ist. Verbindungen zwischen den verschiedenen Zellen wird nur durch mechanische Kräfte während beispielsweise dem Trocknungsprozess hervorgerufen.^[36]

3 Charakterisierungsmethoden

Durch den hohen Grad an Quervernetzung in den hergestellten PolyHIPEs sind diese unlösliche Monolithe. Daher unterscheiden sich die für die Charakterisierung der PolyHIPEs verwendeten Methoden, insbesondere die spektroskopischen Untersuchungsmethoden, von den herkömmlichen Methoden der Polymeranalytik. Es wird hier näher auf Festkörper-NMR- und UV/VIS-Spektroskopie als spektroskopische Methoden eingegangen.

Des Weiteren werden das Rasterelektronenmikroskop sowie die Oberflächenbestimmung mittels Gassorptionsisothermen als Methoden zur Oberflächenanalyse erläutert.

3.1 Festkörper-NMR-Spektroskopie

In einem Kernspinresonanzspektrometer (NMR: nuclear magnetic resonance) können alle Kerne mit einem von Null verschiedenen Kernspin angeregt werden. Die häufigsten Kerne, die mittels NMR untersucht werden, sind ^1H und ^{13}C , da diese in jedem organischen Molekül zu finden sind.

Die Signalentstehung, sowie die chemische Verschiebung entstehen bei der Festkörper-NMR-Spektroskopie analog zur NMR-Spektroskopie aus Lösung. Der größte Unterschied der beiden Methoden äußert sich im Spektrum. Die Signale in Festkörper-NMR-Spektren sind stark verbreitert gegenüber denen im Flüssig-NMR. Ursache hierfür ist die dipolare Kopplung, d.h. die Wechselwirkung zweier Kernspins.^[37]

Die Halbwertsbreite der Linien im Spektrum kann durch die sogenannte Rotation am magischen Winkel (magic-angle-spinning, MAS), die schnelle Rotation der Probe in einem bestimmten Winkel bezüglich des Magnetfeldes, verringert werden. Dieser Winkel beträgt 54.7° . Die Rotationsfrequenz liegt hierbei im Kilohertz-Bereich.

3.2 Diffuse Reflexionsspektroskopie (DRS)

Zur Aufnahme eines UV/Vis-Absorptionsspektrums von unlöslichen Substanzen wird eine sogenannte Ulbricht-Kugel verwendet, dabei wird zuerst die Reflexion der Substanz gemessen und dann in die Absorption transformiert.

Wenn ein einfallender Lichtstrahl auf eine fein gemahlene Probe trifft, so findet an der Oberfläche eine diffuse Reflexion statt. Diese Reflexion ist der „farbige Widerschein“ der Probe.^[38] In der Ulbricht-Kugel wird ein Referenzstrahl getrennt von dem diffus reflektierten Licht der Probe detektiert. So ist eine Analyse des von der Probe reflektierten Lichtes möglich (siehe Abbildung 3.1). Um aus der diffusen Reflexion Absorptionseigenschaften des Materials abzuleiten, wird die Kubelka-Munk-Transformation angewendet. Sie stellt einen linearen Zusammenhang zwischen der Reflexion und der Absorption her.^[39]

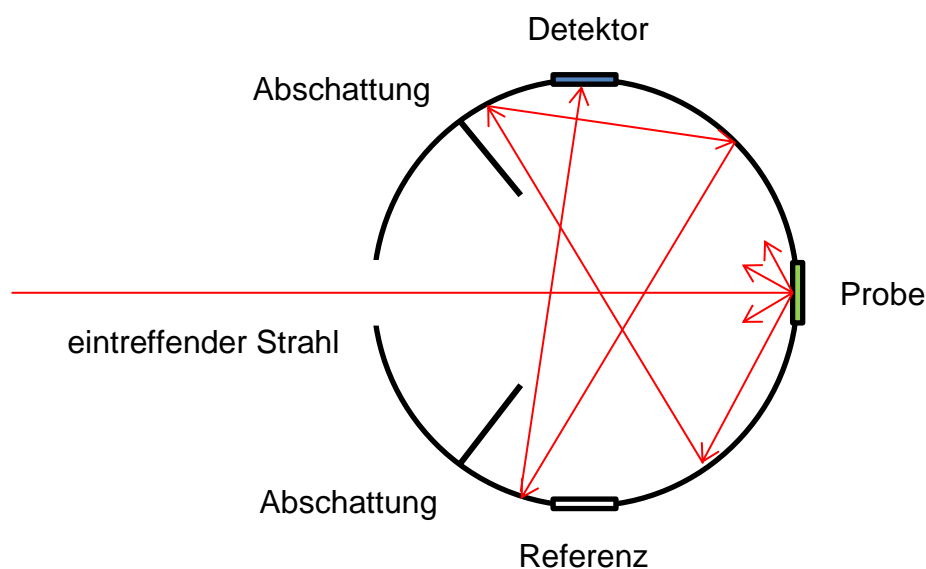


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des Funktionsprinzips einer Ulbricht-Kugel zur diffusen Reflexion.

3.3 Rasterelektronenmikroskop (REM)

Für die Auflösung sehr kleiner Strukturen werden Elektronenmikroskope benötigt. Das Auflösungsvermögen wird bestimmt durch die Wellenlänge der verwendeten Strahlung. Im Rasterelektronenmikroskop wird ein Elektronenstrahl mit einstellbarer Spannung verwendet. Dieser wird durch elektromagnetische Linsen fokussiert und

kann dann rasterförmig über die Probe bewegt werden.^[40] Die Elektronen wechselwirken mit der Oberfläche des Materials. Durch diese Wechselwirkung werden Elektronen aus dem Material herausgelöst, sogenannte Sekundärelektronen (Abbildung 3.2 rot dargestellt), welche dann detektiert werden und das Bild ergeben. Streuung der detektierten Elektronen wird minimiert, indem man die Proben im Ultrahochvakuum untersucht. Um lokale Aufladungen durch den Elektronenstrom zu verhindern, können Proben mit einem dünnen Film von leitenden Materialien, wie Graphit oder Metallen, überzogen werden. Dieser Vorgang wird „Sputter Coating“ genannt.^[41]

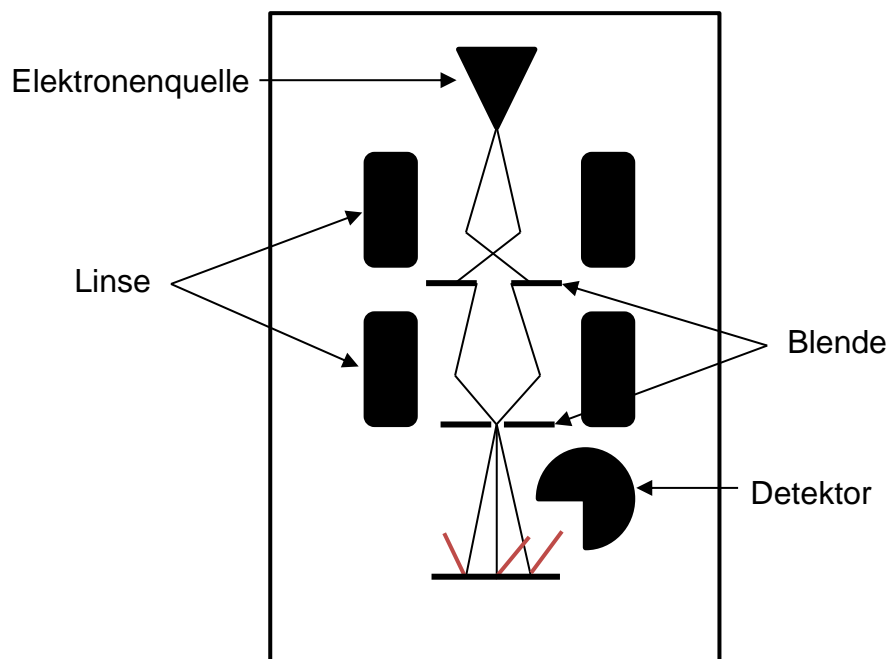


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung des Aufbaus eines Rasterelektronenmikroskops.^[41]

3.4 Gassorptionstheorie zur Oberflächenbestimmung

Grundsätzlich ist es möglich, dass sich auf einer Oberfläche Gasmoleküle anlagern. Diese Anlagerung kann auf zwei verschiedene Arten geschehen. Einerseits ist eine chemische Bindungsbildung möglich und zum anderen kann die Adsorption auch auf physikalischen Wechselwirkungen beruhen. Den ersten Fall nennt man Chemisorption und den zweiten Physisorption.

Im Falle einer Chemisorption kann die Oberfläche eines Materials nur mit einer monomolekularen Schicht an Adsorpt, dem chemisorbierten Stoff, bedeckt werden.

Bei Physisorption besteht die Möglichkeit weiterer Anlagerung von Molekülen. Untersucht wird die Anlagerung von Gasmolekülen mittels der Gassorptionsisothermen. Auf diese Weise ist es möglich die Oberfläche von porösen Materialien zu bestimmen. ^[42]

Brunauer, Deming, Deming und Teller haben fünf verschiedene Formen von Adsorptionsisothermen identifiziert und konnten die unterschiedlichen Verläufe auf unterschiedliche Wechselwirkungen zwischen Adsorbat und Adsorpt sowie auch das Auftreten von verschiedenen Porenarten (siehe Abbildung 3.3) zurückführen. ^[43] Auf diesen verschiedenen Typen basiert die moderne Klassifikation von IUPAC.

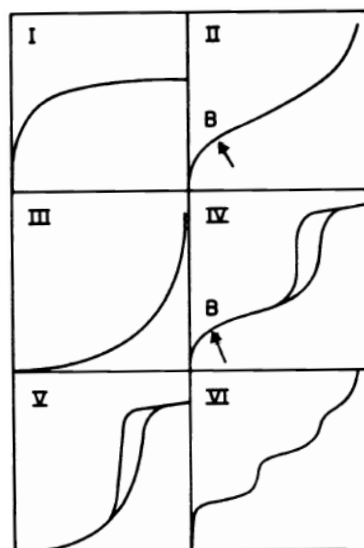


Abbildung 3.3: Verschiedene Typen der Adsorptionsisothermen. ^[44]

Typ I (siehe Abbildung 3.3 oben links) beschreibt den Verlauf der Adsorption für eine Monoschicht bei starker Adsorption. Die Typen II und III sind charakteristisch für Polyadsorptionsschichten und die Verläufe IV und V treten vorwiegend bei porösen Strukturen auf. Die Stufen der Isotherme des Typ VI werden hervorgerufen durch die schrittweise verlaufende Multischicht-Adsorption auf einheitlichem unporösem Material. ^[42]

Zur mathematischen Beschreibung der Isothermen gibt es verschiedene Ansätze. Zu den am meisten verwendeten gehören, unter anderen, die Gleichungen von Henry ^[45] und Langmuir ^[46]. 1938 erweiterten Brunauer, Emmett und Teller (BET) die Theorie von Langmuir von einer monomolekularen Adsorptionsschicht auf eine Polyschichtadsorption: ^[47]

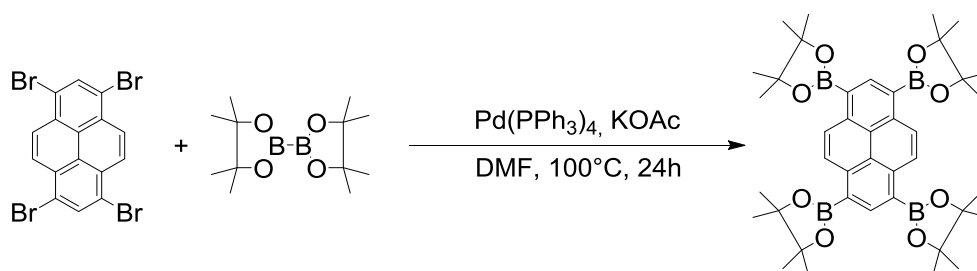
$$\frac{p}{\Gamma(p_0 - p)} = \frac{1}{K\Gamma_\infty} + \frac{p(K - 1)}{p_0 K \Gamma_\infty} \quad 3.1$$

Die BET-Methode ist heutzutage die Standardmethode zur Oberflächenbestimmung.

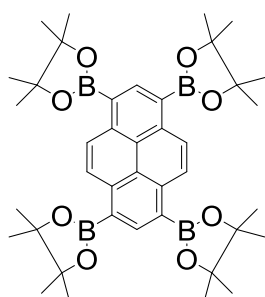
4 Experimenteller Teil

4.1 Herstellung von konjugierten Vernetzern

4.1.1 1,3,6,8-Tetrakis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)pyren



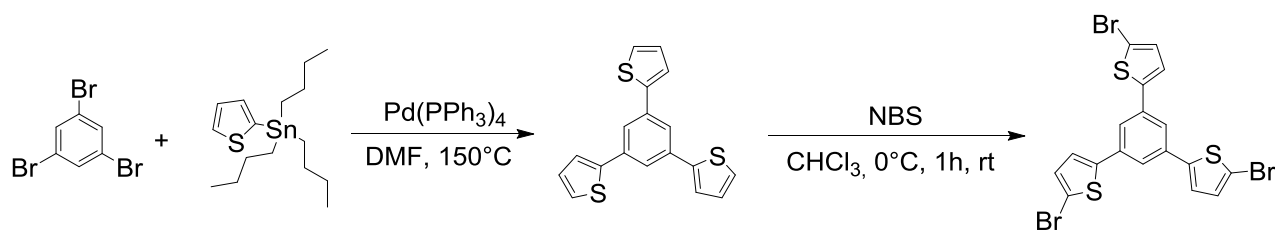
Eine Mischung aus 200 mg (0.386 mmol) 1,3,6,8 – Tetrabromopyren, 230 mg (2.32 mmol) Kaliumacetat, 35 mg (0.03 mmol) Tetrakis(triphenylphosphine)palladium und 1.176 g (4.63 mmol) Bis(pinacolato)diboron in 75 mL wasserfreiem Dimethylformamid wurde 24 h bei 100 °C unter Stickstoff gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die grüne Lösung mit Dichlormethan verdünnt und mit Wasser gewaschen (3 x 50 mL). Die organische Phase wurde über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde reduziert und das Produkt wurde durch Rekristallisation aus Methanol erhalten.



Analytische Daten

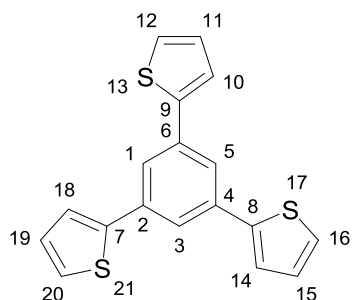
¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃) δ/ppm: 1.20-1.60 (m, 56H, alkylH), 7.71-8.63 (m, 6H, arylH); Ausbeute: 145 mg gelber Feststoff (0.21 mmol entspricht 53% bezogen auf 1,3,6,8 – Tetrabromopyren)

4.1.2 1,3,5-Tri(5-bromothiophen-2-yl)benzol



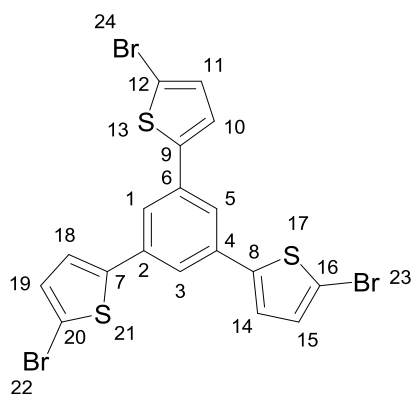
Zu einer Lösung von 630 mg (2 mmol) 1,3,5-Tribrombenzol in 20 mL wasserfreiem Dimethylformamid wurden 2.47 g (6.6 mmol) 2-(Tributylstannyl)thiophen und 115 mg (0.1 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium gegeben. Die rote Reaktionsmischung wurde in einer Mikrowelle bei konstant 150 °C für eine Stunde erhitzt. Die erhaltene schwarze Lösung wurde nach dem Abkühlen mit Dichlormethan verdünnt und einmal mit gesättigter Natriumbicarbonatlösung und zweimal mit destilliertem Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde mit einem Rotationsverdampfer reduziert. Über die restliche Lösung wurde kaltes Methanol geschichtet und nach 24 h bei -8 °C wurde das reine Produkt erhalten.

Zu 400 mg (1.23 mmol) 1,3,5-Trithiophen-2-ylbenzol in Chloroform/Eisessig (10:1) wurde 660 mg (4.7 mmol) *N*-Bromsuccinimid gegeben. Die Reaktionsmischung wurde eine Stunde bei 0 °C gehalten und danach auf Raumtemperatur gebracht. Nach 16 h wurde die Reaktion durch Zugabe von Wasser gestoppt und die Reaktionsmischung wurde mit Chloroform extrahiert. Die organische Phase wurde mit einer gesättigten Natriumbicarbonatlösung und Wasser gewaschen und anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde reduziert und anschließend mit kaltem Methanol überschichtet.

Analytische Daten

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3) δ /ppm: 7.13 (dd, $J = 5.1$, 3.8 Hz, 3H, H11,15,19), 7.34 (dd, $J = 5.1$, 1.2 Hz, 3H, H10,14,18), 7.42 (dd, $J = 3.6$, 1.2 Hz, 3H, H12,16,20), 7.75 (s, 3H, H1,3,5); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ /ppm: 122.19 (C1,3,5), 124.00 (C10,14,18), 125.53 (C11,15,19),

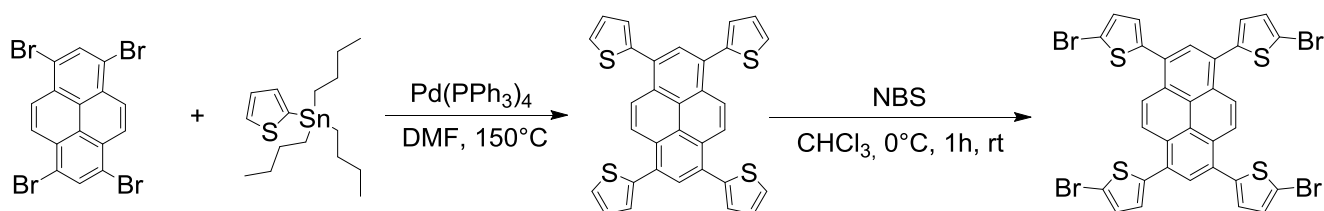
128.24 (C12,16,20), 135.83 (C2,4,6), 143.66 (C7,8,9); Ausbeute: 400 mg beiger Feststoff (1.23 mmol entspricht 62% bezogen auf 1,3,5-Tribrombenzol)



Analytische Daten

MALDI-TOF-MS: $m/z = 561.16$; $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3) δ/ppm : 7.07 (d, $J = 3.8$ Hz, 3H, H10,14,18), 7.13 (d, $J = 3.8$ Hz, 3H, H11,15,19), 7.53 (s, 3H, H1,3,5); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ/ppm : 122.35 (C1,3,5), 124.39 (C10,14,18), 131.15 (C12,16,20), 135.40 (C2,4,6), 144.53 (C7,8,9); Ausbeute: 530 mg beiger Feststoff (0.94 mmol entspricht 71% bezogen auf 1,3,5-Trithiophen-2-ylbenzol)

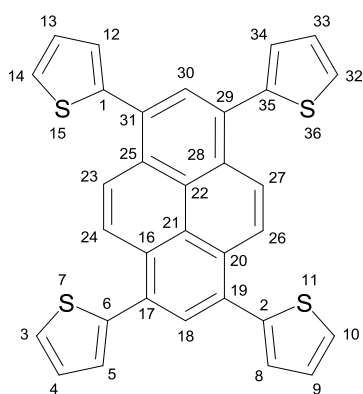
4.1.3 1,3,6,8-Tetrakis(5-bromothiophen-2-yl)pyren



1.04 g (2.0 mmol) 1,3,6,8-Tetrabromopyren wurden in 20 mL wasserfreiem Dimethylformamid gelöst. Zur erhaltenen Lösung wurden 3.28 g (8.8 mmol) 2-(Tributylstannyl)thiophen und 115 mg (0.1 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin) palladium gegeben. Die Reaktion erfolgte bei 150 °C für 4 h in einer Mikrowelle. Es wurde ein Programm für konstante Temperatur gewählt, die Leistung wurde dynamisch der vom Gerät gemessenen Temperatur angepasst. Die Reaktionslösung wurde mit Dichlormethan verdünnt und anschließend mit Natriumbicarbonat und destilliertem Wasser gewaschen. Die Lösung wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde reduziert und mit Methanol überschichtet.

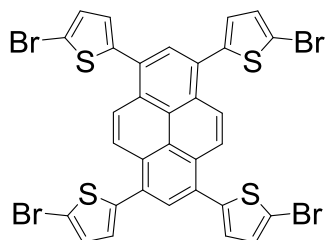
254 mg (1.43 mmol) *N*-Bromsuccinimid wurden zu 190 mg (0.36 mmol) 1,3,6,8-Tetra(thiophen-2-yl)pyren in Chloroform/Eisessig (10:1) gegeben. Die Mischung

wurde eine Stunde bei 0 °C und 72 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wurde durch Addition von Wasser abgebrochen und die Reaktionslösung wurde mit Chloroform extrahiert. Die organische Phase wurde mit Natriumbicarbonat und Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und anschließend wurde das Lösungsmittel reduziert. Das Produkt konnte durch Fällung mit kaltem Methanol erhalten werden.



Analytische Daten

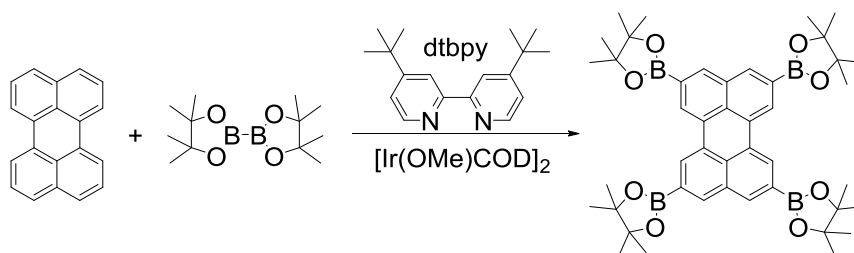
MALDI-TOF-MS: $m/z = 529.59$; $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3) δ/ppm : 8.52 (s, 4H, H_{23,24,26,27}), 8.24 (s, 2H, H_{18,30}), 7.52 (dd, $J = 5.1, 1.2$ Hz, 4H, H_{5,8,12,34}), 7.41 (dd, $J = 3.5, 1.2$ Hz, 4H, H_{3,10,14,32}), 7.31 – 7.19 (m, 4H, H_{4,9,13,33}). $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ 141.84 (C_{17,19,29,31}), 131.21 (C_{1,2,6,35}), 129.75 (C_{3,10,14,32}), 129.09 (C_{4,9,13,33}), 128.36 (C_{5,8,12,34}), 127.52 (C_{21,22}), 126.50 (C_{16,20,23,24,25,26,27,28}), 125.74 (C_{18,30}); Ausbeute: 392 mg gelber Feststoff (0.74 mmol entspricht 74% bezogen auf 1,3,6,8-Tetrabrompyren)



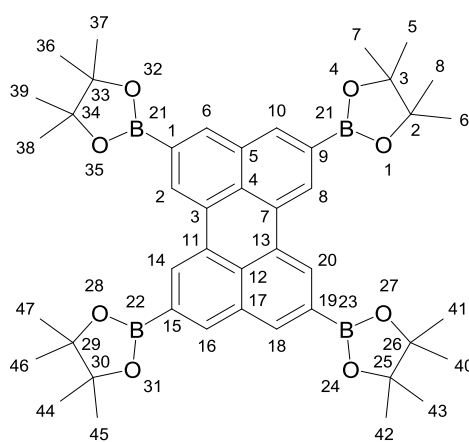
MALDI-TOF-MS: $m/z = 844.88$; Ausbeute: 187 mg gelber Feststoff (0.22 mmol entspricht 62% bezogen auf 1,3,6,8-Tetra(thiophen-2-yl)pyren)

Aufgrund der geringen Löslichkeit der Substanz war eine Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie nicht möglich. Mittels MALDI-TOF wurde die Reinheit auf 80% bestimmt.

4.1.4 2,5,8,11-Tetrakis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)perylene



500 mg (2 mmol) Perylen wurde zusammen mit 2.234 g (8.8 mmol) Bis(pinacolato)diboron, 27 mg (0.1 mmol) 4,4'-Ditertbutyl-2,2'-dipyridyl und 66 mg (0.1 mmol) 1,5-(Cyclooctadien)(methoxy)iridium(I)dimer in Cyclohexan gelöst. Die Mischung wurde für 160 h auf 80 °C erhitzt. Der überschüssige Ausgangsstoff Bis(pinacolato)diboron wurde mittels Kugelrohrdestillation bei 250 °C entfernt.^[48] Der Rückstand wurde durch Säulenchromatographie vom Katalysator befreit. Die Lösung wurde eingeeengt und anschließend wurde das restliche Lösungsmittel bei Raumtemperatur langsam verdampft. Es wurden orangefarbene Kristalle erhalten.



Analytische Daten

MALDI-TOF-MS: $m/z = 756.06$; ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) δ /ppm: 25.11 (methylC), 84.22 (C2,3,25,26,29,30,33,34), 121.74 (C1,9,15,19), 125.06 (C6,10,16,18), 126.04 (C5,17), 128.51 (2,8,14,20), 130.63 (C3,7,11,13), 136.20 (C4,12); Ausbeute: 350 mg orange Kristalle (0.56 mmol entspricht 28% bezogen auf Perylen)

Die Synthese und die Reinheit des Produkts werden in Kapitel 5 diskutiert.

4.2 Herstellung PolyHIPEs

Alle PolyHIPEs wurden nach der gleichen Vorschrift hergestellt, die an dieser Stelle einmalig ausgeführt wird.

Comonomer, Vernetzer und Tetrakis(triphenylphosphin)palladium wurden in 1 mL Toluol gelöst. Zur Lösung wurde Sorbitanmonooleat (Span 80) zugegeben. Das Rühren erfolgte mit einem Ultra-Turrax-Rührer. Während des Rührens wurde langsam die mit Kaliumcarbonat versetzte wässrige Phase zugegeben. Nach vollständiger Zugabe wurde die entstandene HIPE auf 80 °C über Nacht erhitzt. Nach vollständiger Vernetzung wurde das PolyHIPE zunächst mit Wasser und anschließend in einer Soxhlet Apparatur mit Dichlormethan/ Methanol (1:1) für 24 h gewaschen. Das gereinigte PolyHIPE wurde mit superkritischem CO₂ getrocknet.

In den sich anschließenden Absätzen werden die verwendeten Mengen an Chemikalien in tabellarischer Form aufgelistet.

4.2.1 PolyHIPEs aus 9,9'-Dihexylfluoren-2,7-diborsäurebis(1,3-propandiol)ester mit 1,3,5-Tribrombenzol als Comonomer

Die systematisch mit ER001 bezeichneten PolyHIPEs wurden gemäß obig beschriebener Vorschrift hergestellt. In Abbildung 4.1 ist das zugehörige Reaktionsschema aufgezeigt.

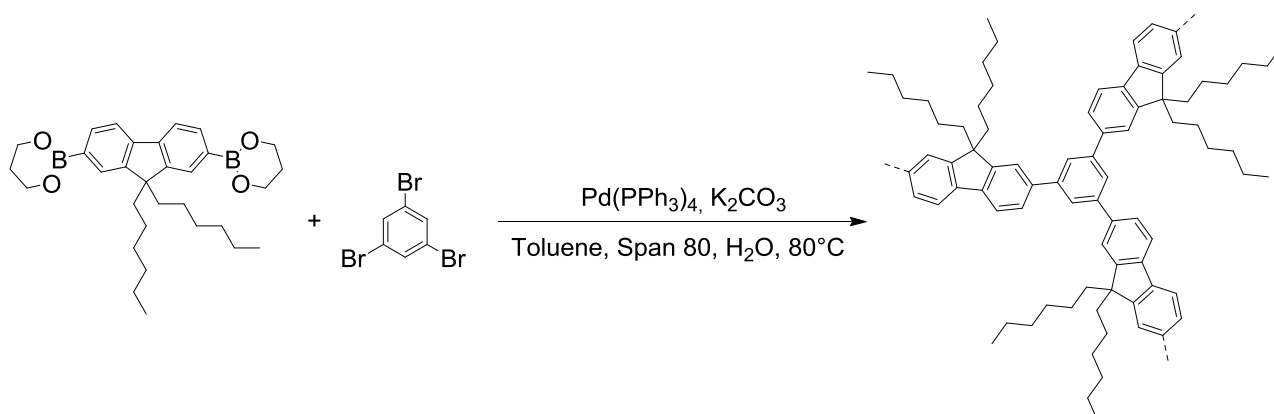


Abbildung 4.1: Reaktionsschema der Suzuki-Kupplung von 9,9'-Dihexylfluoren-2,7-diborsäurebis(1,3-propandiol)ester mit 1,3,5-Tribrombenzol.

Nachfolgend sind die verwendeten Ansatzgrößen der jeweiligen Proben in tabellarischer Form aufgelistet (siehe Tabelle 4.1)

Tabelle 4.1: Ansatzgröße für das PolyHIPE Hexyl/Benzol. Jeweils 114 mg K₂CO₃, 1 mL Toluol und 9 mL H₂O wurden verwendet.

Probe	<i>m</i>_{Hexyl} / mg	<i>m</i>_{Benzol} / mg	<i>m</i>_{Pd(PPh₃)₄} / mg	<i>m</i>_{Span 80} / mg
ER001B	100	43	22	105
ER001E	103	46	24	113
ER001F	107	46	33	212
ER001G	102	43	23	108
ER001H	102	44	15	100
ER001I	101	43	13	102
ER001J	102	44	16	100
ER001M	100	44	24	115
ER001N	104	43	19	100
ER001O	102	43	12	100
ER001P	102	43	12	116
ER001R	102	43	12	157
ER001S	102	43	12	150
ER001T	102	43	12	150
ER001U	102	43	12	205
ER001V	102	43	12	199
ER001W	102	43	12	199
ER001X	102	43	12	200
ER001AA	101	43	12	100
ER001AC	100	43	12	149
ER001AD	102	43	12	200
ER001AE	100	43	12	150
ER001AF	100	43	12	107
ER001AG	101	43	12	199
ER001AH	208	86	12	200
ER001AJ	102	43	24	308

Probe	$m_{\text{Hexyl}} / \text{mg}$	$m_{\text{Benzol}} / \text{mg}$	$m_{\text{Pd(PPh}_3)_4} / \text{mg}$	$m_{\text{Span 80}} / \text{mg}$
ER001AM	103	44	12	60
ER001AN	102	43	12	400
ER001AO	102	44	13	53
ER001AP	102	43	12	300
ER001AR	102	43	12	50
ER001AS	102	43	12	308
ER001AT	102	44	12	400

4.2.2 PolyHIPEs aus 9,9-Dioctyl-2,7-dibromfluoren mit 1,3,5-Phenyltriborsäuretris(pinacol)ester als Comonomer

Die als ER003 bezeichneten Substanzen besitzen die in Abbildung 4.2 gezeigte Struktur.

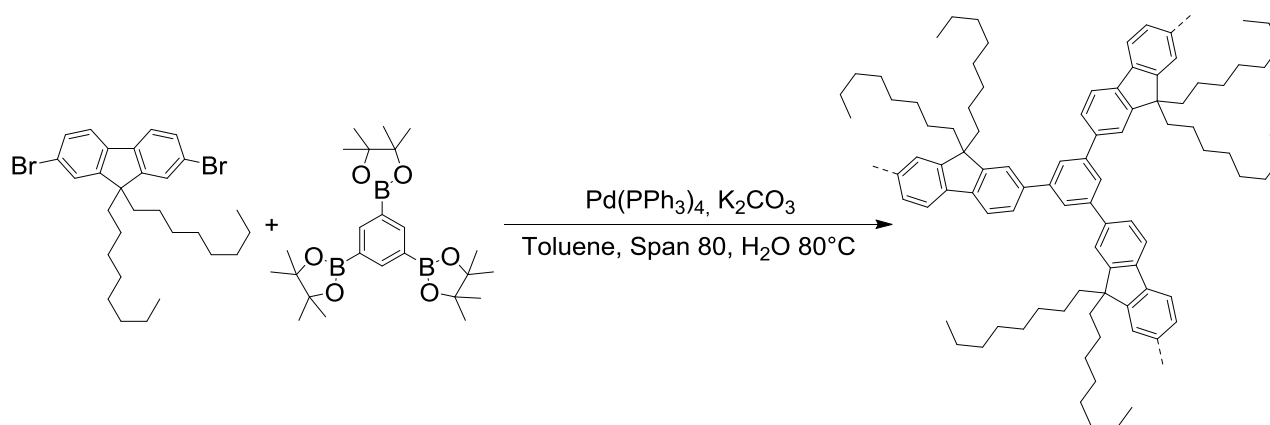


Abbildung 4.2: Reaktionsschema zur Suzuki-Kupplung von 9,9-Dioctyl-2,7-dibromfluoren mit 1,3,5-Phenyltriborsäuretris(pinacol)ester.

In Tabelle 4.2 sind die eingesetzten Mengen an Comonomer, Vernetzer und Katalysator aufgelistet.

Tabelle 4.2: Ansatzgröße für das PolyHIPE Oktyl/Benzol. Jeweils 114 mg K_2CO_3 , 100 mg Span 80, 1 mL Toluol und 9 mL H_2O wurden verwendet.

Probe	m_{Oktyl} / mg	m_{Benzol} / mg	$m_{Pd(PPh_3)_4} / \text{mg}$
ER003a	120	66	37
ER003b	110	66	25
ER003c	110	64	18

4.2.3 PolyHIPEs aus 9,9'-Dihexylfluoren-2,7-diborsäurebis(1,3-propandiol)ester mit 1,3,6,8-Tetrabrompyren als Comonomer

Alle Proben mit der Bezeichnung ER004 wurden nach dem in Abbildung 4.3 gezeigten Reaktionsschema hergestellt, wobei die jeweiligen Ansatzgrößen in Tabelle 4.3 aufgelistet sind.

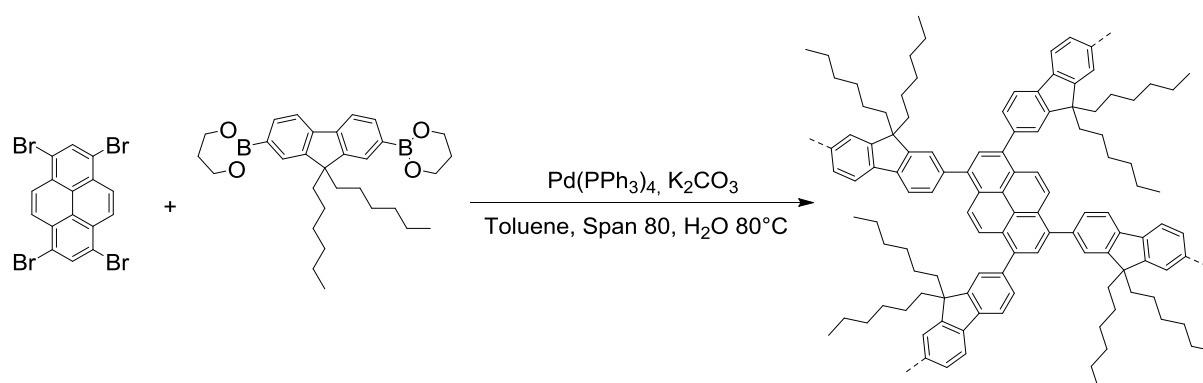


Abbildung 4.3: Reaktionsschema zur Suzuki-Kupplung von 9,9'-Dihexylfluoren-2,7-diborsäurebis(1,3-propandiol)ester mit 1,3,6,8-Tetrabrompyren.

Tabelle 4.3: Ansatzgröße für das PolyHIPE Hexyl/Pyren. Jeweils 114 mg K_2CO_3 , 1 mL Toluol und 9 mL H_2O wurden verwendet.

Probe	m_{Hexyl} / mg	m_{Pyren} / mg	$m_{Pd(PPh_3)_4} / \text{mg}$	$m_{Span\ 80} / \text{mg}$
ER004A	199	101	23	210
ER004B	190	102	19	131
ER004I	100	52	12	200
ER004J	200	104	12	200

4.2.4 PolyHIPEs aus 9,9'-Dihexylfluoren-2,7-diborsäurebis(1,3-propandiol)ester mit 1,3,5-Tri(5-bromothiophen-2-yl)benzol als Comonomer

Abbildung 4.4 zeigt die Reaktion zur Herstellung der PolyHIPE ER006. Die Mengenangaben der Reaktanden und des Tensids sind in tabellarischer Form in Tabelle 4.4 zu finden.

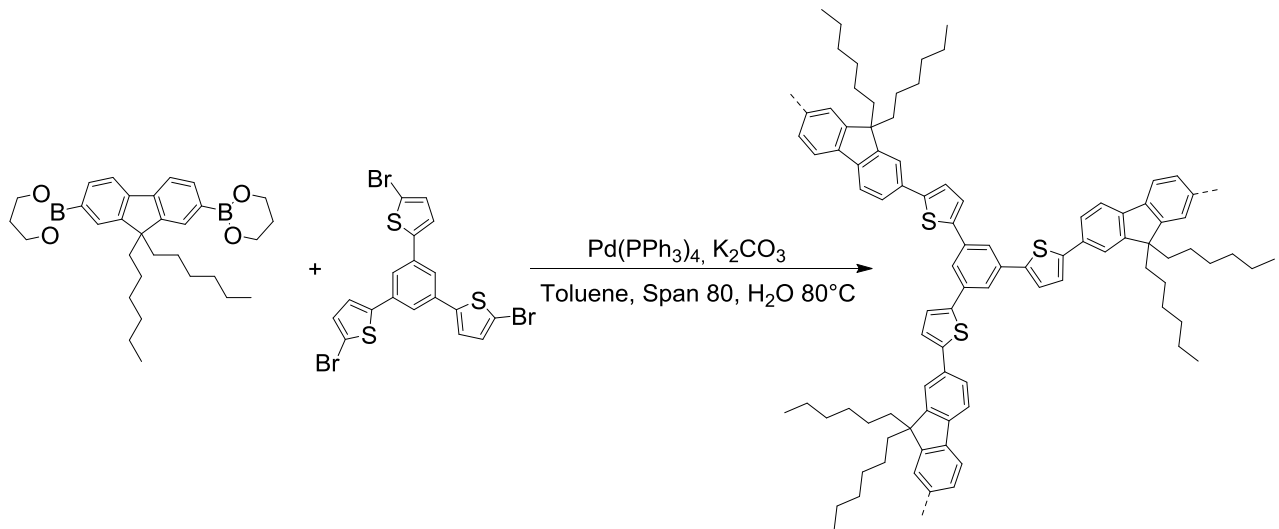
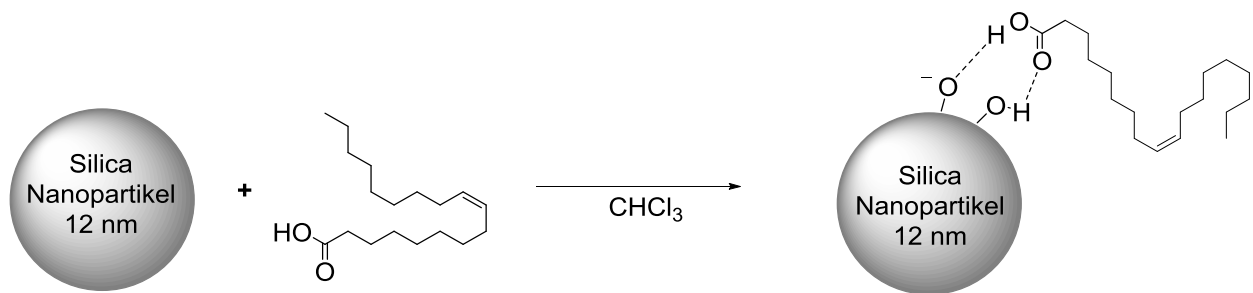


Abbildung 4.4: Reaktionsschema zur Suzuki-Kupplung von 9,9'-Dihexylfluoren-2,7-diborsäurebis(1,3-propandiol)ester mit 1,3,5-Tri(5-bromothiophen-2-yl)benzol.

Tabelle 4.4: Ansatzgröße für das PolyHIPE Hexyl/Thiophenbenzol. Jeweils 114 mg K₂CO₃, 1 mL Toluol und 9 mL H₂O wurden verwendet.

Probe	$m_{\text{Hexyl}} / \text{mg}$	$m_{\text{Thiophen}} / \text{mg}$	$m_{\text{Pd(PPh}_3)_4} / \text{mg}$	$m_{\text{Span 80}} / \text{mg}$
ER006A	100	78	8	100
ER006B	100	79	12	107
ER006C	104	78	17	106
ER006D	99	78	14	115
ER006E	105	78	12	99
ER006F	104	78	12	101

4.3 Hydrophobisierung von Silica – Nanopartikeln



Die Funktionalisierung der Silicapartikel erfolgte entsprechend der Literatur.^[35b] 1g der Silica-Nanopartikel wurde in einer Mischung aus Chloroform/Ölsäure (1:2 Molverhältnis) dispergiert. Nach drei stündigem Rühren wurde Methanol zur Lösung zugegeben um die Partikel zu gewinnen. Die Partikel wurden mehrmals redispergiert und um überschüssige Ölsäure zu entfernen. Die Partikel wurden zunächst an Luft und anschließend im Vakuumtrockenschrank bei 50 °C getrocknet. Der Anteil an Ölsäure wurde mittels thermogravimetrischer Analyse auf 3 Gew.% bestimmt.

4.4 Chemikalien

Tabelle 4.5: Auflistung der verwendeten Chemikalien

Name	CAS	Abkürzung	Hersteller	Reinheit
9,9-Dihexylfluoren-2,7-diborsäurebis(1,3-propandiol)ester	250597-29-6		Sigma– Aldrich	97%
Tribrombenzol	626-39-1		Alfa Aesar	98%
Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)	14221-01-3	Pd(PPh ₃) ₄	Sigma– Aldrich	99%
Kaliumcarbonat	584-08-7	K ₂ CO ₃	Grüssing	99.5%
Toluol	108-88-3	Tol	Sigma– Aldrich	≥ 99.7%
Sorbitanmonooleat	1338-43-8	Span 80	TCI	-
Dichlormethan	75-09-2	DCM	Fischer	HPLC
Methanol	67-56-1		VWR Chemicals	HPLC
Tetrabrompyren	128-63-2		Sigma– Aldrich	97%
Bis(pinacolato)diboron	73183-34-3		Combi- Blocks Inc.	98%
Kaliumacetat	127-08-2	KOAc	Fluka	≥99.0%
N,N-Dimethylformamid	68-12-2	DMF	Sigma– Aldrich	<50 ppm Wasser
Natriumsulfat	7757-82-6	Na ₂ SO ₄	Sigma– Aldrich	wasserfrei
9,9-Dioctyl-2,7-dibromfluoren	198964-46-4		Sigma– Aldrich	96%
1,3,5-Phenyltriborsäuretris(pinacol)ester	365564-05-2		Combi- Blocks Inc.	98%
2-(Tributylstannyl)thiophen	54663-78-4		Sigma– Aldrich	97%

Name	CAS	Abkürzung	Hersteller	Reinheit
N-Bromsuccinimid	128-08-5	NBS	Fluka	>95.0%
Chloroform	67-66-3	CHCl ₃	VWR Chemicals	HPLC
Natriumhydrogen carbonat	144-55-8	NaHCO ₃	Fischer	analytical reagent grade
Magnesiumsulfat	22189-08-8	MgSO ₄		getrocknet, reinst BP
Eisessig	64-19-7	AcOH	Fischer	-
Silica Nanopulver (12nm)	7631-86-9		Sigma- Aldrich	99.8%
Ölsäure	112-80-1		Merck	reinst
Perylen	198-55-0		Roth	>99%
1,5-(Cyclooctadien) (methoxy)iridium(I) dimer	12148-71-9	[Ir(OMe)COD] ₂	Sigma- Aldrich	-
4,4'-Ditertbutyl-2,2'- dipyridyl	72914-19-3	dtbpy	Sigma- Aldrich	98%
Cyclohexan	110-82-7		VWR Chemicals	HPLC
Deuterochloroform	865-49-6		Sigma- Aldrich	99.8%
Deuterotoluol	2037-26-5		Sigma- Aldrich	99.6%
1,3,5-Triethynylbenzol	756763-7		Alfa Aesar	98%
Triethylamin	121-44-8	Et ₃ N	Acros Organic	99%
Kupfer(I)iodid	7681-65-4	CuI		
Bis(triphenyl phosphin) palladium(II)dichlorid	13965-03-2		Sigma- Aldrich	98%

4.5 Geräte und Methoden

Massenspektrometrie: Die Massenspektren wurden von einem MALDI-TOF Massenspektrometer erhalten. Es wurde ein Bruker Time-of-flight MS Reflex III verwendet und die Rohdaten wurden mit dem Freeware Programm mMass (Version 5.5.0) ausgewertet.

Hochvakuumbeschichtung: Zur Probenvorbereitung für die Rasterelektronenmikroskopie wurden alle PolyHIPE Proben mit einem Film von entweder 2.5 nm, 5 nm oder 7.5 nm Platin in einem MED 020 von Bal-Tec besputtert.

Rasterelektronenmikroskop (REM): Für die Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen wurden zum einen ein Hitachi SU8000 sowie ein LEO Gemini 1530 von Zeiss bei einer Spannung von 3 kV verwendet.

Zur Probenvorbereitung wurde ein zuvor frisch geschnittenes Stück einer trockenen PolyHIPE auf einen Probenträger mit doppelseitig klebendem Tape geklebt. Anschließend wurden die Proben, wie unter Hochvakuumbeschichtung beschrieben, besputtert.

Oberflächenmessung und Porenverteilung: Die Polymeroberfläche und die Porengrößenverteilungen wurden mittels Stickstoffadsorption und –desorption bei 77.3 K, unter Verwendung eines Quantachrome Autosorb-1-MP (Quantachrome Instruments), bestimmt. Die Rohdaten wurden mit dem Programm QuadraWin™ von Quantachrome Instruments in Version 5.05 ausgewertet. Die Porenvolumina und Porengrößenverteilungen konnten durch Quenched Solid Density Functional Theory (QSDFT) aus den Stickstoff – Adsorptionsisothermen abgeleitet werden. Die Proben wurden vor der Messung für 24 h bei 100 °C entgast.

Thermogravimetrische Analyse (TGA): Die thermogravimetrische Analyse erfolgte in einem Mettler Toledo TGA 851 mit einer Heizrate von 10 K/min unter Stickstoffstrom.

Kernresonanzspektroskopie (NMR): Je 10 mg aller löslichen Substanzen wurden in 0.7 mL deuteriertem Lösemittel gelöst. Die ¹H-Spektren wurden entweder an einem Bruker Avance 250MHz NMR Spektrometer oder einem Bruker Avance 300

MHz NMR Spektrometer aufgenommen. Die ^{13}C -Spektren wurden mit dem Bruker Avance 300 MHz NMR Spektrometer aufgenommen.

Für die unlöslichen Substanzen wurden etwa 50 mg der Probe gemörsert und anschließend wurde ein Messröhrchen homogen mit Probe gefüllt. Die Aufnahme der Spektren erfolgte an einem Bruker Avance 300 MHz Gerät.

Die Auswertung der Daten erfolgte mit MestReNova von Mestrelab Research S.L..

UV/Vis/NIR-Spektroskopie: Die Spektren wurden an einem Perkin Elmer Lambda 900 aufgenommen. Als Standard wurde BaSO_4 verwendet. Die Datenauswertung erfolgte mit Origin Pro 9.

Infrarotspektroskopie (FT IR): Zur Aufnahme der Infrarotspektren wurden die Proben auf einen ATR-Kristall aufgetragen und mit einem Nicolet 730 von Agilent Technologies aufgenommen.

Fluoreszenzspektroskopie: Die Photolumineszenz wurde mit einem TIDAS II von J&M Analytik AG untersucht. Hierzu wurde eine unbestimmte Menge an fester Probe in die Probenkammer gegeben und mit der Wellenlänge des Absorptionsmaximum im zuvor bestimmten UV/Vis-Spektrum angeregt.

Mikrowelle: Die Mikrowellensynthese erfolgte in einer CEM Discover & Explorer SP Microwave in einem Programm mit einer konstanten Temperatur von und sich dynamisch der Temperatur anpassenden Leistung.

Ultra-Turrax-Rührer: Zur Herstellung der HIPEs wurde ein Ultra-Turrax T18 basic Rührer von IKA Works, Inc. bei einer Rührgeschwindigkeit von 10000 Umdrehungen pro Minute verwendet.

Kritisch-Punkt-Trocknung: Zur Trocknung der PolyHIPEs wurde der Kritisch-Punkt-Trockner CPD030 von Bal-Tec mit CO_2 verwendet.

Spritzenpumpe: Zur gleichmäßigen Zugabe der Kaliumcarbonatlösung während der HIPE Herstellung wurde das Modell KDS 100 von KD Scientific mit unterschiedlichen Zugaberaten verwendet .

Zentrifuge: Für die Nanopartikelgewinnung wurde eine Zentrifuge von Hettich Lab Technology verwendet. Es handelte sich um das Modell Rotixa RS 50.

5 Ergebnisse und Diskussion

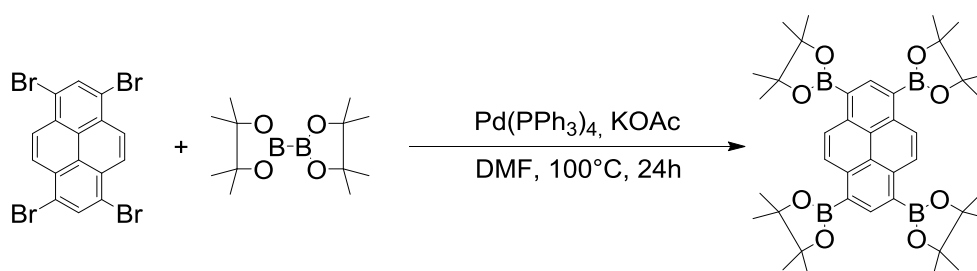
Im ersten Teil dieses Kapitels soll die Synthese der Vernetzer beschrieben werden. Im zweiten Teil wird zunächst auf die Charakterisierung der hergestellten PolyHIPEs eingegangen und anschließend werden die Maßnahmen zur Oberflächenvergrößerung erläutert. Im letzten Abschnitt sollen die Ergebnisse bei der Herstellung von Pickering-PolyHIPEs diskutiert werden.

5.1 Synthese von konjugierten Vernetzern

In diesem Abschnitt wird auf die Ergebnisse der Synthese von verschiedenen Vernetzern eingegangen. Die verschiedenen Vernetzer wurden synthetisiert, um die Auswirkungen auf die Größe der Oberfläche zu beobachten. Durch die Änderung des Vernetzers wird eine variierende Mikroporengröße und somit eine veränderte Oberflächengröße erwartet.

Die Vernetzer mit Thienyl-Substituenten wurden mit dem Hintergrund synthetisiert, eine Schwefel-Dotierung in dem durch thermische Behandlung erhaltenen, porösen Kohlenstoff zu erreichen.

5.1.1 1,3,6,8-Tetrakis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)pyren



1,3,6,8-Tetrakis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)pyren wurde synthetisiert, um einen Pyren-basierten Vernetzer mit guter Löslichkeit zu erhalten. Die Synthese erfolgte zunächst mit fünf Äquivalenten Bis(pinacolato)diboron. Zur Produktbestimmung erfolgte die Aufnahme eines Protonen-NMR-Spektrums. Dieses war allerdings nicht eindeutig für die Zuordnung der Produktstruktur. Daher erfolgte eine massenspektrometrische Bestimmung mittels MALDI-TOF. Das erhaltene Spektrum ist in Abbildung 5.1 zu sehen. Das vierfach substituierte Produkt hat eine molare Masse von 706.1 g/mol. Das Spektrum zeigt deutlich, dass mehrere Produkte entstanden sind, und zeigt des Weiteren, dass das gewünschte Produkt nicht das Hauptprodukt (siehe Tabelle 5.1) darstellt. Als Hauptprodukte sind die in Abbildung 5.2 abgebildeten Dimere entstanden. Die restlichen Nebenprodukte sind Oligomere des Pyrens.

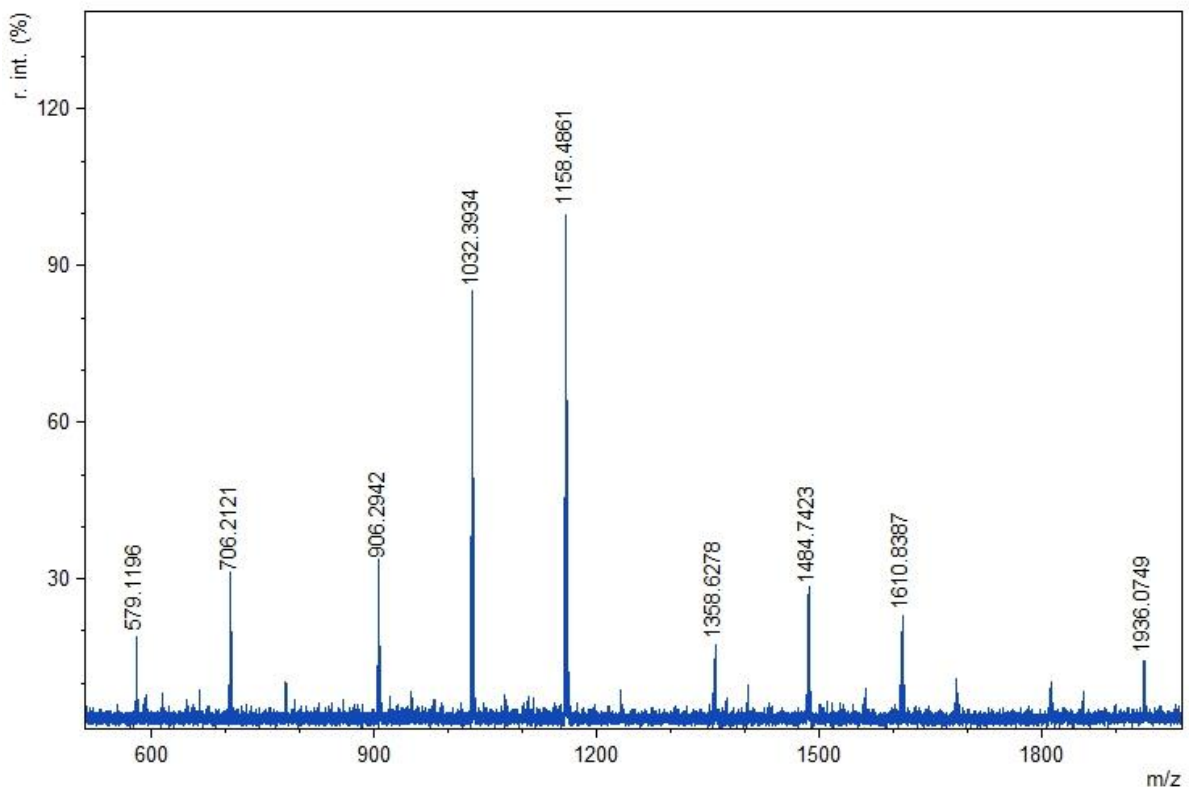


Abbildung 5.1: MALDI-TOF der Reaktion zu 1,3,6,8-Tetrakis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)pyren mit 5-fachem Überschuss an Bis(pinacolato)diboron.

Tabelle 5.1: Relative Signalintensitäten im MALDI-TOF.

m/z	rel. Intensität / %
706.21	28
1032.39	84
1158.49	100

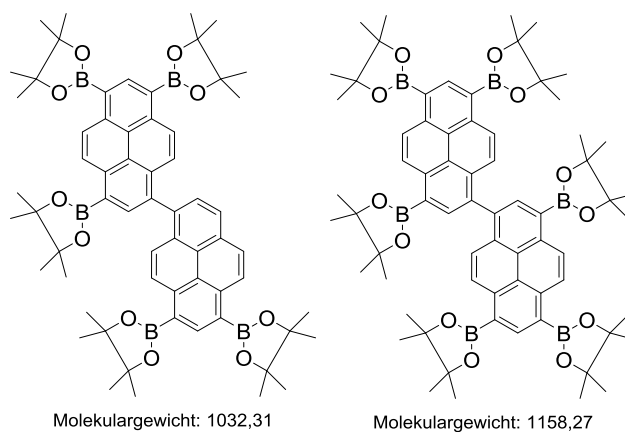


Abbildung 5.2: Hauptprodukte der Reaktion zu 1,3,6,8-Tetrakis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)pyren mit 5-fachem Überschuss an Bis(pinacolato)diboron.

Zur Verschiebung des Gleichgewichtes zu Gunsten des vierfach substituierten Pyrens wurde der Überschuss an Bis(pinacolato)diboron auf zwölf Äquivalente erhöht. Das aus der Reaktion erhaltene Produktgemisch ergab das in Abbildung 5.3 gezeigte Spektrum. Durch den erhöhten Überschuss konnte das Zielmolekül als Hauptprodukt erhalten werden (siehe Abbildung 5.3). Das Produkt konnte allerdings nicht rein nach einer chromatographischen Trennung erhalten werden. Mit Hilfe einer präparativen HPLC könnten die verschiedenen Produkte jedoch voneinander getrennt werden.

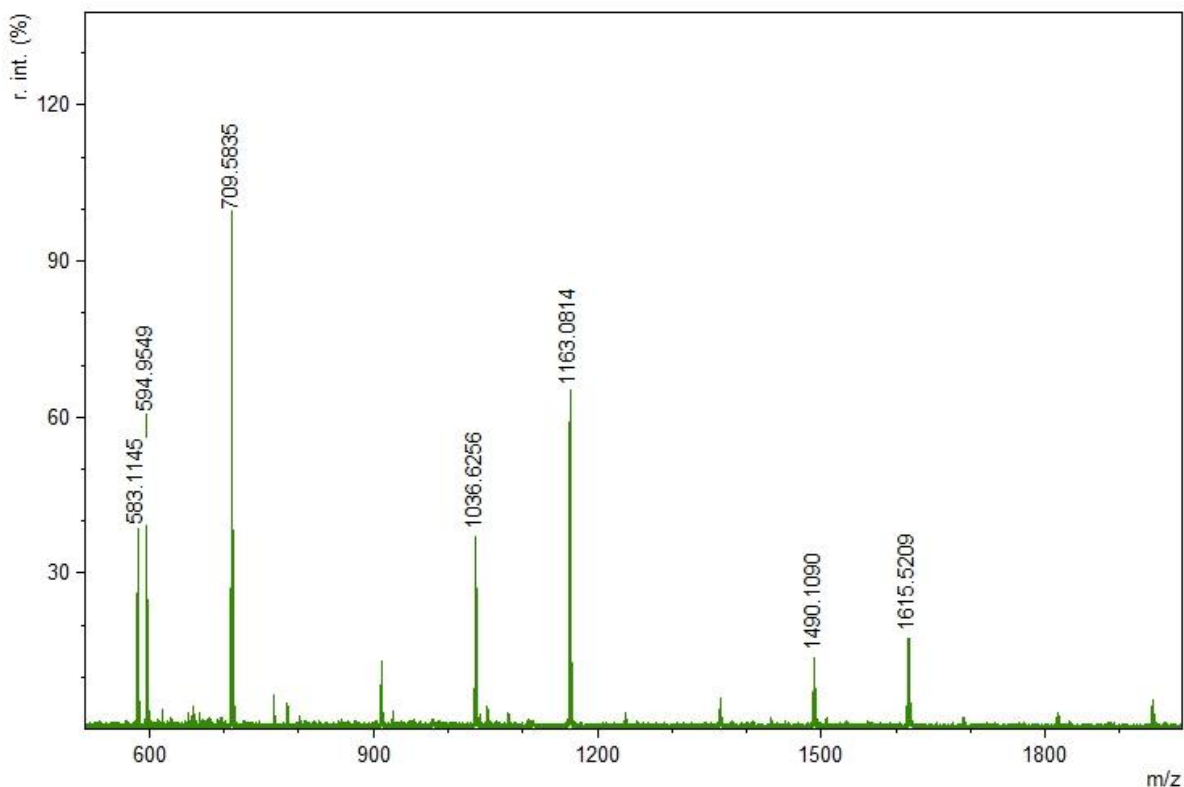
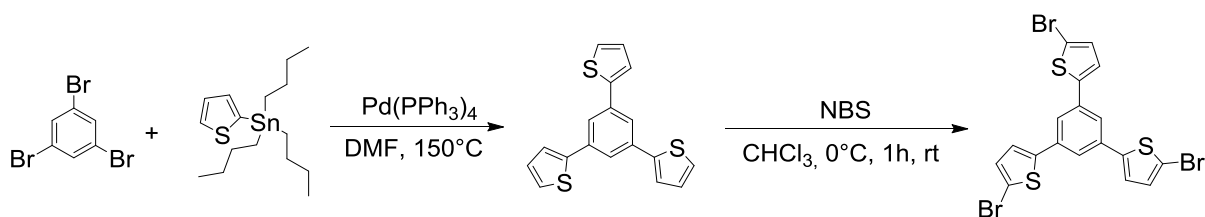


Abbildung 5.3: MALDI-TOF der Reaktion zu 1,3,6,8-Tetrakis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)pyren mit 12-fachem Überschuss an Bis(pinacolato)diboron.

5.1.2 1,3,5-Tri(5-bromothiophen-2-yl)benzol



Die zweitstufige Synthese zu 1,3,5-Tri(5-bromothiophen-2-yl)benzol erfolgte, um eine schwefelbasierte Verbindung in den Vernetzer zu integrieren. In der ersten Stufe erfolgte eine Stille-Kupplung unter Mikrowellen-Bestrahlung bei einer konstanten Temperatur von 150°C . Der zur Produktbestimmung relevante Teil des erhaltenen Protonen-NMR-Spektrums ist in Abbildung 5.4 zu sehen.

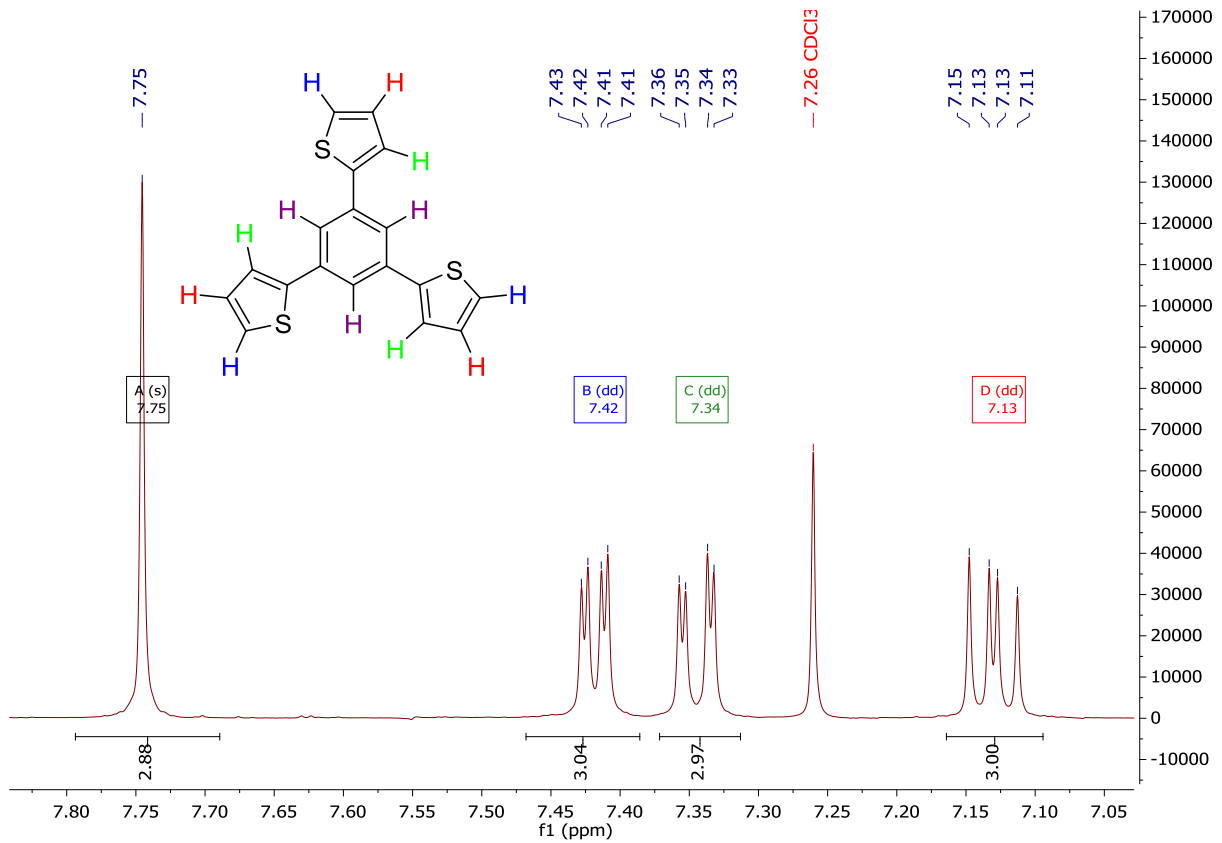


Abbildung 5.4: Ausschnitt des $^1\text{H-NMR}$ Spektrums von 1,3,5-Trithiophen-2-ylbenzol.

Das erhaltene Produkt wurde weiter mit NBS umgesetzt. Abbildung 5.5 zeigt den aromatischen Bereich im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des aus der Reaktion erhaltenen Produkts. Des Weiteren wurde das Produkt durch ein MALDI-TOF-Massenspektrum ($m/z = 561.16$) charakterisiert.

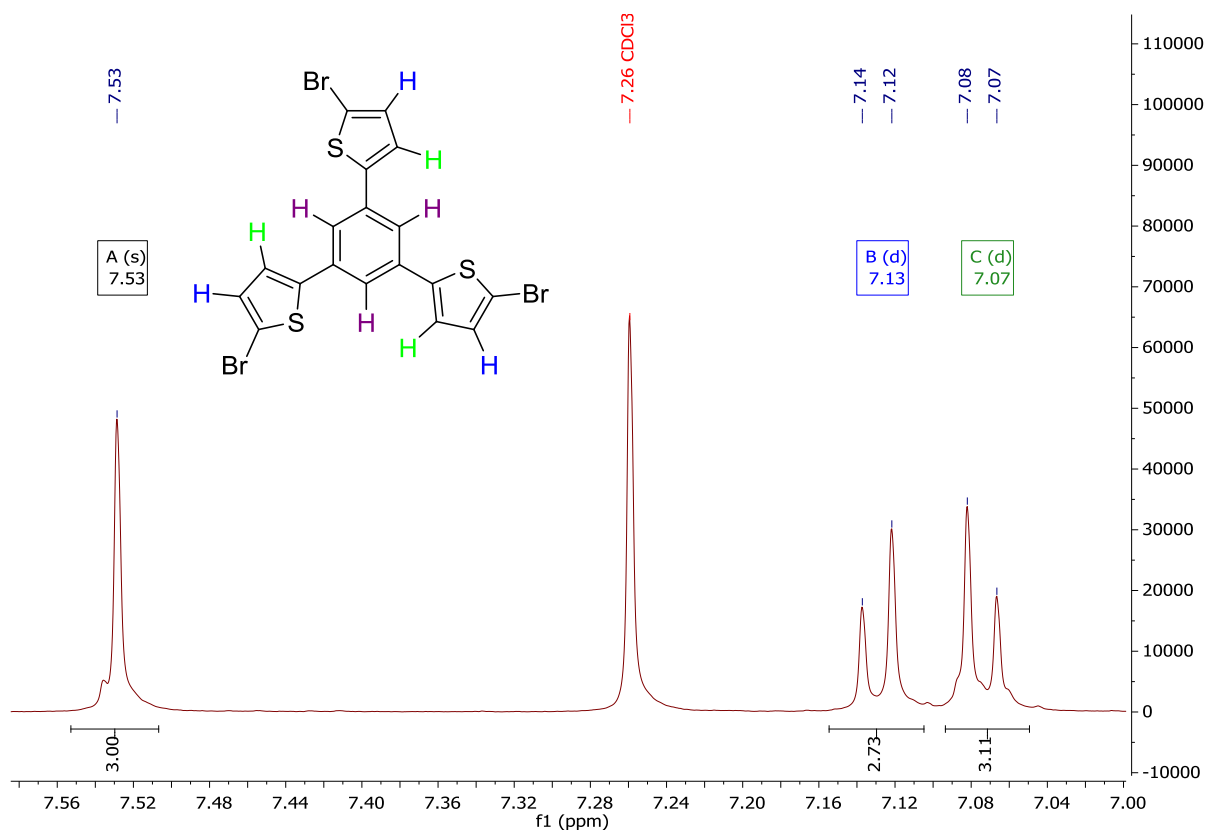
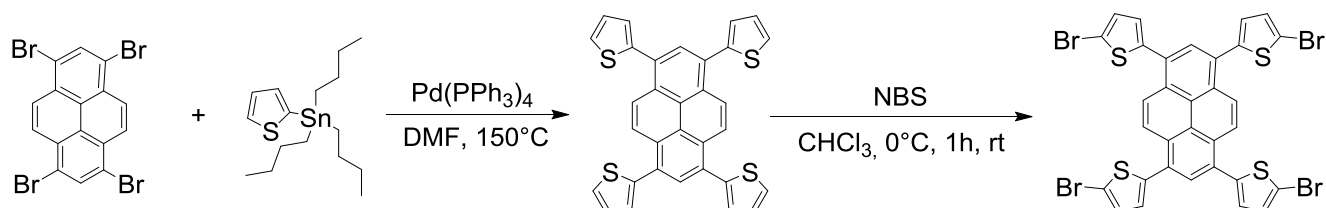


Abbildung 5.5: Ausschnitt aus dem ¹H-NMR von 1,3,5-Tri(5-bromothiophen-2-yl)benzol.

5.1.3 1,3,6,8-Tetrakis(5-bromothiophen-2-yl)pyren



1,3,6,8-Tetrakis(5-bromothiophen-2-yl)pyren wurde in Analogie zu 1,3,5-Tri(5-bromothiophen-2-yl)benzol hergestellt. Das Protonen-NMR-Spektrum von 1,3,6,8-Tetra(thiophen-2-yl)pyren ist in Abbildung 5.6 dargestellt.

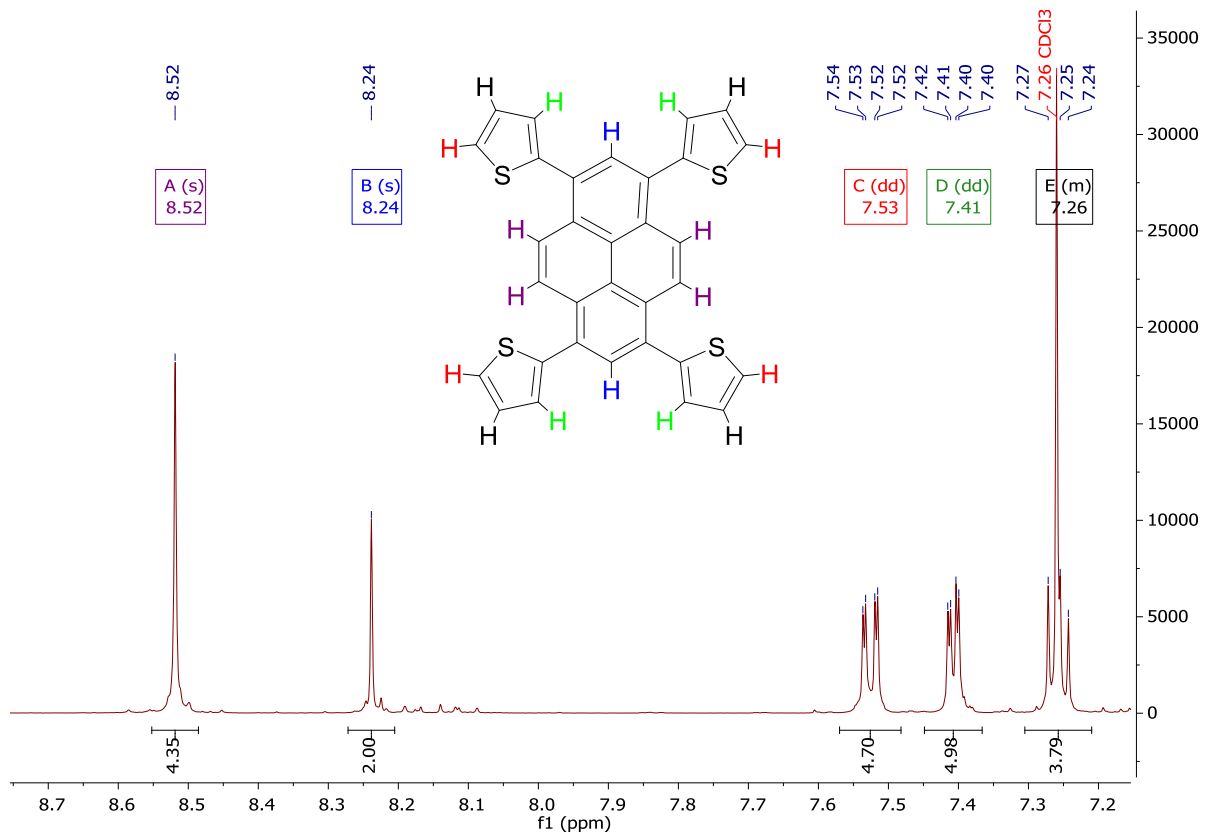


Abbildung 5.6: Ausschnitt aus dem $^1\text{H-NMR}$ von 1,3,6,8-Tetra(thiophen-2-yl)pyren.

Die Löslichkeit von 1,3,6,8-Tetrakis(5-bromothiophen-2-yl)pyren erwies sich in allen verfügbaren Lösemitteln als zu niedrig, um ein NMR-Spektrum aus Lösung zu erhalten. Daher wurde die Analyse des Produkts nur mittels MALDI-TOF durchgeführt, wobei eine Reinheit des Produkts von 80% festgestellt werden konnte. Als Nebenprodukt ist das dreifach substituierte Molekül entstanden.

Eine verbesserte Löslichkeit sollte durch Einbringen von Alkylseitenketten in das aromatische System erhalten werden. Eine mögliche Synthese ist in Abbildung 5.7 abgebildet.

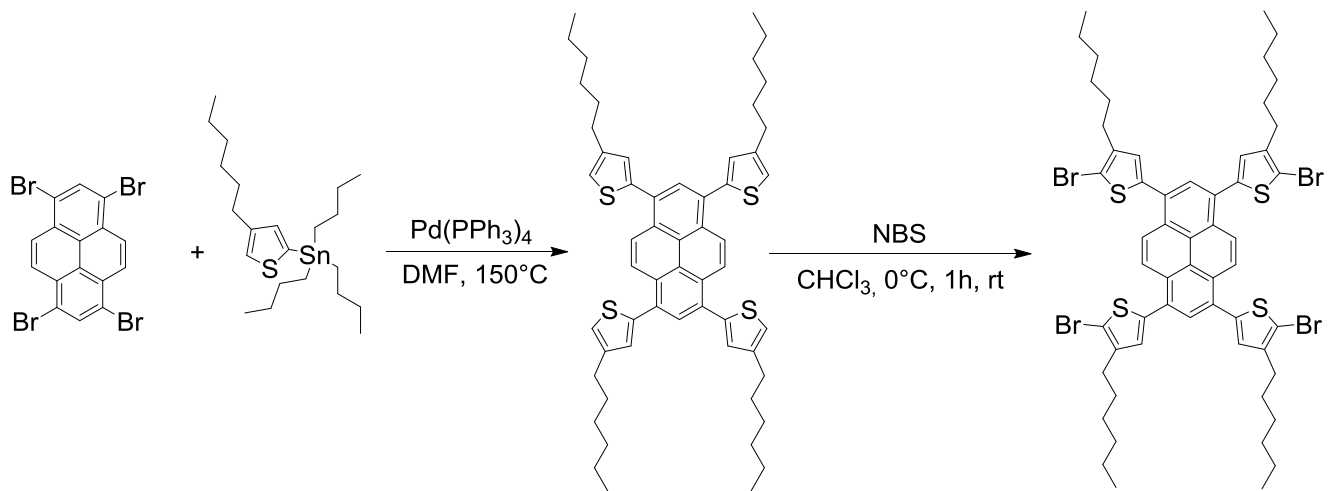
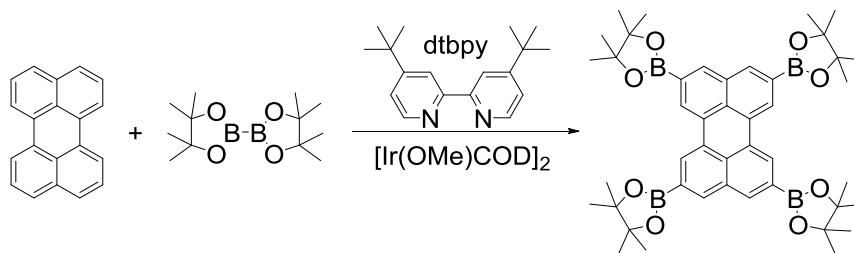


Abbildung 5.7: Synthese eines gut löslichen Pyren-Vernetzers mit Alkylseitenketten.

5.1.4 2,5,8,11-Tetrakis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)perylene



Die Synthese zu 2,5,8,11-Tetrakis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)perylene erfolgte, um einen perylenbasierten Vernetzer mit guter Löslichkeit zu erhalten.

Die massenspektrometrische Analyse ergab ein Verhältnis von 1:1 von dreifach zu vierfach substituiertem Produkt. Dies ist mit der verringerten Reaktivität des dreifach substituierten Produktes zu erklären.

5.1.5 Diskussion

In diesem Kapitel wurde gezeigt, dass die Synthese von 1,3,6,8-Tetrakis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)pyren aus 1,3,6,8-Tetrabrompyren aufgrund der favorisierten Nebenreaktion, der Suzuki-Kupplung der Zwischenprodukte, selbst mit hohem Überschuss an Bis(pinacolato)diboron nicht zu einem reinen Produkt führt. Ein reineres Produkt könnte durch Änderung der Reaktionsparameter verbessert werden. Eine Verringerung der Reaktionszeit sowie die Verringerung der Reaktionstemperatur könnten eine Unterdrückung der Nebenreaktion zur Folge haben.

Des Weiteren wurde eine erfolgreiche Reaktionsroute für die Synthese von Thienyl-substituierten Vernetzern aufgezeigt. Diese setzt sich zusammen aus der Stille-Kupplung eines bromierten Aromaten mit anschließender Bromierung der Thienyl-Substituenten im zweiten Schritt. Hierbei wurde bereits beschrieben, dass die Löslichkeit der erhaltenen Produkte gering ist. Dies könnte wie unter 5.1.3 beschrieben, durch Einbringen von Alkylketten verbessert werden.

Zuletzt wurde gezeigt, dass die Synthese zu 2,5,8,11-Tetrakis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)perylene durch die verringerte Reaktivität nach dreifacher Substitution selbst nach 160 h nicht vollständig zum vierfach substituierten Produkt abläuft. Um eine Verbesserung des Produktverhältnisses zu erhalten, könnte die Temperatur der Reaktion erhöht werden.

5.2 PolyHIPEs

Im Folgenden werden die hergestellten Poly-HIPEs charakterisiert, und es wird auf die Maßnahmen eingegangen, die zur Oberflächenvergrößerung unternommen wurden. Dabei wird zunächst evaluiert, ob eine Vergrößerung der Oberfläche durch thermische Behandlung erreicht werden kann. Außerdem werden Faktoren im Herstellungsverfahren der HIPEs variiert, um eine Oberflächenvergrößerung zu erreichen. Im Einzelnen sind dies die Tensidmenge, die aufgrund der daraus resultierenden Tröpfchengröße relevant ist, die Zugaberate der wässrigen Phase, die Rührzeit, welche ebenfalls die Tröpfchengröße beeinflusst, der Monomergehalt und auch die Art des Vernetzers, der im Gegensatz zu den vorangehenden Parametern einen Einfluss auf die Mikrostruktur hat.

5.2.1 Charakterisierung der verschiedenen PolyHIPEs

Wie in Kapitel 2.1.1.1 beschrieben wurde, kann mittels des UV/Vis-Spektrums die optische Bandlücke bestimmt werden. Im Folgenden wird für die hergestellten PolyHIPEs die Bandlücke aus den erhaltenen Daten ermittelt. Außerdem werden an dieser Stelle die UV/Vis- sowie die Fluoreszenzspektren der Materialien analysiert.

5.2.1.1 PolyHIPEs aus 9,9'-Dihexylfluoren-2,7-diborsäurebis(1,3-propandiol)ester mit 1,3,5-Tribrombenzol als Comonomer

Abbildung 5.8 zeigt die graphische Bestimmung der Bandlücke der Probe ER001 aus dem UV/Vis-Spektrum der Probe.

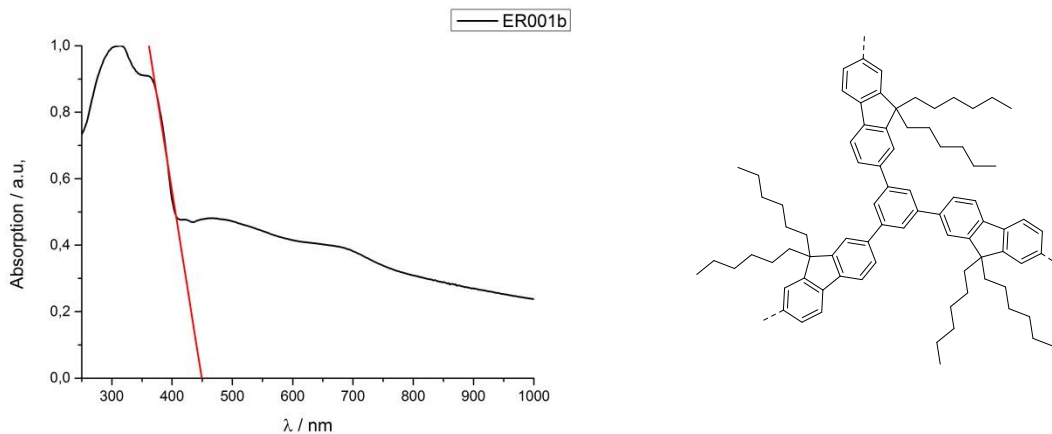


Abbildung 5.8: Graphische Bestimmung der Bandlücke der Probe ER001.

Durch einen linearen Fit im Bereich der Absorptionskante, konnte eine Geradengleichung zur Ermittlung der entsprechenden Wellenlänge:

$$y = 5.12154 - 0.0114 x \quad 5.1$$

Als Schnittpunkt mit der x – Achse ergibt sich aus dieser Gleichung:

$$x = 449 \text{ nm.}$$

Setzt man diesen Wert in die Energiegleichung 2.1, so ergibt sich für Probe ER001 folgende Bandlücke:

$$E = \frac{h \cdot c}{\lambda} \cdot \frac{eV}{1.6 \cdot 10^{-19} J} = \frac{1242.375}{\lambda} = \frac{1242.375}{449} = 2.76 \text{ eV} \quad 5.2$$

In

Abbildung 5.9 sind zwei verschiedene optische Spektren der Probe ER001 zu sehen. Das Spektrum in schwarz stellt das UV/Vis-Spektrum dar, welches mit der in Abschnitt **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** beschriebenen ethode aufgenommen wurde. Das Spektrum zeigt ein Absorptionsmaximum bei 310 nm und ein zweites Maximum bei 360 nm. Die beiden Maxima entstanden durch die unterschiedliche Absorption der beiden Comonomere Fluoren und Benzol. Das rote Spektrum zeigt das Fluoreszenzspektrum bei einer Anregungswellenlänge von 320 nm. Das Emissionsmaximum liegt bei 418 nm und ist somit zu einer kleineren

Frequenz verschoben. Diese Stokes-Verschiebung führt dazu, dass in diesem Fall das emittierte Licht im blauen und somit im sichtbaren Bereich liegt.

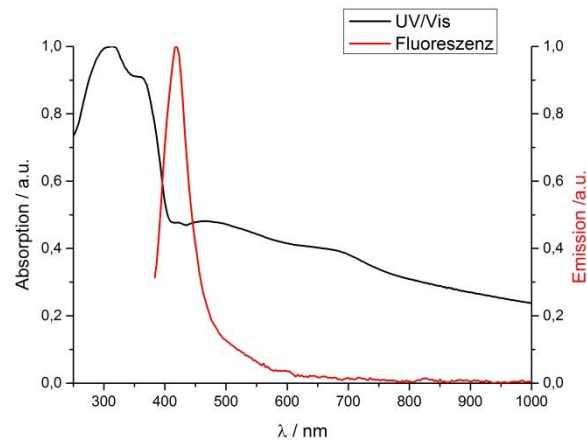


Abbildung 5.9: Absorptions- (schwarz) und Emissionsspektrum (rot) der Probe ER001.

5.2.1.2 PolyHIPEs aus 9,9-Dioctyl-2,7-dibromfluoren mit 1,3,5-Phenyltriborsäuretris(pinacol)ester als Comonomer

In der nachfolgenden Abbildung 5.10 ist das UV/Vis-Absorptionsspektrum der Probe ER003 zu sehen. Wie zu erwarten war, zeigt sich kein Unterschied zur Probe ER001, da die Chromophore der beiden Proben gleich sind.

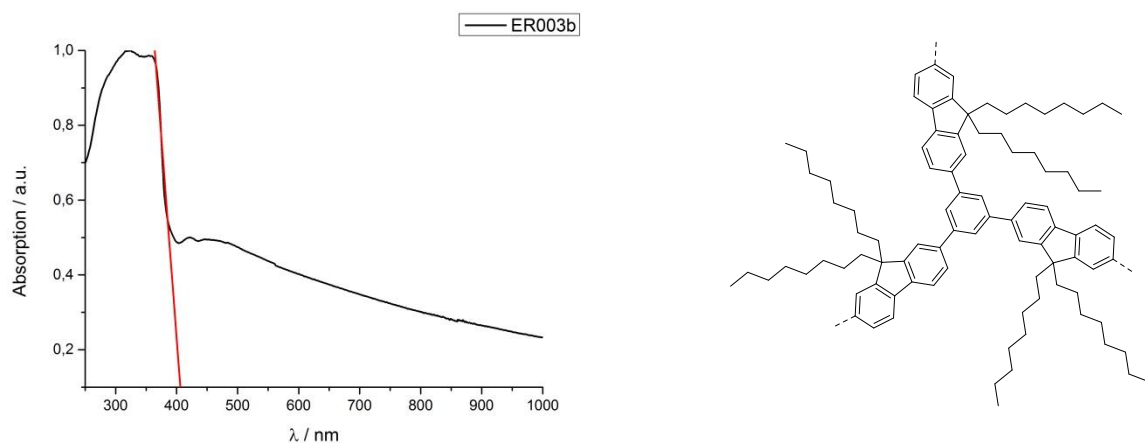


Abbildung 5.10: Graphische Bestimmung der Bandlücke der Probe ER003.

Die folgenden Berechnungen der Bandlücke erfolgen analog zur obig ausgeführten Rechnung. Es werden daher nur noch die Ergebnisse der Geradengleichungen und der optischen Bandlücken angegeben:

$$E = \frac{1242.375}{\lambda} = \frac{1242.375}{411} = 3.02 \text{ eV} \quad 5.3$$

Analog zu dem Spektrum in

Abbildung 5.9 sind in Abbildung 5.11 zwei Absorptionsmaxima bei $\lambda = 315 \text{ nm}$ und $\lambda = 360 \text{ nm}$ zu sehen. Diese Analogie ist mit der ähnlichen Strukturformel, die dieselben Chromophore beinhaltet, zu erklären. Das Emissionsmaximum im Fluoreszenzspektrum liegt bei 414 nm . Auch im Fall des Fluoreszenzspektrums zeigt sich, wie zu erwarten war, kein Unterschied der Emissionseigenschaften im Vergleich zur Probe ER001.

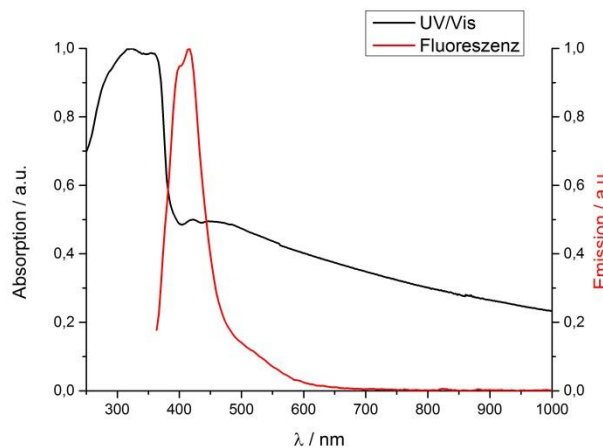


Abbildung 5.11: Absorptions- (schwarz) und Emissionsspektrum (rot) der Probe ER003.

5.2.1.3 PolyHIPes aus 9,9'-Dihexylfluoren-2,7-diborsäurebis(1,3-propandiol)ester mit 1,3,6,8-Tetrabrompyren als Comonomer

Abbildung 5.12 zeigt das UV/Vis-Spektrum der Probe ER004, anhand dessen die Bandlücke bestimmt wurde.

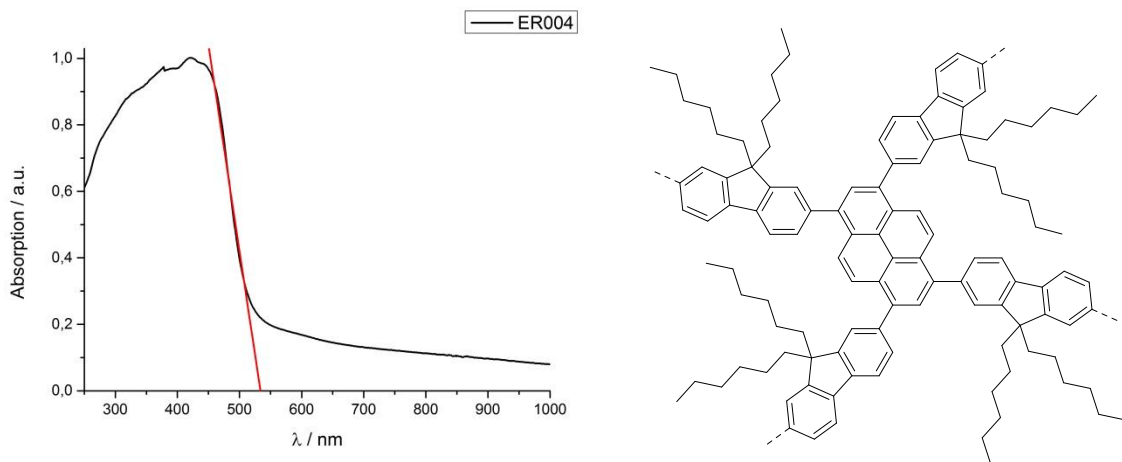


Abbildung 5.12: Graphische Bestimmung der Bandlücke der Probe ER004.

Die Bestimmung ergab im Fall der Probe ER004 eine Bandlücke von:

$$E = \frac{1242.375}{\lambda} = \frac{1242.375}{533} = 2.33 \text{ eV} \quad 5.4$$

Der Austausch des Vernetzers bewirkte eine Verringerung der Bandlücke. Zu erklären ist dies mit der unterschiedlichen Resonanzstabilisierung in aromatischen Kohlenwasserstoffen,^[49] welche einen Einfluss auf die Bandlücke hat.^[44] Das UV/Vis-Spektrum der Probe ER004 zeigt ein breites Absorptionsmaximum bei 420 nm. Dies zeigte sich auch in der gelben Farbe des Polymers. Im Fluoreszenzspektrum liegt das Maximum bei $\lambda = 531 \text{ nm}$. Es erfolgt daher eine grüne Fluoreszenz der Probe.

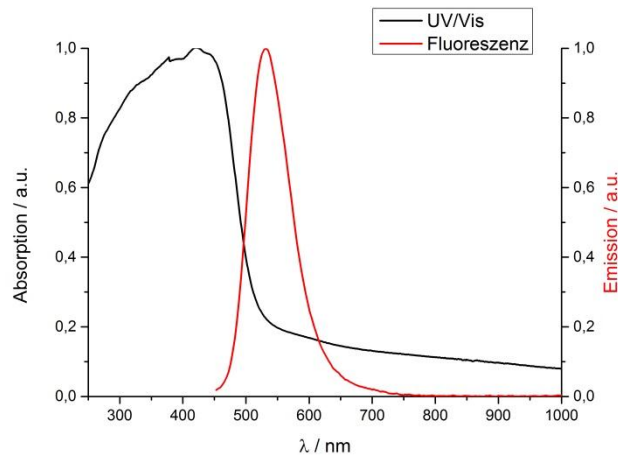


Abbildung 5.13: Absorptions- (schwarz) und Emissionsspektrum (rot) der Probe ER004.

5.2.1.4 PolyHIPEs aus 9,9'-Dihexylfluoren-2,7-diborsäurebis(1,3-propandiol)ester mit 1,3,5-Tri(5-bromothiophen-2-yl)benzol als Comonomer

Im Absorptionsspektrum (Abbildung 5.14) ist eine Absorptionskante im Bereich von 440 – 480 nm, die zweite Absorptionskante liegt bei 315-320 nm, ein drittes Maximum liegt bei 275 nm. Diese drei verschiedenen Absorptionen stammen von den drei verschiedenen Chromophoren, die im Polymer enthalten sind, der Benzylgruppe, der Thienylgruppe und auch der Fluorengruppe.

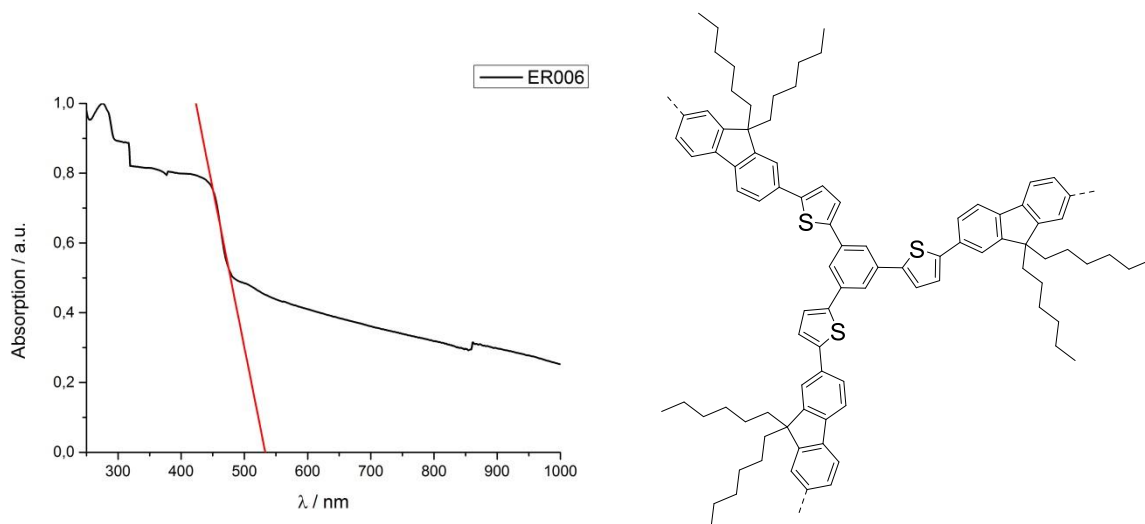


Abbildung 5.14: Graphische Bestimmung der Bandlücke der Probe ER006.

Die bestimmte Bandlücke lag bei 2.33 eV. Dieses Ergebnis ist vergleichbar mit dem der Probe ER004. Diese Analogie spiegelt sich auch in der Polymerfarbe wieder, da beide Materialien gelb sind.

$$E = \frac{1242.375}{\lambda} = \frac{1242.375}{533} = 2.33 \text{ eV} \quad 5.5$$

Das Emissionsmaximum allerdings ist verschieden zu dem der Probe ER004. Es liegt bei 493 nm (siehe Abbildung 5.15). Zurückzuführen ist dies auf die drei verschiedenen Chromophore im Polymer.

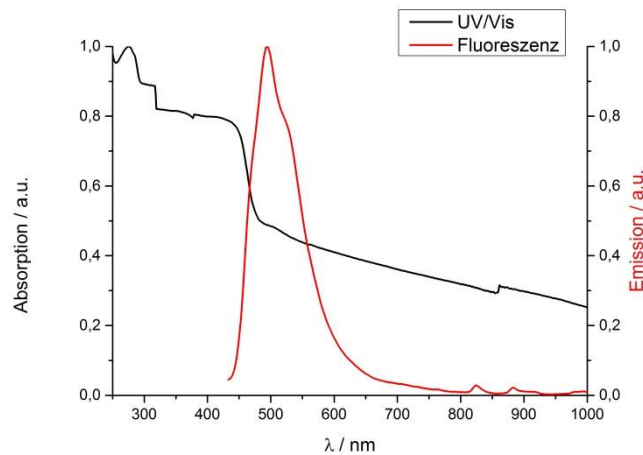


Abbildung 5.15: Absorptions- (schwarz) und Emissionsspektrum (rot) der Probe ER006.

5.2.2 Oberflächenvergrößerung von PolyHIPEs durch thermische Entfernung der Alkylketten innerhalb der Poren

In diesem Kapitel soll evaluiert werden, ob die thermische Behandlung der obig charakterisierten Materialien eine Oberflächenvergrößerung zur Folge hat. Begründet wird diese These durch die Mikrostruktur der PolyHIPE-Materialien. Durch die thermische Behandlung sollen die Alkylketten, welche sich in 9-Stellung des Fluorens befinden und welche die sogenannten Mikroporen (Poren mit einem Durchmesser von kleiner 2 nm) blockieren, entfernt werden. Diese Mikroporen entstehen durch den hohen Grad an Quervernetzung. In Abbildung 5.16 ist eine idealisierte Darstellung einer Mikropore zu sehen. Die Existenz der Mikroporen wurde, wie später genauer erläutert wird, durch Gassorptionmessungen bestimmt.

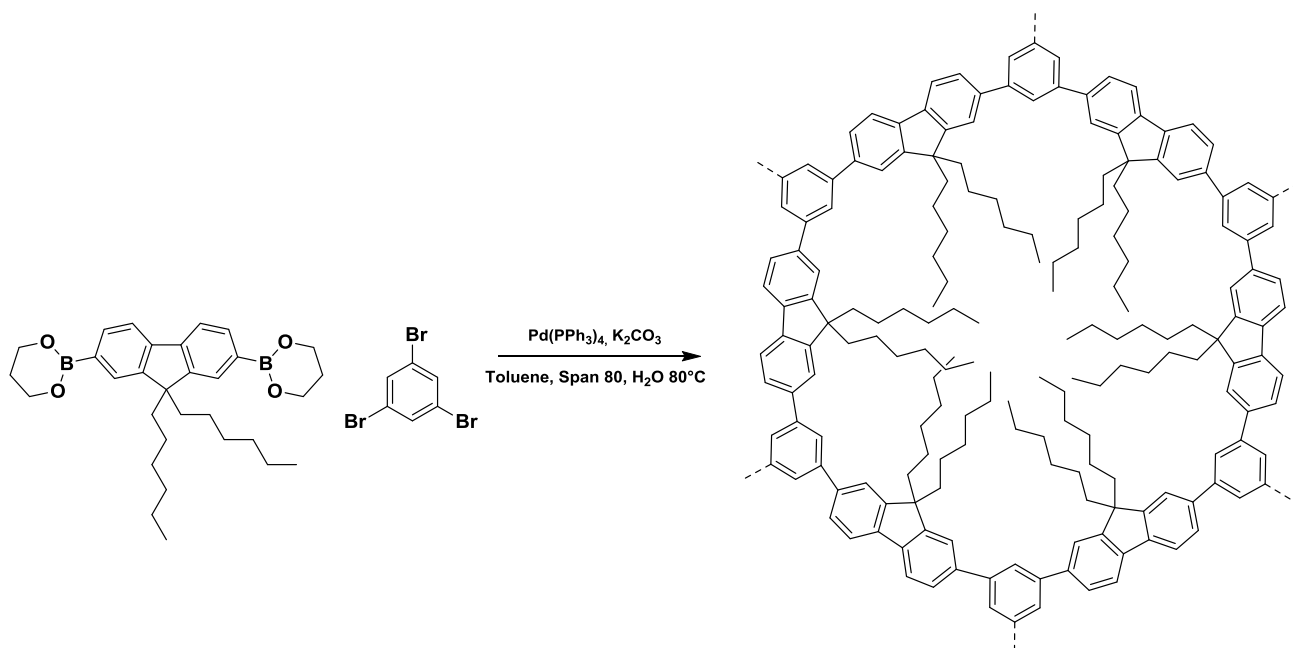


Abbildung 5.16: Idealierte mikroporöse Struktur des quervernetzten PolyHIPEs.

Die Alkylketten tragen zur Stabilität der Emulsion bei. Ein Vergleichsexperiment mit einem nicht-alkylierten Fluoren führte zu keiner stabilen Emulsion. Allerdings füllen die Alkylketten den Hohlraum der gebildeten Mikroporen aus, sodass dieser für andere Moleküle unzugänglich ist. Daher wurde, mit dem Hintergrund, das PolyHIPE Material als Photokatalysator zu verwenden, eine Methode evaluiert, um die blockierten Mikroporen zu öffnen, mit der man die Alkylketten entfernt. Es handelte sich hierbei um die thermische Abspaltung der Alkylketten.

5.2.2.1 Thermogravimetrische Analyse

Um den Temperaturbereich zu ermitteln, in dem die Alkylketten abgespalten werden, wurde eine thermogravimetrische Analyse durchgeführt. Abbildung 5.17 zeigt die Messung von ER001G. Ein Ausschnitt der Strukturformel ist ebenfalls in Abbildung 5.17 zu sehen.

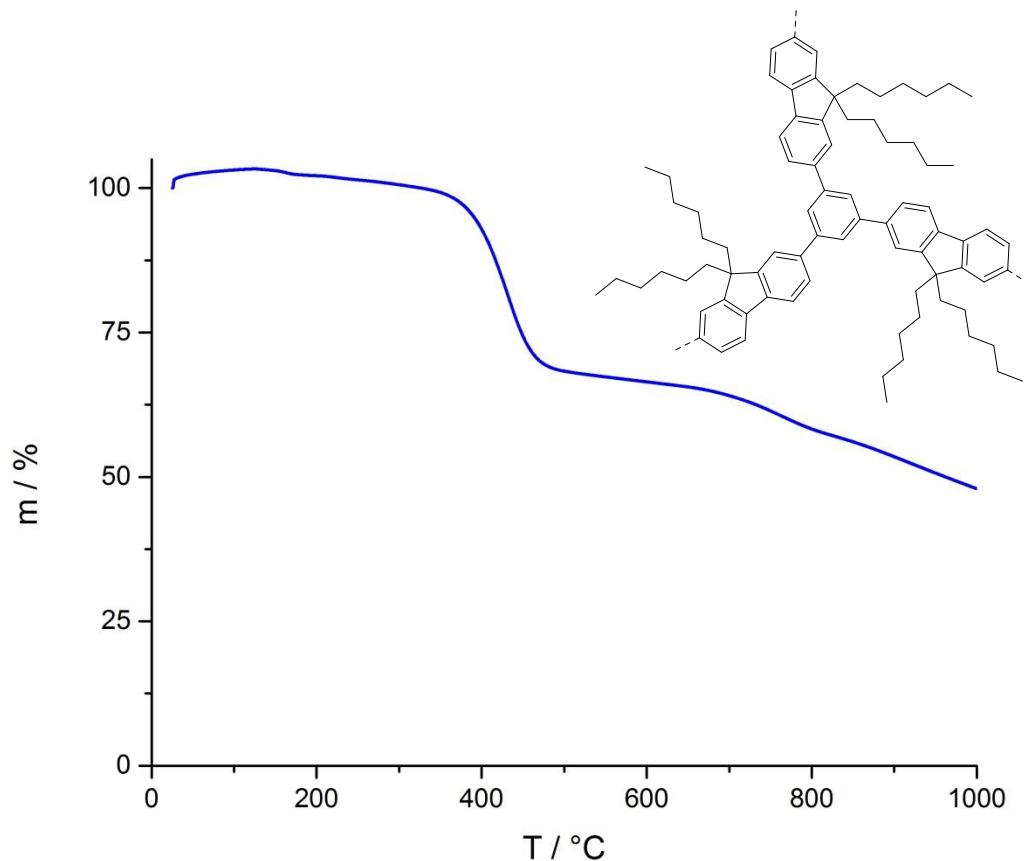


Abbildung 5.17: Thermogravimetrische Analyse von ER001G.

Aus dem Gewichtsverlust im Bereich von 300 °C – 500 °C ist zu schließen, dass die Alkylketten bei Temperaturen in diesem Bereich abgespalten werden. Analog wurden von den Proben ER003b (links), ER004 (rechts) und ER006 (zentriert) thermogravimetrische Analysen durchgeführt. Die Graphen mit den zugehörigen Strukturformeln sind in abgebildet. Die Alkylketten der Probe ER003b bestehen aus Oktylketten im Gegensatz zu den restlichen Proben. Im Fall von ER004 wurde ein Pyren-Vernetzer eingesetzt, bei ER006 hingegen 1,3,5-Tri(5-bromothiophen-2-yl)benzol.

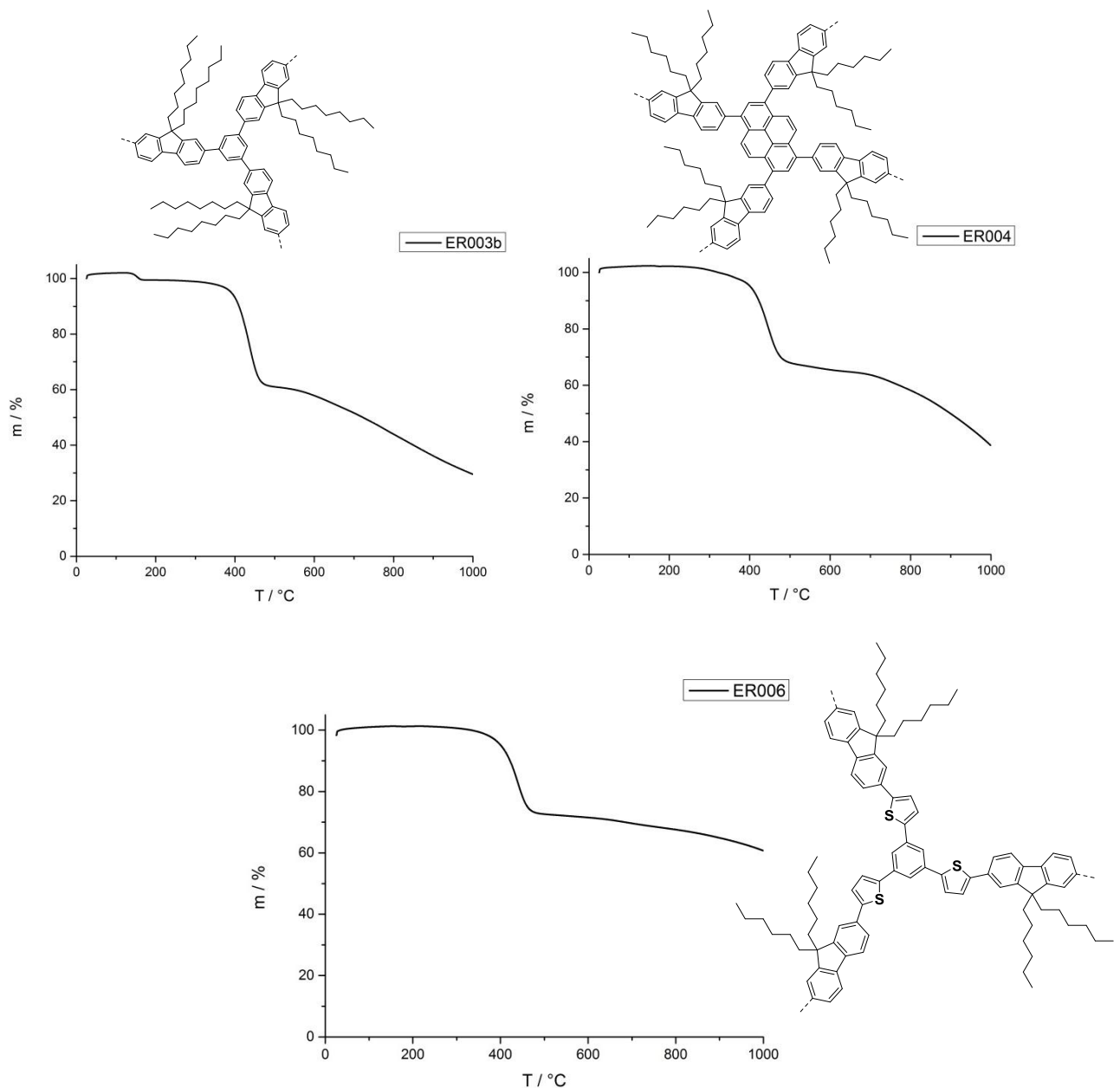


Abbildung 5.18: TGA der Proben ER003b, ER004 und ER006.

Die Analysen der Proben ergaben einen Gewichtsverlust im selben Temperaturbereich. Diese Analogie lässt darauf schließen, dass es sich um die Abspaltung desselben Molekülfragments handelt.

5.2.2.2 Temperaturabhängigkeit

Mit Probe ER001 wurde eine Messreihe durchgeführt, in der Proben eines PolyHIPEs für 24 h bei verschiedenen Temperaturen erhitzt wurden. Hierbei wurde jeweils eine bestimmte Menge Probe bei nur einer konstanten Temperatur erhitzt.

Anschließend wurde von den Proben nach dem Erhitzen die Oberfläche mittels Gassorption bestimmt. Die Ergebnisse dieser Messreihe sind in Abbildung 5.19 und Tabelle 5.2 zu sehen.

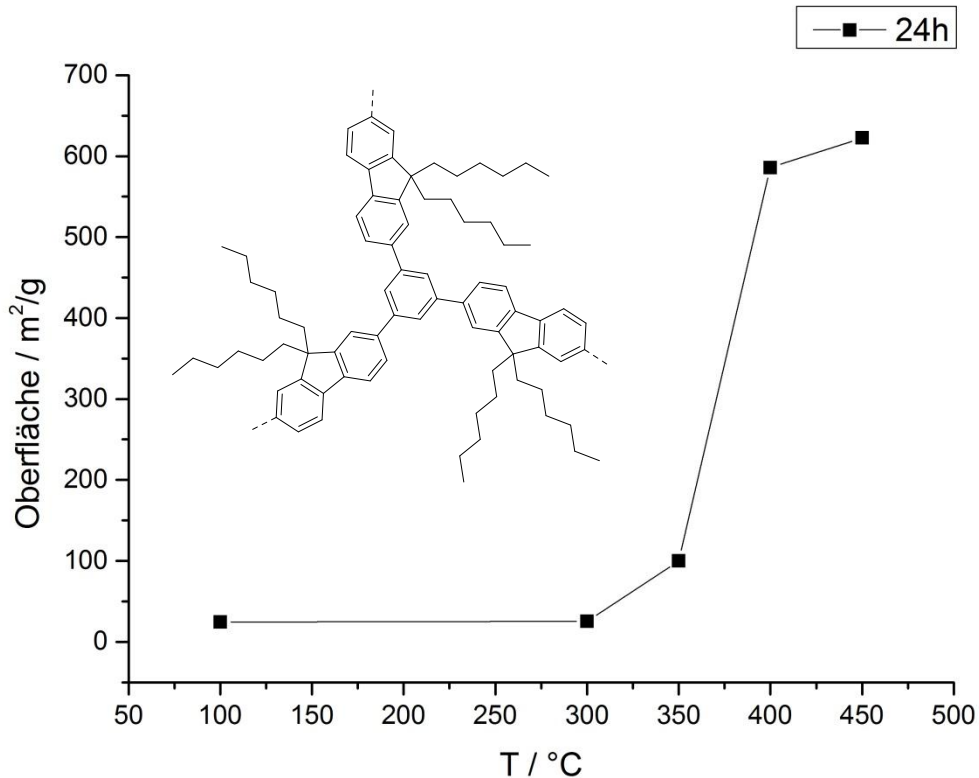


Abbildung 5.19: Ergebnisse der Oberflächenbestimmung der Messreihe zur Temperaturabhängigkeit.

Tabelle 5.2: Messwerte zur Oberflächenbestimmung.

T / °C	Oberfläche / m²/g	Porenvolumen / cm³/g
100	25	0.036
300	25	0.032
350	100	0.080
400	586	0.320
450	622	0.377

Die absoluten Werte der Messung sind in Tabelle 5.2 aufgelistet. Der Messwert für 100 °C stellt den Referenzpunkt nach einer Entgasung zur Oberflächenreinigung bei 100 °C für 24 h dar. Im Vergleich zum Referenzwert nahm die Oberfläche der Probe

nach 24-stündigem Erhitzen bei 300 °C nicht zu. Die Zunahme nach Erhitzen bei 350 °C für 24 h ist ebenfalls relativ gering. Eine thermogravimetrische Analyse der Proben nach thermischer Behandlung zeigt den Grund hierfür.

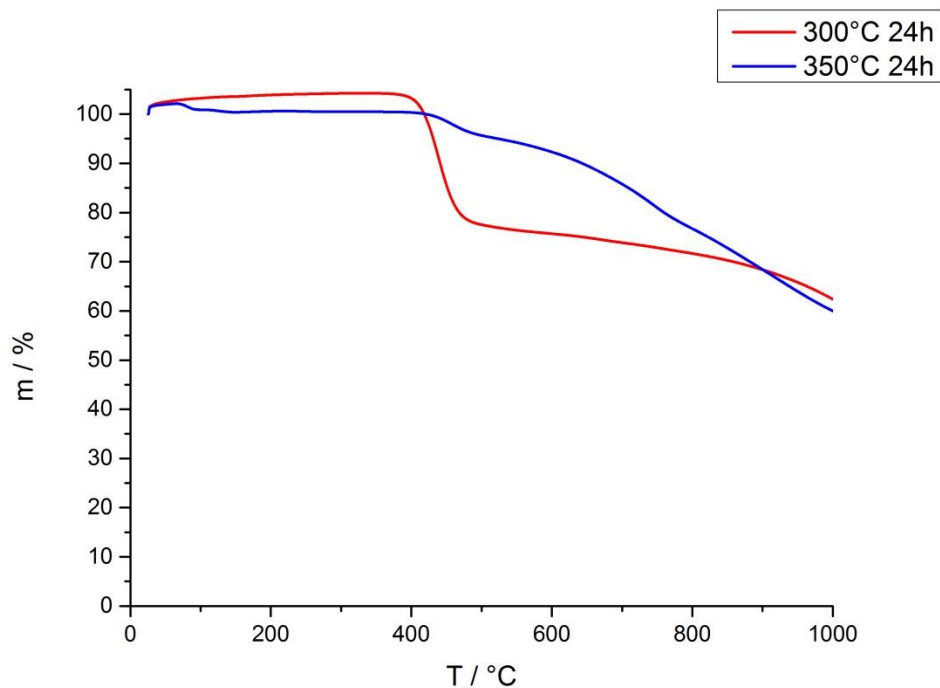


Abbildung 5.20: TGA nach thermischer Behandlung bei 300 °C (rot) und 350 °C (blau) für 24 h.

Wie aus Abbildung 5.20 ersichtlich wird, ist die Entfernung der Alkylketten nach der thermischen Behandlung bei 300 °C für 24 h sowie bei 350 °C für 24 h noch nicht vollständig. Eine weitere Erhöhung der Temperatur auf 400 °C hat allerdings einen starken Anstieg der Oberfläche zur Folge und 24-stündiges Erhitzen bei 450 °C führt zu einer weiteren Erhöhung der Oberfläche. Eine anschließende TGA der erhitzten Probe zeigt, dass die Alkylketten vollständig entfernt wurden.

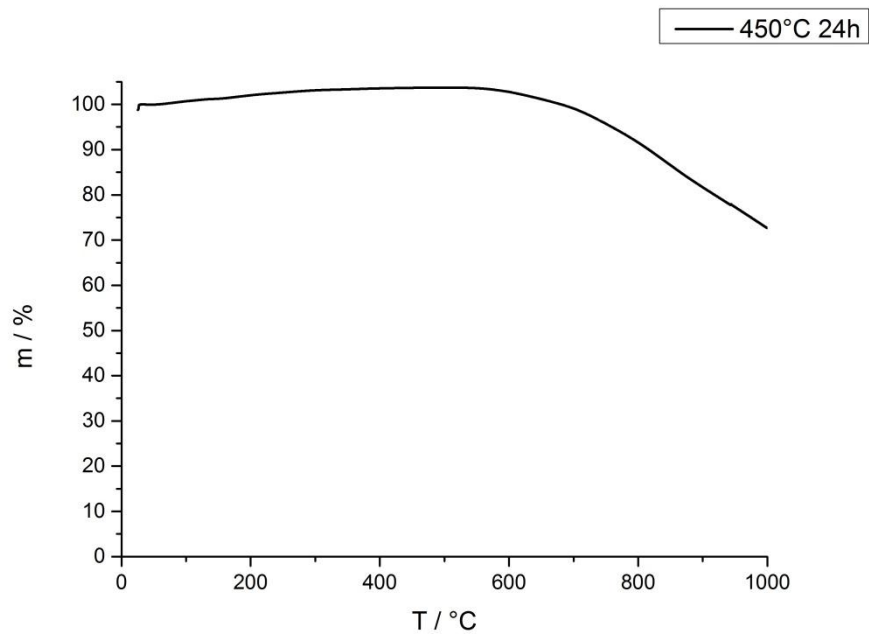


Abbildung 5.21: TGA nach thermischer Behandlung bei 450 °C für 24 h.

5.2.2.3 Zeitabhängigkeit

Neben der Variation der Temperatur wurde auch die Zeitabhängigkeit der Entfernung der Alkylketten untersucht. Hierzu wurde eine zweite Messreihe durchgeführt, bei der die Proben für 72 h auf den jeweiligen Temperaturen erhitzt wurden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.22 im Vergleich mit den Messwerten nach 24 h graphisch dargestellt.

In Abbildung 5.22 ist deutlich zu sehen, dass bei 300 °C auch nach 72 h (blau) die Alkylketten noch vollständig die Mikroporen blockieren. Allerdings zeigt ein Vergleich der Ergebnisse bei 350 °C einen deutlichen Unterschied zwischen 24 h und 72 h. Der absolut gesehen höchste Wert für die Oberfläche des PolyHIPE wurde durch 72-stündiges Erhitzen auf 400 °C erzielt. Aus Gründen der Effizienz wurden allerdings für alle weiteren Messungen die Parameter $t = 24$ h und $T = 450$ °C gewählt.

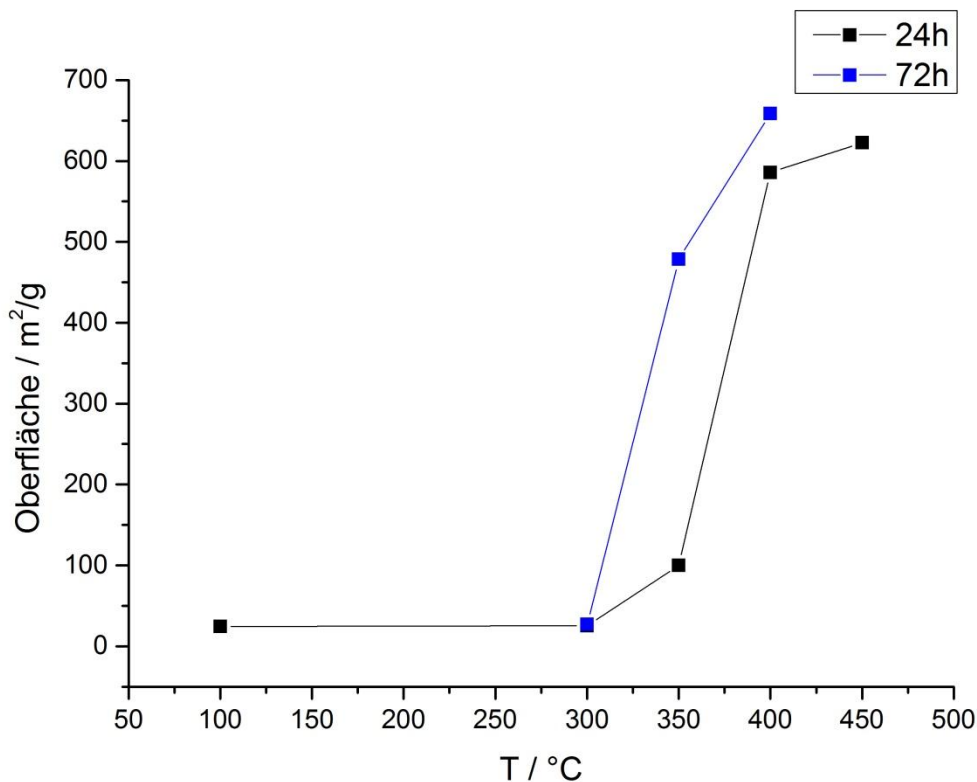


Abbildung 5.22: Vergleich der Oberflächenergebnisse nach 24 h (schwarz) sowie 72 h (blau) thermischer Behandlung.

5.2.2.4 Charakterisierung der Produkte nach thermischer Behandlung

Nach der thermischen Behandlung der PolyHIPEs wurde das erhaltene Material charakterisiert. Abbildung 5.23 zeigt einen Vergleich des ^{13}C -Festkörper-NMR-Spektrums der Probe ER001 vor sowie nach dem Erhitzen. Im ^{13}C -NMR-Spektrum sind die Signale im Bereich von 10 ppm bis 60 ppm eindeutig den Alkylkohlenstoffatomen zuzuordnen. Ersichtlich wird aus dem oberen Spektrum, dass die genannten Signale nach thermischer Behandlung nicht mehr auftreten. Daraus ist zu schließen, dass der in der thermogravimetrischen Analyse festgestellte Gewichtsverlust von den entfernten Alkylketten stammt.

Weiter bestätigt wird dies durch die Aufnahme von FT-IR-Spektren (Abbildung 5.24). Die Bande im Bereich von 2750 – 3000 $1/\text{cm}$ wird durch die C–H–Valenzschwingung hervorgerufen. Ein Vergleich der beiden Spektren zeigt ein Verschwinden der Schwingungsbände nach thermischer Behandlung.

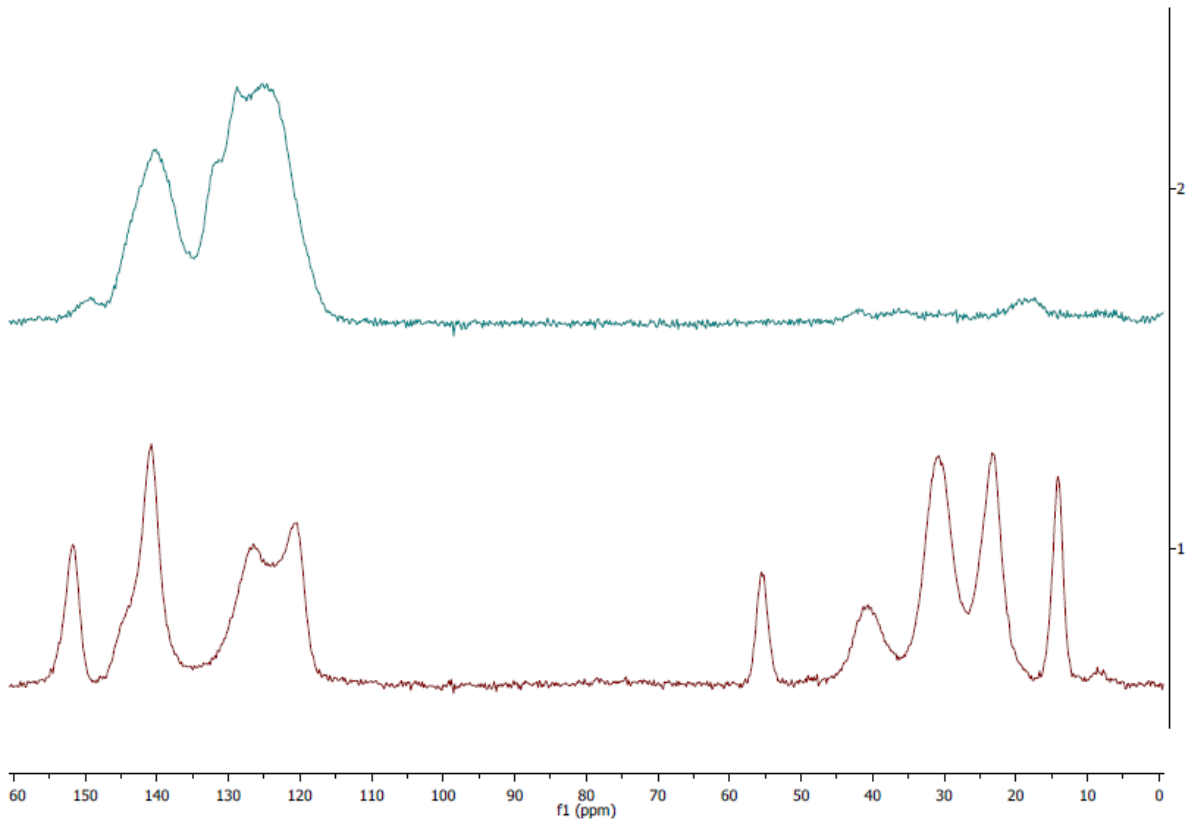


Abbildung 5.23: ^{13}C -NMR-Spektrum der Probe ER001 vor (rot) und nach (grün) thermischer Behandlung.

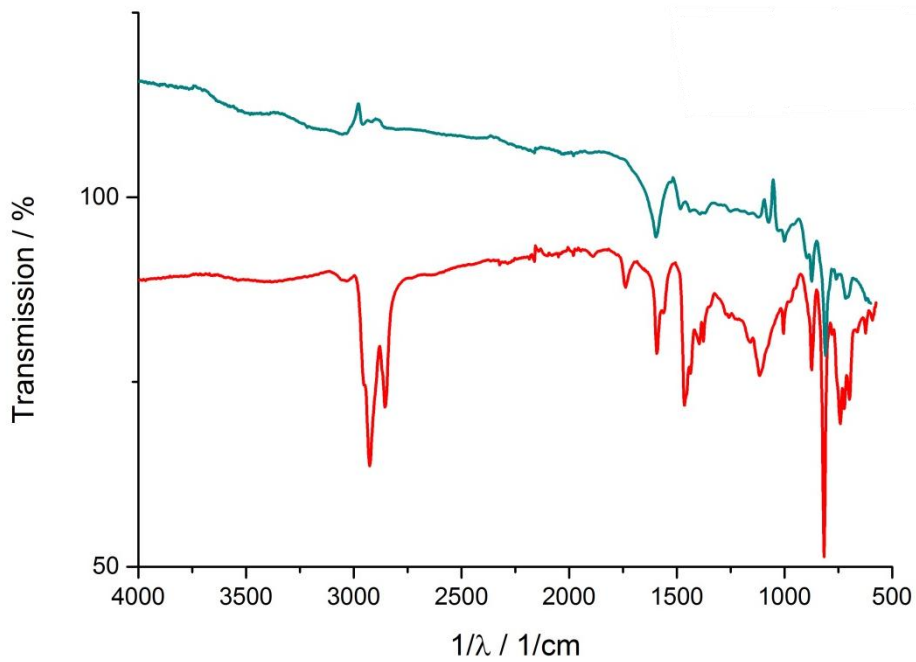


Abbildung 5.24: FT-IR-Spektrum der Probe ER001 vor (rot) und nach (grün) thermischer Behandlung.

Analog zur Probe ER001 wurden auch die Proben ER003, ER004 und auch ER006 auf die Entfernung der Alkylgruppen mittels Festkörper-NMR- und FT-IR-Spektroskopie untersucht und es wurde dasselbe Ergebnis erhalten. Die Vergleiche der Spektren sind im Anhang zu finden. Die Spektren zeigen, dass in allen Proben die Entfernung der Alkylketten nach Erhitzen bei 450 °C für 24 h vollständig war.

Um sicherzustellen, dass die poröse Struktur auch nach dem Erhitzen auf 450 °C noch erhalten bleibt, wurden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der verschiedenen PolyHIPEs aufgenommen. In Abbildung 5.25 sind die Aufnahmen vor dem Erhitzen denen nach dem Erhitzen gegenübergestellt. Man sieht im Vergleich deutlich, dass die poröse Struktur nach dem Erhitzen erhalten blieb. Dies bedeutet, dass sich die nachträgliche Entfernung der Alkylketten nicht negativ auf die Stabilität auswirkt. Allerdings konnte eine Reduktion der Wandstärke, hervorgerufen durch den Materialverlust, nicht beobachtet werden.

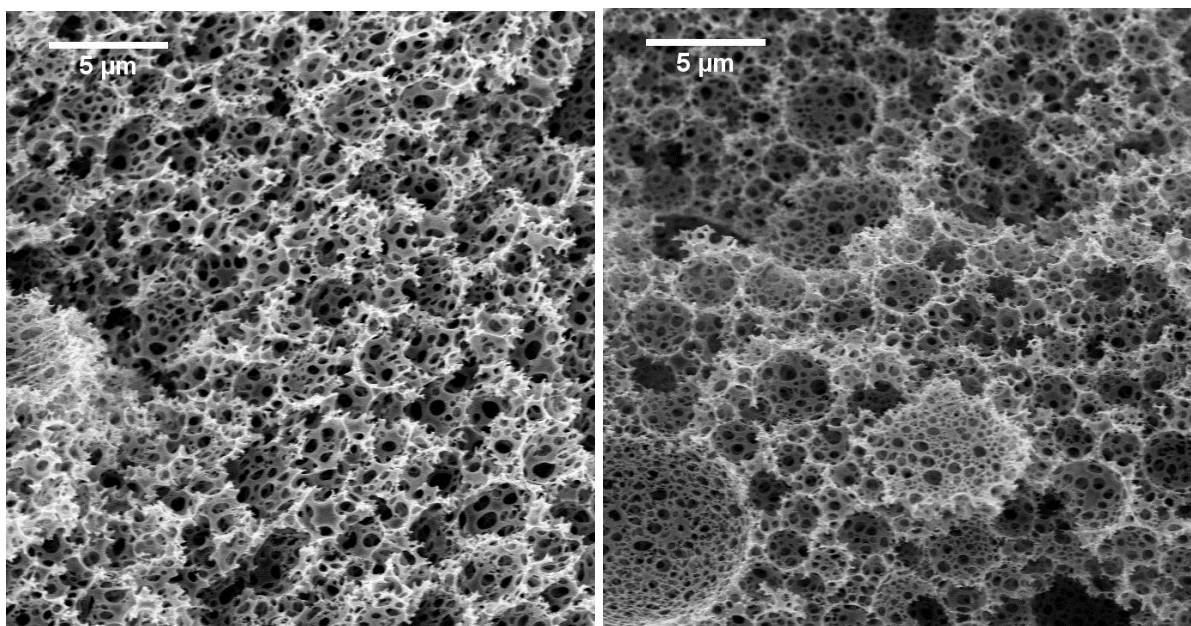


Abbildung 5.25: Vergleich der porösen Strukturen von ER001 vor (links) und nach (rechts) dem Erhitzen.

Abgesehen von der Struktur wurde auch nach dem Erhitzen das Absorptionsverhalten der Materialien für eine mögliche Anwendung als Photokatalysator überprüft. Die erhaltenen Spektren von ER001 und ER004 sind in Abbildung 5.26 zu sehen.

Wie aus den Spektren ersichtlich ist, ist nach der thermischen Behandlung kein für einen Halbleiter charakteristisches Absorptionsverhalten mehr vorhanden. Es könnte sein, dass die PolyHIPEs bei hohen Temperaturen teilweise oder vollständig karbonisiert wurden. Dies führt zu einer Abbrechung der durchkonjugierten Polymerketten innerhalb des vernetzten Polymers.

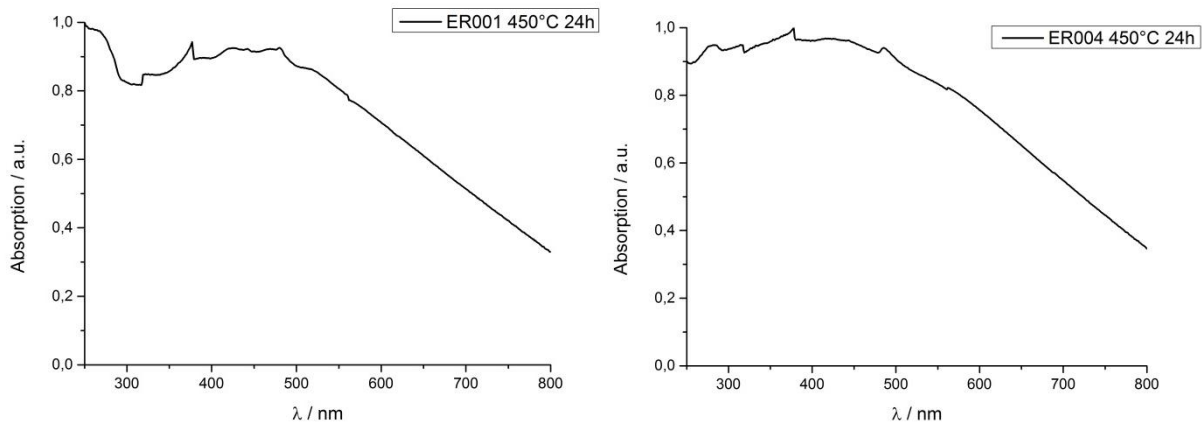


Abbildung 5.26: Absorptionsverhalten der Materialien ER001 und ER004 nach Erhitzen.

5.2.2.5 Kontrolle der Morphologie und Oberfläche von PolyHIPEs

Das Hauptziel dieser Arbeit stellt die Oberflächenvergrößerung von PolyHIPEs für photokatalytische Prozesse dar. Daher wurden systematisch verschiedene Herstellungsparameter der Emulsionen verändert, um eine Oberflächenmaximierung zu erzielen.

Abbildung 5.27 zeigt ein REM Bild der Probe ER003b. Auf dem Bild ist deutlich zu erkennen, dass die sphärischen und ellipsoiden Hohlräume des Materials sehr uneinheitlich bezüglich ihrer Größe sind. Im Folgenden werden einige Maßnahmen beschrieben, die auf ihre Auswirkungen auf die Morphologie der PolyHIPEs sowie auf deren Oberfläche untersucht wurden.

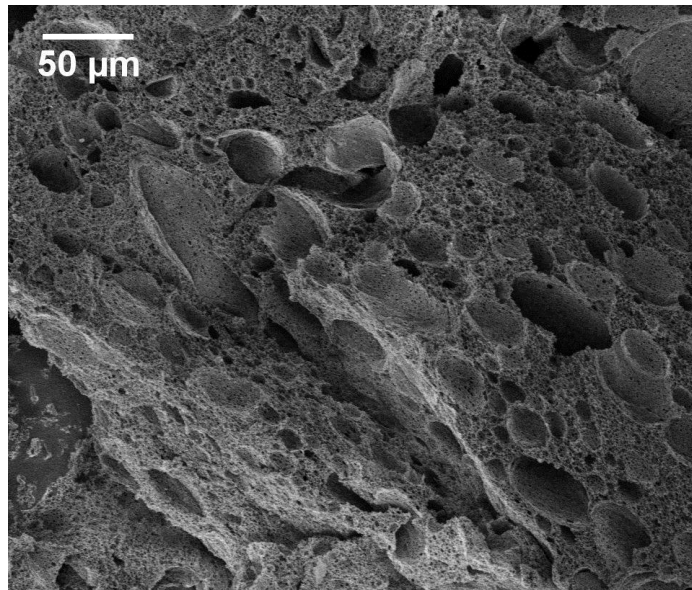


Abbildung 5.27: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Probe ER003b.

Zur Herstellung der in den sich anschließenden Abschnitten diskutierten PolyHIPES wurde stets eine Emulsion aus 1 mL Toluol als kontinuierlicher Phase mit unterschiedlichen Mengen an 1,3,5-Tribrombenzol und 9,9-Dihexylfluoren-2,7-diborsäurebis(1,3-propandiol)ester, sowie dem Tensid Sorbitanmonooleat (Span 80) und 9 mL wässriger Phase, die 114 mg Kaliumcarbonat enthielt, verwendet. Alle Variationen der restlichen Parameter sind im Folgenden erläutert.

5.2.2.5.1 Tensidmenge

Durch Variation der Tensidmenge in einer Emulsion wird die Tröpfchengröße in antiproportionaler Beziehung beeinflusst. Je größer die Tensidmenge in einer Emulsion, desto kleiner werden die Tröpfchen. Allerdings steigt mit abnehmender Tröpfchengröße die Gesamtoberfläche aller Tröpfchen und daher auch die Oberfläche einer PolyHIPE. Im Folgenden soll untersucht werden, wie stark der Einfluss der Tensidmenge auf die Oberflächenvergrößerung und die damit einhergehende Tröpfchengrößenveränderung ist.

Zur Variation der Menge an Span 80 sei zunächst erklärt, dass entgegen anderer Berichte^[26] selbst bei der geringsten verwendeten Konzentration an Tensid keine „closed cell“-Struktur (siehe 2.2.3) beobachtet wurde.

Die Angaben bezüglich der Menge an Tensid beziehen sich prozentual auf das Gewicht der Ölphase. Die Menge wurde zwischen 5 Gew.%, 10 Gew.%, 15 Gew.%,

20 Gew.%, 30 Gew.% und 40 Gew.% variiert. Zu jeder Konzentration wurden mehrere PolyHIPEs hergestellt, um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu überprüfen.

Die erhaltenen Ergebnisse der Charakterisierung der Materialien wird hier diskutiert, beginnend mit der kleinsten Konzentration von 5 Gew.%.

Abbildung 5.28 zeigt eine Aufnahme des Rasterelektronenmikroskops der Probe ER001AO mit 5 Gew.% an Span 80. Das Bild zeigt, dass der Tröpfchendurchmesser der ursprünglichen Emulsion deutlich größer als 100 μm war, da die sphärischen Hohlräume das Abbild der Tröpfchen nach der Polymerisation darstellen. Durch systematische Erhöhung der Span 80 Konzentration soll nun der Durchmesser dieser großen Tropfen verringert werden.

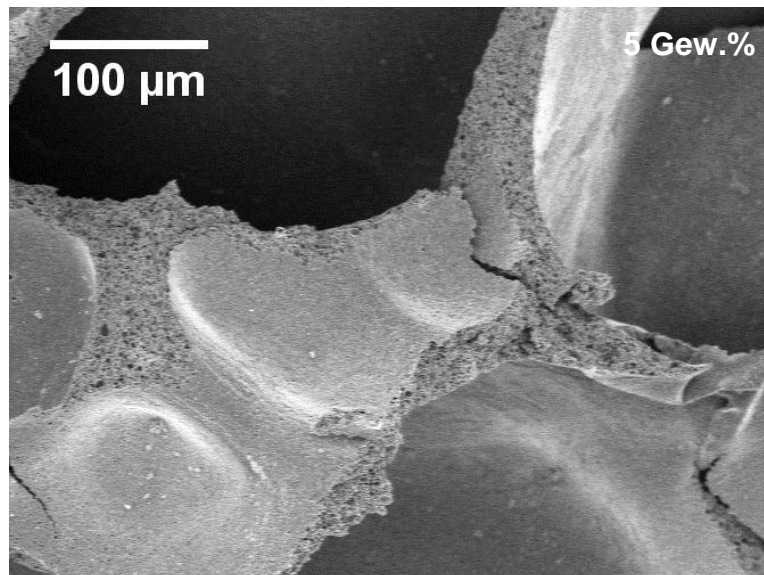


Abbildung 5.28: REM-Aufnahme der Probe ER001AO.

In Abbildung 5.29 wird nun eine 10-fache Vergrößerung des Bereichs zwischen zwei benachbarten Tröpfchen gezeigt. Es ist deutlich zu sehen, dass zwischen zwei größeren Tröpfchen mehrere kleine Tröpfchen ähnlicher Größe zu finden sind.

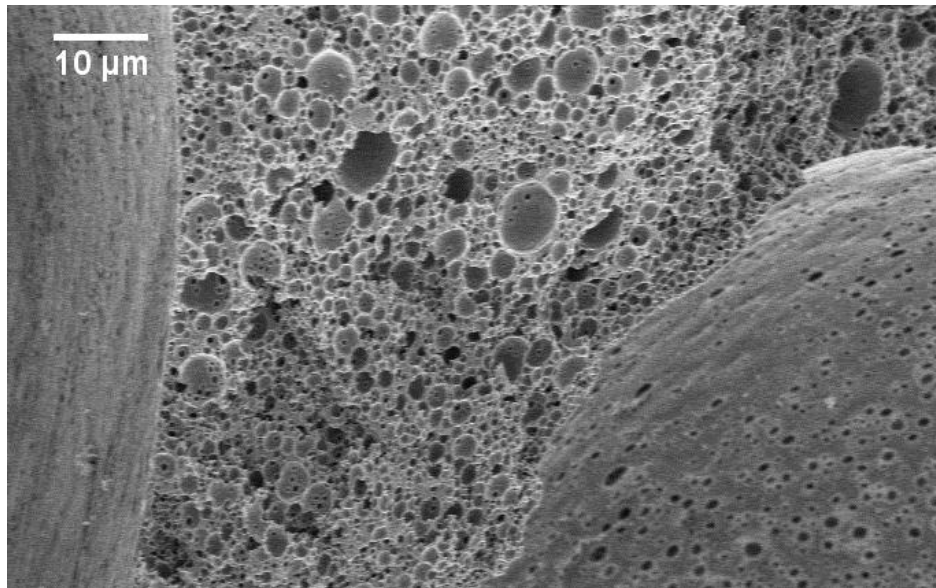


Abbildung 5.29: Vergrößerung des Wandbereichs eines Tröpfchens aus Abbildung 5.28.

Die Oberfläche dieser Probe wurde sowohl im ursprünglichen Zustand, als auch nach der thermischen Behandlung bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.3 zusammengefasst. Hierbei bezeichnet die Spalte mit dem Titel „Original“ die unbehandelte Probe und die Spalte mit der Bezeichnung „24 h @ 450 °C“ die für 24 h bei 450 °C erhitzte Probe. Diese Bezeichnung wird in den folgenden Tabellen beibehalten.

Tabelle 5.3: Ergebnisse der Gassorptionsmessung von ER001AO.

	Original	24 h @ 450 °C
BET Oberfläche / m²/g	8	689
Porenvolumen / cm³/g	0.018	0.490

Messungen der Vergleichsproben mit derselben Menge an Span 80 ergaben analoge Ergebnisse (siehe Tabelle 5.4).

Tabelle 5.4: Ergebnisse der Oberflächenmessungen der Vergleichsproben ER001AM und ER001AR.

BET Oberfläche / m ² /g	Original	24 h @ 450 °C
ER001AM	9	658
ER001AR	11	633

Das Resultat einer Verdopplung auf 10 Gew.% ist in Abbildung 5.30 zu sehen. Eine statistische Auswertung der sichtbaren Tröpfchengrößen auf dem Mikrograph ergab einen durchschnittlichen Tröpfchendurchmesser von 44.7 µm. Eine Auswertung bei der Vergleichsprobe ER001P ergab einen Durchmesser von 44.5 µm.

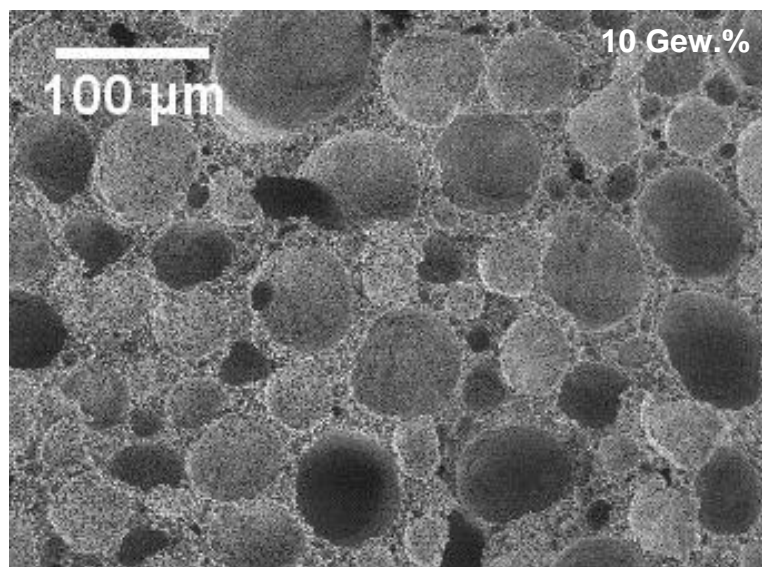


Abbildung 5.30: REM-Aufnahme der Probe ER001O.

Ein Vergleich der Abbildungen Abbildung 5.28 und Abbildung 5.30 zeigt, dass eine Erhöhung der Konzentration an Tensid eine Verringerung der Tröpfchengröße mit sich bringt.

Tabelle 5.5 zeigt eine Übersicht der Oberflächenmessung der unbehandelten Proben und der erhitzten Proben mit jeweils 10 Gew.% Span 80.

Tabelle 5.5: Ergebnisse der Oberflächenbestimmung der Proben mit 10 Gew.% Span 80.

BET Oberfläche / m ² /g	Original	24 h @ 450 °C
ER001O	27	580
ER001P	26	600

Von den zu den Ergebnissen in Tabelle 5.5 gehörigen Gassorptionsisothermen ist in Abbildung 5.31 repräsentativ eine zu sehen. Der Kurvenverlauf entspricht dem in 3.4 beschriebenen Kurvenverlauf von Typ II Isothermen. Dieser Verlauf ist charakteristisch für Adsorption auf Mono- und Multischichten in makroporösen Materialien. Somit ist der vorherrschende Einfluss auf die Oberfläche durch die Makroporen ($d > 100$ nm) gegeben.

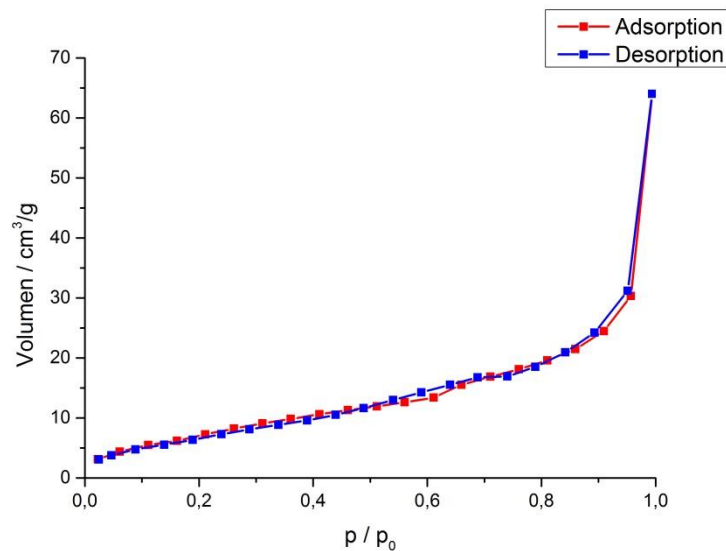


Abbildung 5.31: Gassorptionsisotherme der Probe ER001O.

Eine weitere Erhöhung der Tensidkonzentration um fünf Prozent bringt eine weitere Verkleinerung der Tröpfchengröße mit sich, wie man in Abbildung 5.32 sehen kann. Eine statistische Auswertung der Tröpfchengrößen dieser Probe ergab einen mittleren Durchmesser von 21.6 μm .

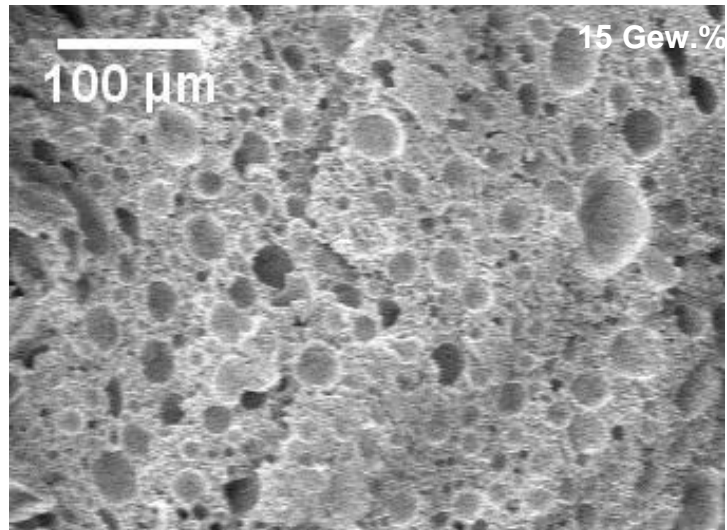


Abbildung 5.32: REM-Aufnahme der Probe ER001S.

Auch in diesem Fall wurden Vergleichsproben angefertigt. Ein Vergleich der Tröpfchengrößen anhand der für die Proben charakteristischen Ausschnitte ihrer rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen ist in der Bildserie in Abbildung 5.33 zu sehen.

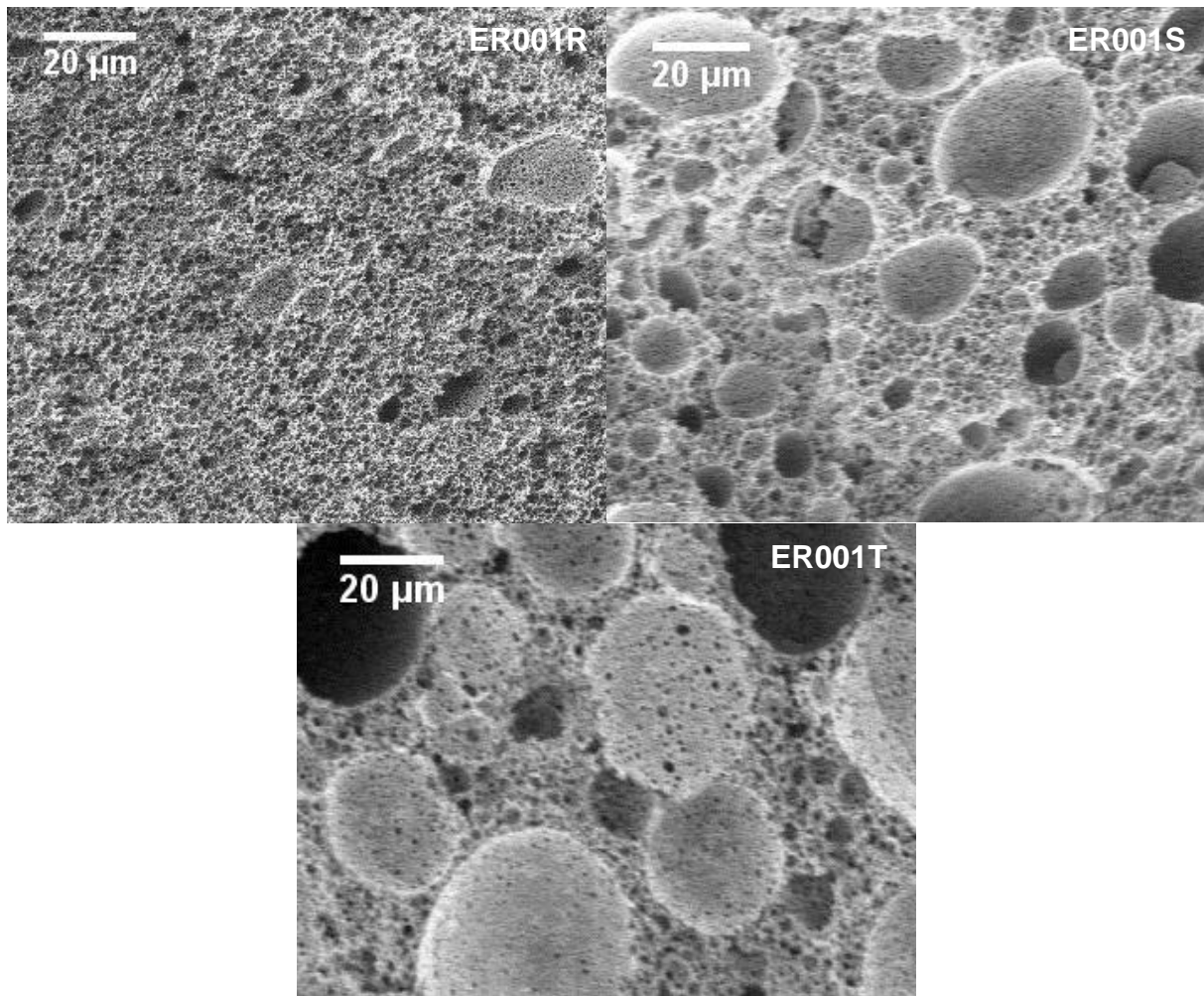


Abbildung 5.33: REM-Aufnahmen der Proben ER001R (oben links), ER001S (oben rechts) und ER001T (unten).

Die Proben ER001R, ER001S und ER001T wurden unter genau gleichen Bedingungen hergestellt. Es wurden gleiche Mengen an Monomer, Katalysator und Tensid in der gleichen Menge an Toluol gelöst, die wässrige Phase wurde über einen Zeitraum von 10 min manuell aus einer Spritze zugegeben. Während dieser Zeit wurde bei einer Geschwindigkeit von 10.000 rpm gerührt. Nach der Zugabe wurde noch 5 min weiter gerührt.

In obiger Abbildung zeigt sich, dass die Tröpfchengrößen von ER001R über ER001S bis zu ER001T größer werden. In Tabelle 5.6 sind die korrespondierenden Ergebnisse der Oberflächenanalyse zusammengefasst, vor und nach thermischer Behandlung. Die Oberfläche der Ausgangsmaterialien ist, wie bei den vorangegangenen Proben im Bereich unter $100 \text{ m}^2/\text{g}$ angesiedelt. Eine Korrelation der Tröpfchengröße mit der Oberfläche geht aus den Werten in der mittleren Spalte

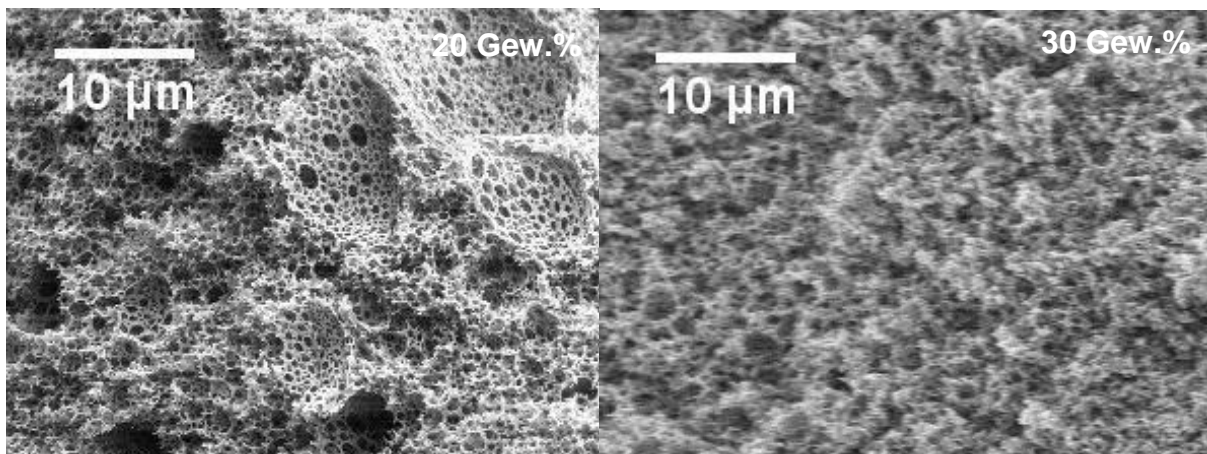
der Tabelle 5.6 hervor. Die Oberfläche sinkt von 54 m²/g auf 17 m²/g mit der einhergehenden Steigerung der Tröpfchengröße wie Abbildung 5.33 zeigt.

Tabelle 5.6: Zusammenfassung der BET Oberflächenergebnisse der Proben mit 15 Gew.% Span 80.

BET Oberfläche / m ² /g	Original	24 h @ 450 °C
ER001R	54	600
ER001S	36	672
ER001T	17	669

Die ungleichen Resultate zeigen, dass abgesehen von der Tensidkonzentration noch weitere Faktoren einen großen Einfluss auf die Morphologie der PolyHIPE-Materialien haben. Diese werden in den sich anschließenden Kapiteln näher erläutert.

In Abbildung 5.34 sind die aus der weiteren Erhöhung der Konzentration resultierenden PolyHIPEs abgebildet. Die in den vorhergehenden Proben auftretenden großen Wassertröpfchen sind ab einer Konzentration von 20 Gew.% nicht mehr vorhanden. Es treten nur noch Tröpfchen mit einem Durchmesser von weniger als 10 µm auf.



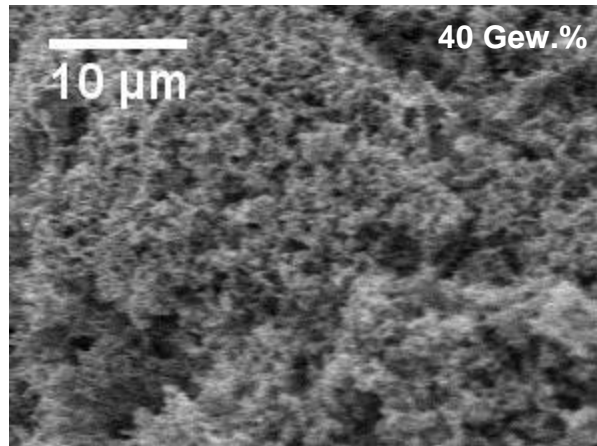


Abbildung 5.34: REM-Aufnahmen der Proben ER001V (20 Gew.% oben links), ER001AP (30 Gew.% oben rechts) und ER001AT (40 Gew.% mitte).

Allerdings erhöht sich durch die größere Menge an grenzflächenaktiver Substanz sowie auch durch den geringeren mittleren Durchmesser der Tröpfchen die Viskosität der Emulsion.^[21] Eine bereits zu Beginn des Mischungsprozess erhöhte Viskosität der Emulsion hat zur Folge, dass die konstant zugegebene Menge an wässriger Phase schwerer in die Emulsion eingebracht werden kann. Zusätzlich konnte beobachtet werden, dass die Stabilität der Emulsionen mit Konzentrationen an Span 80 ab 30 Gew.% geringer war. Dies bedeutet, dass die Emulsion nicht immer bis zur vollständigen Aushärtung der Polymerstruktur stabil blieb und eine Phasenseparation auftrat.

In Tabelle 5.7 sind die Oberflächen der Proben mit 20 Gew.%, 30 Gew.% und 40 Gew.% an Span 80 aufgelistet.

Tabelle 5.7: Zusammenfassung der BET Oberflächenergebnisse der Proben mit 20 Gew.% und mehr Span 80.

Konzentration Span 80	BET Oberfläche / m ² /g	Original	24 h @ 450 °C
20 Gew.%	ER001U	42	627
	ER001V	31	531
	ER001W	25	578
30 Gew.%	ER001AP	38	706
40 Gew.%	ER001AT	38	630

Aus oben genannten Gründen konnte nur jeweils ein PolyHIPE mit 30 und 40 Gew.% erhalten werden. Die drei Materialien mit 20 Gew.% an Span 80 zeigen denselben

Trend, wie bereits auf Seite 70 beschrieben. Auch in den Proben ER001U, ER001V und ER001W steigt die Oberfläche mit sinkender Tröpfchengröße. Die zugehörigen REM-Aufnahmen sind in Abbildung 5.35 gezeigt.

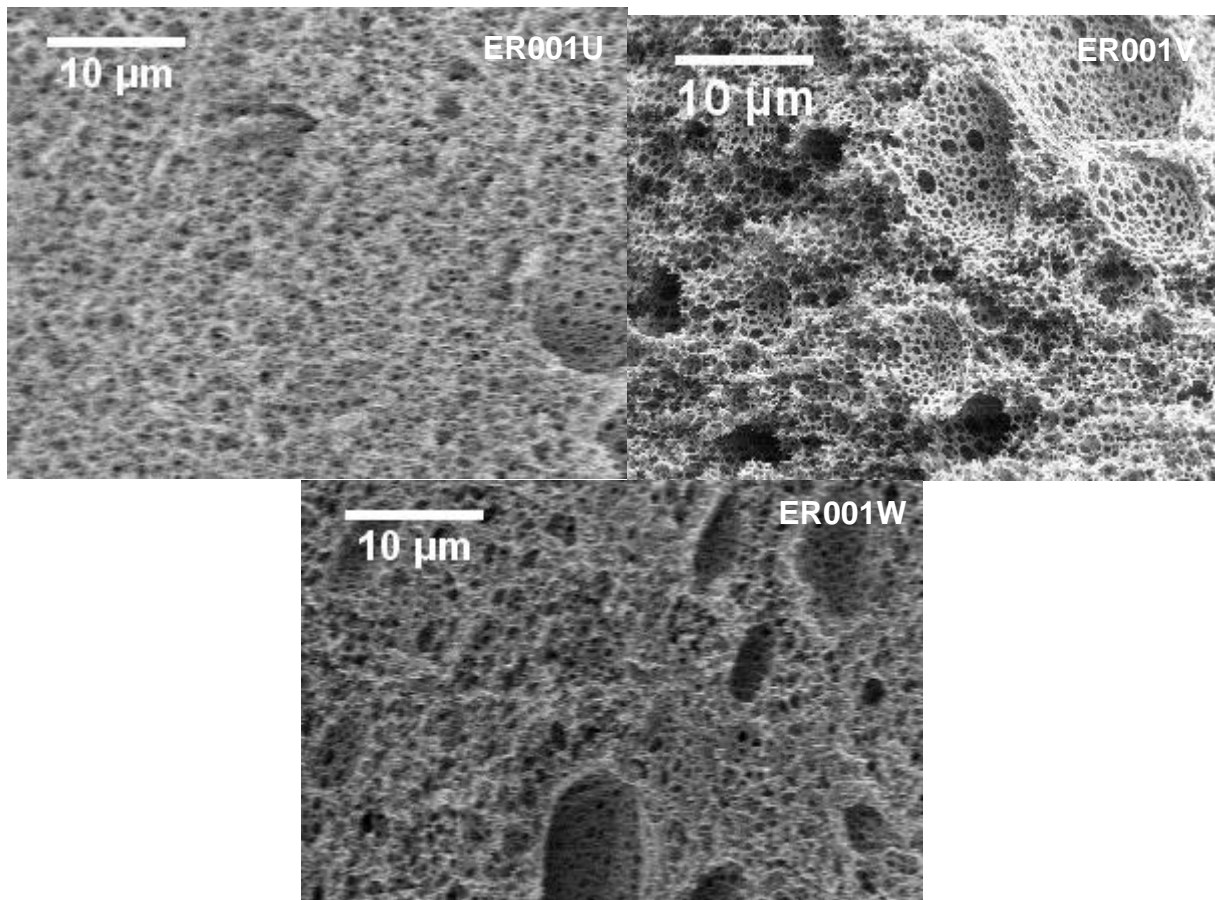


Abbildung 5.35: REM-Aufnahmen der Proben ER001U (oben links), ER001V (oben rechts) und ER001W (unten).

5.2.2.5.2 Kontrollierte Zugabe der wässrigen Phase in die HIPE

Aufgrund der schwankenden Ergebnisse der vorangegangenen PolyHIPEs wurde geprüft, ob die durch eine Spritzenpumpe regulierte Zugabe der wässrigen Phase eine Verbesserung bewirkt. Hierzu wurden verschiedene Zugaberaten 60 mL/h, 45 mL/h und 36 mL/h getestet. Die Herstellung der Emulsionen erfolgte bei 10.000 rpm mit verschiedenen Tensidmengen.

Es konnte festgestellt werden, dass eine Zugaberate von 60 mL/h also 1 mL/min zu hoch ist, da die wässrige Phase nicht schnell genug in die Emulsion eingerührt

wurde. Daher wurde die Geschwindigkeit nach der Herstellung einer Probe auf 45 mL/h reduziert. Die gemessenen Oberflächen sind in Tabelle 5.8 aufgelistet.

Tabelle 5.8: Ergebnisse der Oberflächenanalyse der Proben ER001AA – ER001AG.

	BET Oberfläche / m ² /g	Rate	Original	24 h @ 450 °C
100 mg	ER001AA	60 mL/h	22	524
	ER001AF	36 mL/h	37	640
150 mg	ER001AC	45 mL/h	37	640
	ER001AE	36 mL/h	40	470
200 mg	ER001AD	45 mL/h	61	629
	ER001AG	36 mL/h	38	656

Repräsentativ sind sich in Abbildung 5.36 zwei REM-Aufnahmen der Proben ER001AD und ER001 AG mit den Zugaberaten 36 mL/h und 45 mL/h gegenübergestellt. Ein Vergleich zeigt, dass bei der geringeren Rate größere Tröpfchen zahlreicher entstehen. Dies spiegelt sich auch in den Aufnahmen der anderen Proben wieder. Daher kann festgestellt werden, dass eine Rate von 36 mL/h sich negativ auf die Oberflächenvergrößerung auswirkt.

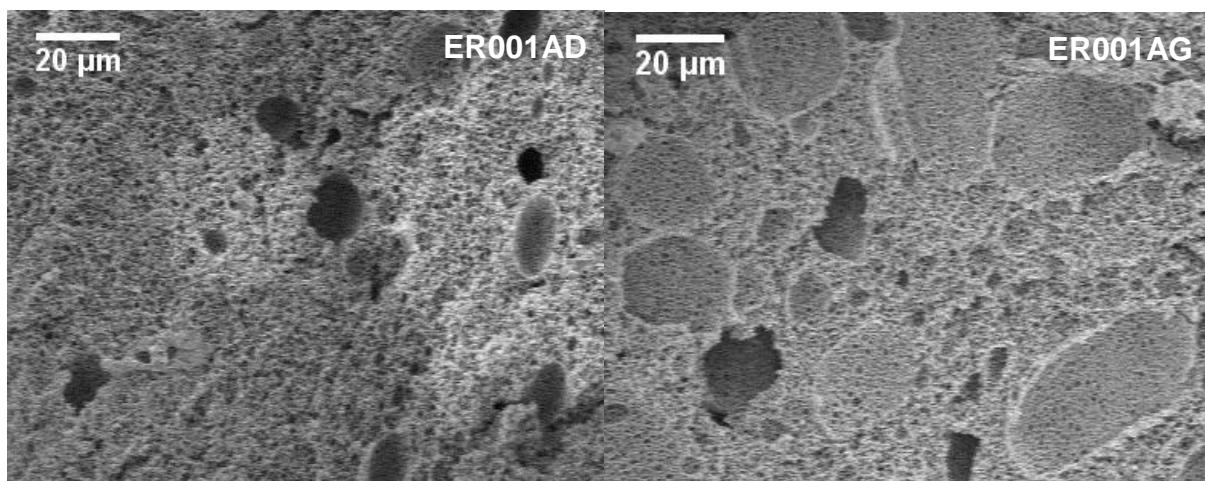


Abbildung 5.36: REM-Aufnahmen der Proben ER001AD (links) und ER001AG (rechts).

5.2.2.5.3 Rührzeit

Neben der im vorangegangenen Kapitel beschriebenen Variation der Konzentration an grenzflächenaktiver Substanz wurde auch die Dauer des Rührens der Emulsion auf ihren Effekt auf die Morphologie und Oberfläche untersucht. Die Emulsionen der oben diskutierten PolyHIPEs wurden jeweils für 15 min insgesamt gerührt. Es wurde eine Verlängerung dieser Zeit auf 30 min durchgeführt.

Bei der Herstellung der Probe mit einer Rührdauer von 30 min konnte festgestellt werden, dass die Polymerisation schon während des Rührens (nach etwa 20 min) einsetzte. Zu erkennen war dies an der Farbänderung der Emulsion, welche typisch für die Polymerisation von konjugierten Polymeren war. Das resultierende Material ist in Abbildung 5.37 zu sehen. Auf der Abbildung ist deutlich zu erkennen, dass die typische PolyHIPE-Struktur, welche von den Tröpfchen der Emulsion verursacht wird, nicht vorliegt. Die Struktur in Probe ER001X ist nicht sehr definiert, es sind hauptsächlich große, nicht sphärische Hohlräume zu sehen, die nur in geringem Maße miteinander verbunden sind.

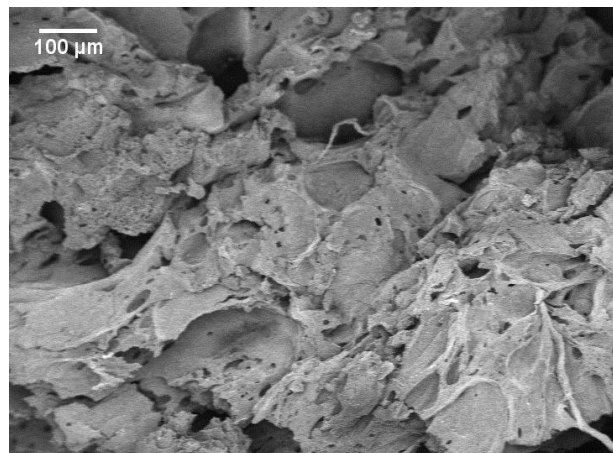


Abbildung 5.37: Probe ER001X mit einer Rührzeit von 30 min.

Die Ursache liegt in der während dem Rühren eintretenden Polymerisation. Durch das Mixen, nachdem bereits Vernetzung eingetreten ist, wird die Emulsion nicht mehr stabil und damit die Tröpfchenstruktur teilweise zerstört. Folglich führt längeres Rühren nicht zu einer Verkleinerung der Tröpfchengröße und damit auch nicht zu einer größeren Oberfläche (siehe Tabelle 5.9).

Tabelle 5.9: Oberfläche der Probe ER001X.

BET Oberfläche / m ² /g	Original	24 h @ 450 °C
ER001X	11	550

Wie aus Tabelle 5.9 ersichtlich wird, ist die Oberfläche der Probe ER001X vor dem Erhitzen relativ niedrig. Nach dem Erhitzen liegt die Oberfläche in dem für die PolyHIPEs typischen Bereich. Dieses Experiment zeigt noch einmal, dass die Oberflächengröße, die durch Befreiung der Mikroporen ($d < 2$ nm) entsteht, nicht von der makroporösen Struktur des Polymers abhängig ist.

5.2.2.5.4 Monomergehalt

Um den Einfluss des Monomergehalts auf Morphologie und Oberfläche zu untersuchen, wurden bei den PolyHIPEs ER001 und ER004 jeweils unterschiedliche Monomermengen eingesetzt und die resultierenden Materialien mittels REM und Gassorptionsmessungen untersucht.

Die Ergebnisse in Tabelle 5.10 zeigen deutlich, dass eine Erhöhung des Monomergehalts eine Erniedrigung der Oberfläche und auch des Porenvolumens zur Folge hat.

Tabelle 5.10: Ergebnisse der Gassorptionsmessungen an den Proben mit unterschiedlichem Monomergehalt.

	Monomergehalt	BET Oberfläche / m ² /g	Porenvolumen / cm ³ /g
ER001AG	0.35 mmol / 150mg	38	0.058
ER001AH	0.70 mmol / 300mg	25	0.036
ER004I	0.285 mmol / 150 mg	49	0.070
ER004J	0.57 mmol / 300 mg	29	0.047

Die Oberfläche und das Porenvolumen werden hauptsächlich durch die Tröpfchen der inneren Phase beeinflusst. Da bei allen Emulsionen die gleiche Menge an wässriger Phase verwendet wurde, so enthält nach der Polymerisation das PolyHIPE mit mehr Monomer relativ gesehen weniger innere Phase und somit weniger Tröpfchen. Dies führt zu einem geringeren Porenvolumen, einer größeren Wandstärke und einer geringeren Oberfläche. Einen Vergleich der Wandstärken liefert Abbildung 5.38 und die Porenvolumina können in Tabelle 5.10 abgelesen werden. Die Wandstärken links in der Abbildung wirken deutlich geringer im Vergleich als die Wandstärken rechts.

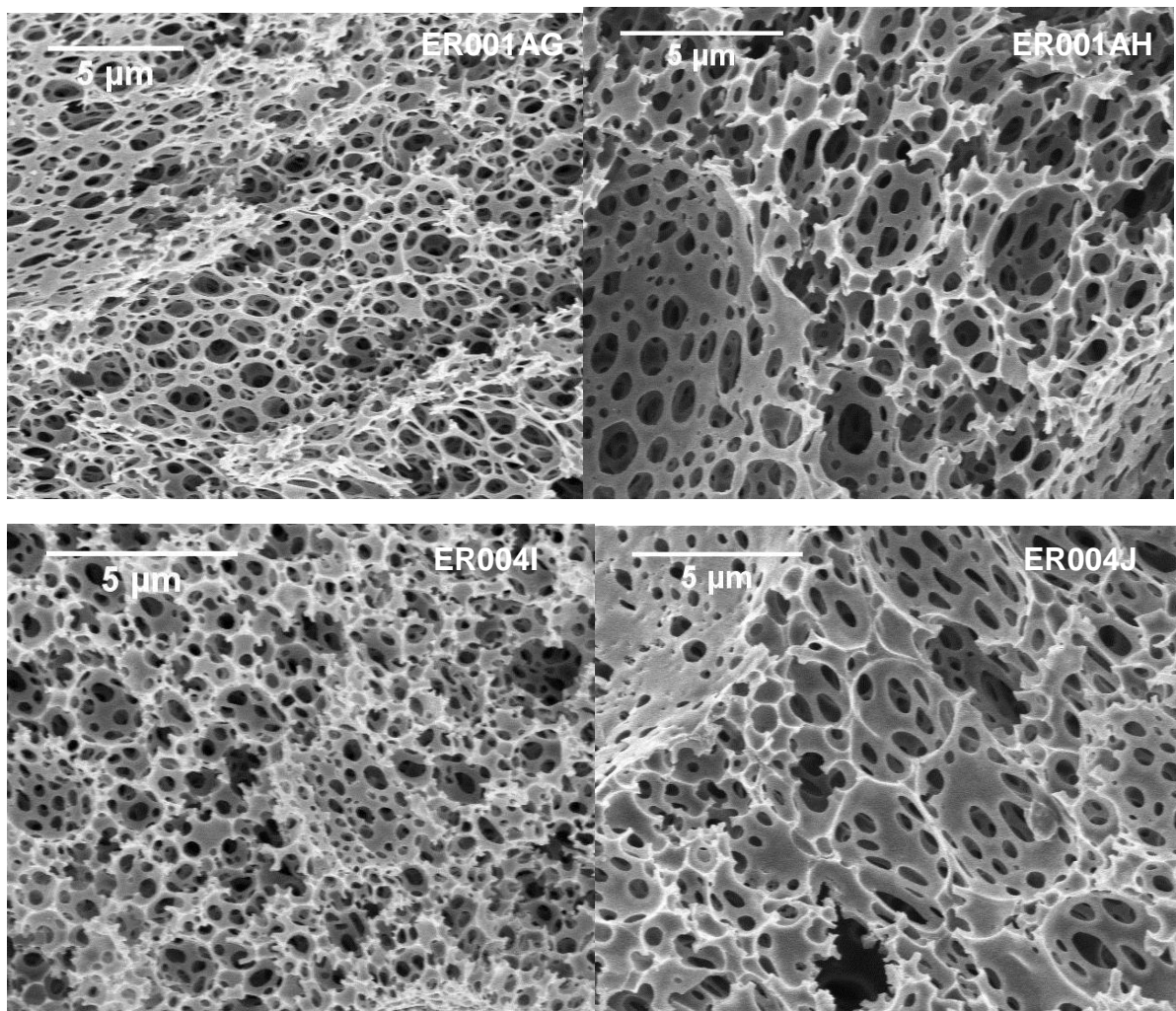
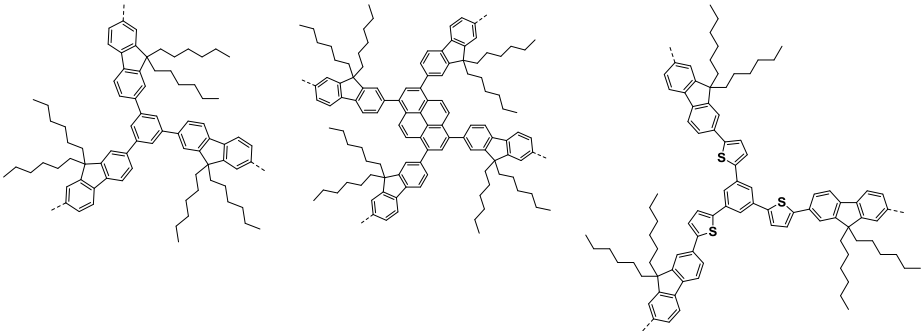


Abbildung 5.38: Vergleich der Strukturen der PolyHIPEs mit unterschiedlichem Monomergehalt, rechts jeweils 150 mg Monomer links jeweils 300 mg Monomer.

5.2.2.5.5 Andere Vernetzer

Bisher wurden fast ausschließlich PolyHIPEs der unter 4.2.1 beschriebenen Struktur diskutiert. Tabelle 5.11 gibt eine Übersicht der mittleren Oberflächen vor, sowie nach Erhitzen des Materials für 24 h bei 450 °C.

Tabelle 5.11: Übersicht der Oberflächen bei verschiedenen Vernetzermolekülen.

BET Oberfläche / m ² /g			
	Original	30	7
24 h @ 450 °C	630	670	100

Die Oberflächen der PolyHIPEs ohne thermische Behandlung sind alle kleiner als 100 m²/g und abhängig von den obig diskutierten Faktoren. Die Oberfläche nach dem Erhitzen wird allerdings hauptsächlich durch die Mikrostruktur bestimmt, die abhängig von der chemischen Struktur ist. Die Ergebnisse nach der thermischen Behandlung sind daher alle sehr ähnlich und gänzlich unabhängig von den zuvor besprochenen Faktoren. Es ist daher vom angestrebten Anwendungsfeld der Materialien abhängig, welche maximale Oberfläche man erhalten kann. Eine Oberfläche von etwa 600 m²/g kann mittels thermischer Behandlung erreicht werden, unabhängig von anderen Faktoren, wie Tensidkonzentration oder Zugaberate der wässrigen Phase. Allerdings kann das so erhaltene Material aufgrund der fehlenden Bandlücke keine Anwendung im Bereich der Photokatalyse finden. Die Oberfläche des Materials vor dem Erhitzen allerdings kann bis zu einem gewissen Grad durch die zuvor diskutierten Variationen der Herstellungsparameter beeinflusst werden.

In Abbildung 5.39 sind Vergleiche von zwei repräsentativen Porengrößenverteilungen für die Proben ER001 und ER004 vor und nach dem Erhitzen dargestellt.

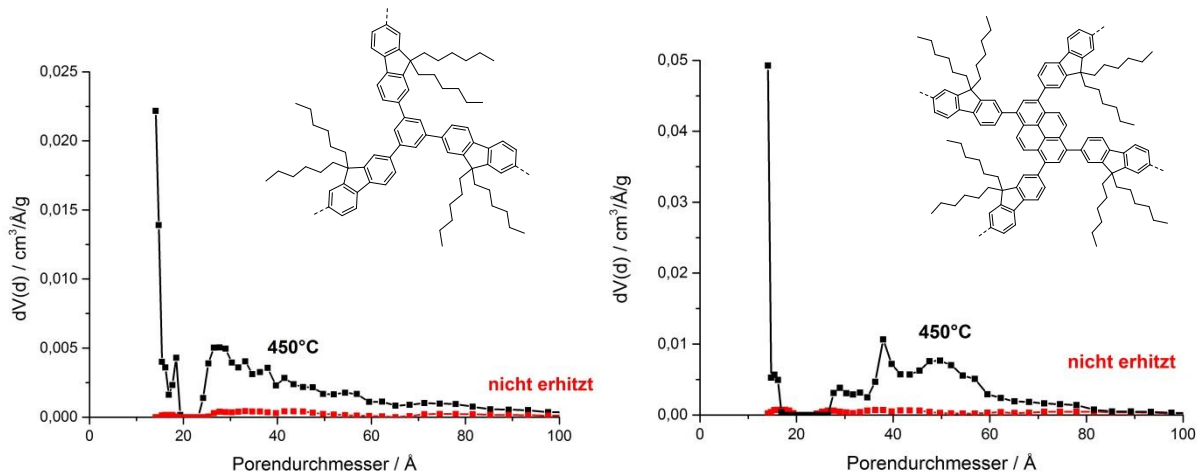


Abbildung 5.39: Vergleich der Porengrößenverteilungen der Proben ER001 und ER004.

Die schwarzen Kurven zeigen die Porengrößen nach dem Erhitzen. Im Vergleich mit den roten Kurven zeigt sich in beiden Fällen, dass die Mikro- (kleiner als 2 nm) und Mesoporen (2 nm - 50 nm) nach dem Erhitzen nicht mehr durch die Alkylketten blockiert sind.

Im Fall des Thienylvernetzungsers sind beide Werte für die Oberfläche sehr gering. Eine Erklärung hierfür ist gegeben durch die geringe Löslichkeit des Vernetzers.

5.2.3 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden die hergestellten PolyHIPEs auf ihre Absorption- und Emissionseigenschaften hin untersucht. Dabei konnte festgestellt werden, dass es sich bei allen Polymeren um Materialien mit einer Bandlücke im Bereich von Halbleitern handelt. Des Weiteren ergab die Fluoreszenzmessungen eine Emission im sichtbaren Bereich des Lichts.

Mit dem Hintergrund die Oberfläche der Materialien zu erhöhen, wurden alle PolyHIPEs thermisch behandelt und anschließend ihre Oberfläche sowie die Absorptionseigenschaften untersucht. Hierbei konnte festgestellt werden, dass die Oberfläche sich durch die thermische Behandlung bei 450 °C stark vergrößert. Die Entfernung der Alkylketten bei dieser Temperatur wurde mittels Festkörper-NMR- und FT-IR-Spektroskopie eindeutig bestätigt. Die Untersuchung der Porengrößen

nach Erhitzen ergab, dass bei allen Proben vorwiegend Mikroporen ($d < 2$ nm) vorliegen. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass die hierarchische Porenstruktur, welche PolyHIPEs auszeichnet, nach der thermischen Behandlung bestehen bleibt, die halbleitenden Eigenschaften jedoch blieben nicht erhalten. Zurückgeführt werden könnte dies auf die vollständige oder teilweise Karbonisierung des Materials.

Des Weiteren wurde der Einfluss verschiedener Faktoren auf die Morphologie und Oberfläche untersucht. Zunächst wurde der Einfluss der Tensidmenge auf die Tröpfchengröße in der HIPE und damit auf die Gesamtoberfläche der PolyHIPE beschrieben. Es konnte gezeigt werden, dass die Tröpfchengröße mit zunehmender Konzentration an Tensid abnimmt. Ebenfalls konnte eine Zunahme der Oberfläche mit zunehmender Tensidkonzentration beobachtet werden. Allerdings wird dieser Trend durch die abnehmende HIPE-Stabilität bei zu hoher Konzentration an Tensid (ab 30 Gew.%) limitiert.

Außerdem konnte festgestellt werden, dass beim Einsatz einer Spritzenpumpe die Zugaberate der wässrigen Phase Einfluss auf die Größe der Polymeroberfläche nimmt. Ebenso wurde die Rührzeit während der Präparation der HIPE verlängert, wobei eine negative Auswirkung auf die Oberfläche beobachtet werden konnte.

Eine Erhöhung des Monomergehalts führte zu einer geringeren Oberfläche des Polymers und einer höheren Wandstärke zwischen den Tröpfchen, aufgrund des relativ gesehen geringeren Anteils an innerer Phase.

Ferner zeigte ein Austausch des Vernetzers geringe Auswirkungen auf die Oberfläche. Allerdings wurde bei den PolyHIPEs mit 1,3,5-Tri(5-bromothiophen-2-yl)benzol im Vergleich eine sehr niedrige Oberfläche bestimmt. Zurückzuführen ist dies auf die geringe Löslichkeit.

5.3 Pickering-PolyHIPEs

Um die Oberfläche von PolyHIPEs ohne thermische Behandlung zu erhöhen, gibt es noch weitere Möglichkeiten. In Pickering-PolyHIPEs werden Partikel zur Stabilisierung von Emulsionen verwendet (siehe Abschnitt 2.3). Eine schematische Darstellung davon ist in Abbildung 5.40 zu sehen.

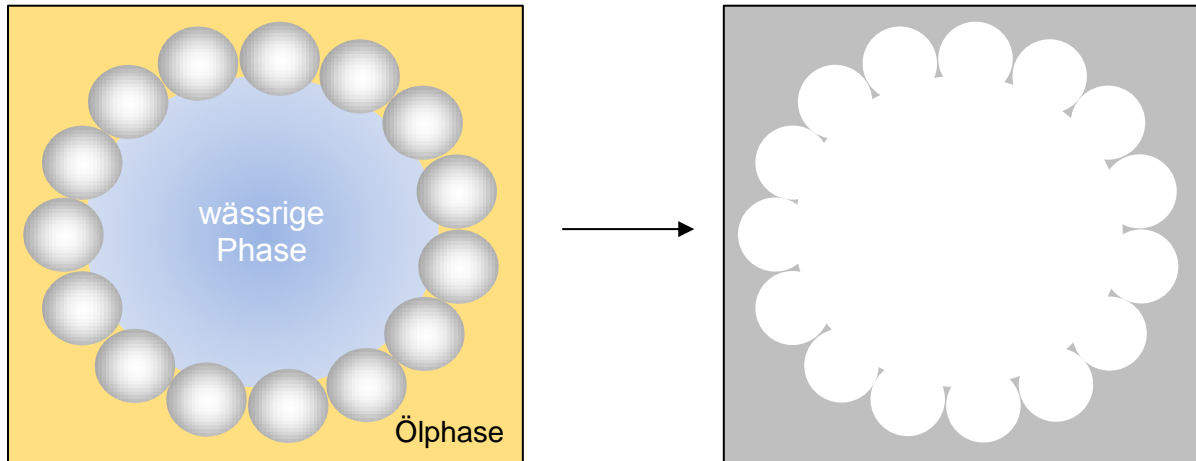


Abbildung 5.40: Schematische Darstellung einer Pickering-Emulsion (links) und der PolyHIPE nach Entfernung der Partikel (rechts).

Entfernt man nach der Polymerisation die Partikel, welche zur Stabilisierung der Emulsion benötigt wurden, so vergrößert sich die Oberfläche bestimmt durch die Form der Partikel.

Um die in dieser Arbeit diskutierten W/O-Emulsionen stabilisieren zu können, müssen hydrophobe Partikel verwendet werden. In den folgenden Abschnitten wird zum einen auf die Funktionalisierung der Partikel und zum anderen auf die Versuche zur Stabilisierung von HIPEs mittels der hydrophobisierten Partikel näher eingegangen.

Die Partikel mit kovalent gebundener Funktionalisierung wurden von XXX XXX synthetisiert und bereitgestellt.

5.3.1 Kovalent gebundene Funktionalisierung

Eine hydrophobe Gruppe kann kovalent auf die Oberfläche eines Silica-Partikels gebunden werden durch Kondensation von Trimethoxysilylgruppen. Das Reaktionsschema ist in Abbildung 5.41 dargestellt.

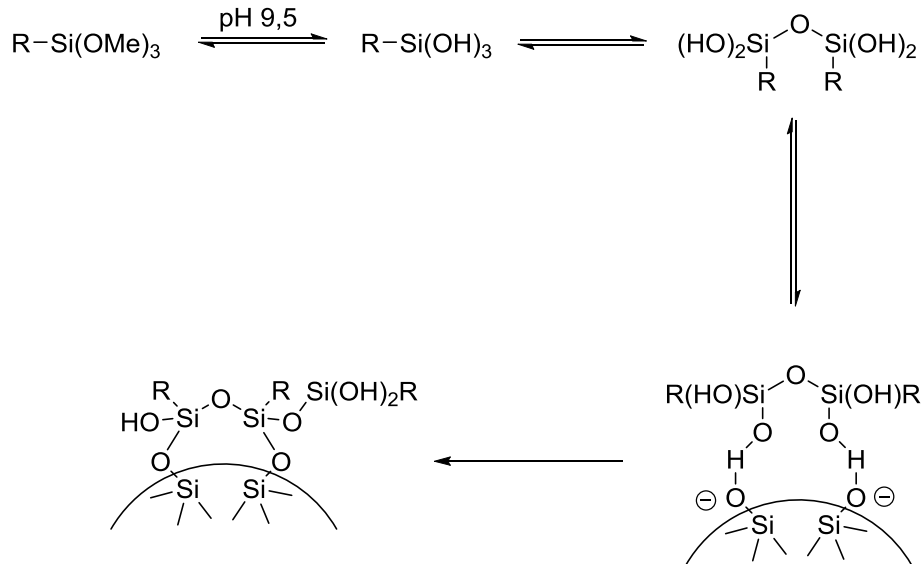


Abbildung 5.41: Schematische Darstellung zur Hydrophobisierung von Silica-Nanopartikeln^[49].

In obiger Abbildung sieht man eine schematische Darstellung der Hydrophobisierung von Silica-Nanopartikeln. Diese Reaktion ist sehr empfindlich gegenüber pH-Wert-Änderungen.

In dieser Arbeit wurden Partikel mit folgenden hydrophoben Resten verwendet. (Abbildung 5.42)

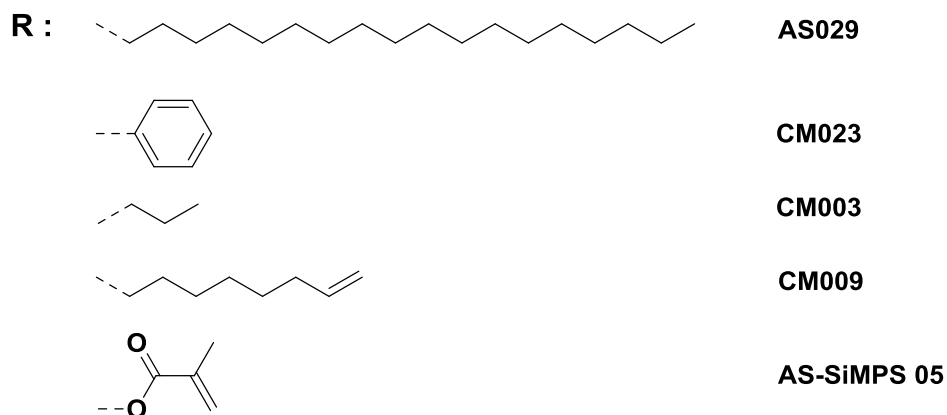


Abbildung 5.42: Hydrophobe Reste der kovalenten Funktionalisierung.

5.3.2 Adsorbierte Funktionalisierung

Im Gegensatz zur kovalenten Bindung der hydrophoben Gruppen, besteht auch die Möglichkeit die Funktionalisierung nur durch physikalische Wechselwirkung an der Oberfläche zu binden.

Wie unter 4.3 beschrieben wurden Silica-Nanopartikel mit Ölsäure funktionalisiert (siehe Abbildung 5.43).



Abbildung 5.43: Funktionalisierung des Silica-Nanopartikels ER011.

Mittels thermogravimetrischer Analyse wurde der Gehalt an Funktionalisierung auf 4 Gew.% bestimmt.

5.3.3 Testreihe zur Stabilisierung von Pickering PolyHIPEs

Im Folgenden wird die Stabilisierung von HIPEs durch unterschiedlich funktionalisierte Silica-Nanopartikel untersucht.

5.3.3.1 Pickering-HIPE mit Monomeren

Zunächst wurde eine Konzentrationsreihe bezüglich der Menge an zugefügten Nanopartikeln angefertigt. Es wurde versucht die HIPE der Reaktion von 9,9-Dihexylfluoren-2,7-diborsäurebis(1,3-propandiol)ester mit 1,3,5-Tribrombenzol zum PolyHIPE mit verschiedenen Mengen der Partikel AS029 zu stabilisieren. Die Präparation erfolgte nach der bekannten Vorschrift. Die Menge an Partikeln wurde variiert von 1 Gew.%, bezogen auf das Gewicht der Ölphase, bis auf 5 Gew.% in Schritten von 0.5 Gew.%.

Die resultierenden Emulsionen waren hochviskos, allerdings nicht stabil bis zum Eintreten der Vernetzungsreaktion.

Daraufhin wurden die Nanopartikel ausgetauscht. Die nächste Konzentrationsreihe wurde mit den Nanopartikeln ER011 durchgeführt. Es wurden 5 Gew.%, 10 Gew.%, 20 Gew.% und 25 Gew.% Partikel verwendet.

In diesem Fall konnte keine Emulsion gebildet werden, es trat sofort nach Stoppen des Rührprozesses eine Phasentrennung auf.

Mit diesen Nanopartikeln ER011 wurde versucht eine Emulsion während einer Sonogashira-Kupplungsreaktion zu stabilisieren (Abbildung 5.44). Dieser Versuch wurde unternommen, um eine Variation der zur Kupplungsreaktion benötigten Base zu erreichen. Die verwendeten Chemikalien sind dem unten aufgezeigten Schema zu entnehmen. Es wurden eine Emulsion mit 5 Gew.% sowie eine mit 10 Gew.% an ER011 versucht zu stabilisieren. Das Volumenverhältnis der wässrigen zur Ölphase betrug in diesem Fall 7.5 : 2.5 mL.

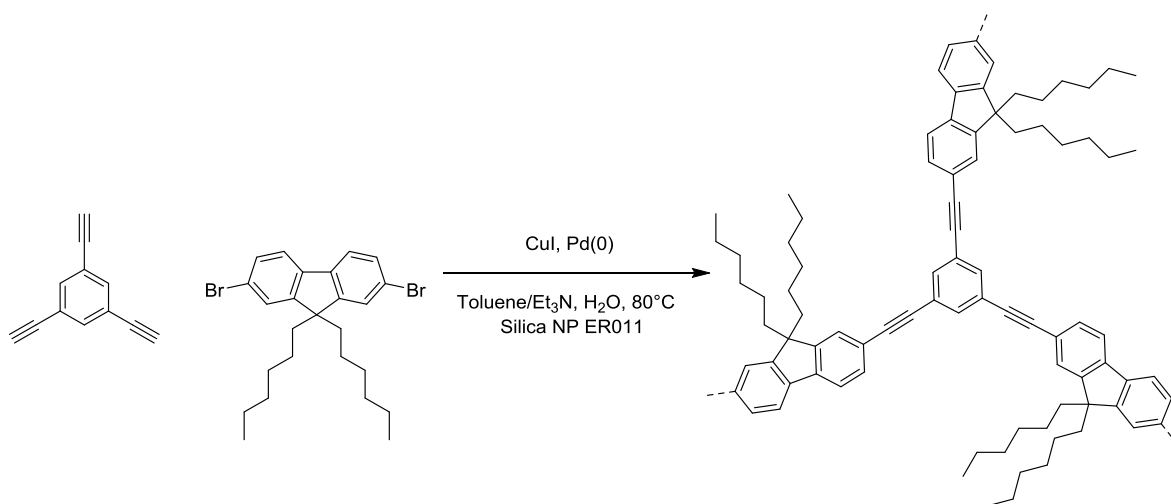


Abbildung 5.44: Reaktionsschema der Sonogashira-Kupplungsreaktion.

Auch in diesem Fall konnte keine stabile Emulsion erhalten werden.

5.3.3.2 Pickering-HIPE ohne Monomere

Aufgrund der negativen Ergebnisse der vorangegangenen Untersuchungen wurde die Stabilisierung der reinen Emulsion, bestehend aus wässriger und Ölphase, untersucht. Hierzu wurden alle unter 5.3.1 und 5.3.2 beschriebenen Nanopartikel

eingesetzt. Des Weiteren wurde neben Toluol als Ölphase auch Cyclohexan verwendet.

Durch die Permutation der Nanopartikel, deren verwendeter Menge und den verschiedenen Ölphasen in ebenfalls verschiedenen Volumenanteilen führte eine HIPE mit Cyclohexan/Wasser (1:3) mit 2 Gew.% an Silica-Nanopartikel CM 009 zu einer stabilen Emulsion.

Da für die Katalyse der Kupplungsreaktionen eine Base in der Reaktion notwendig ist, wurde zur wässrigen Phase Kaliumcarbonat zugefügt und mit den vorangehenden Parametern eine neue Emulsion hergestellt. Allerdings konnte die Emulsion in diesem Fall, bei Anwesenheit einer Base, nicht stabilisiert werden.

Da die Darstellung der funktionalisierten Silicapartikel pH-anhängig ist, ist zu schlussfolgern, dass die verwendeten Silicapartikel für die Stabilisierung von HIPEs in denen eine Kupplungsreaktion zur Polymerisation führt, nicht geeignet sind. Stattdessen müssen pH-Wert unabhängige hydrophobe Partikel für die Stabilisierung verwendet werden.

5.3.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden zwei verschiedene Möglichkeiten zur Oberflächenhydrophobisierung von Silica-Nanopartikeln beschrieben. Zum einen die kovalente Bindung der funktionellen Gruppen durch Kondensation von verschiedenen Trimethoxysilylgruppen und zum anderen eine Funktionalisierung durch attraktive Wechselwirkung, welche in Adsorption resultiert.

Es wurden mehrere HIPEs versucht mittels Partikeln zu stabilisieren, wobei ein HIPE mit Cyclohexan/Wasser (2.5 mL : 7.5 mL) mit 2 Gew.% an Silica-Nanopartikel CM 009 zu einer stabilen Emulsion führte. Dieselbe Kombination konnte allerdings nach Zugabe der basischen wässrigen Phase nicht mehr stabilisiert werden. Als Folge dessen müssen zur Stabilisierung des verwendeten Systems pH-Wert unabhängige, hydrophobe Partikel verwendet werden.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurden verschiedene PolyHIPEs durch Suzukikupplung hergestellt. Diese wurden mittels optischer Spektroskopie charakterisiert und dadurch konnten das Fluoreszenzverhalten und die optische Bandlücke bestimmt werden. Die Bandlücken zeigten, dass die PolyHIPE-Materialien halbleitend sind.

Die Oberfläche der hergestellten PolyHIPEs wurde durch thermische Behandlung von $30 \text{ m}^2/\text{g}$ auf etwa $700 \text{ m}^2/\text{g}$ erhöht. Die Oberflächenvergrößerung ist in der Entfernung der sich am Fluoren befindlichen Alkylketten begründet. Durch das Entfernen der Ketten werden die zuvor blockierten Mikroporen geöffnet. Die Größe der Oberfläche ist somit nach dem Erhitzen durch die Mikrostruktur des Materials bestimmt und daher auch weitestgehend unbeeinflusst von anderen Herstellungsfaktoren.

Nach der thermischen Behandlung der Materialien sind diese allerdings nicht mehr halbleitend. Durch die erhaltene poröse Struktur können die Materialien jedoch weiterhin in den für PolyHIPEs üblichen Anwendungsgebieten, wie beispielsweise als Katalysatorsupport verwendet werden.

Es konnte weiterhin gezeigt werden, dass die Oberfläche, sowie die Morphologie erheblich durch eine Variation an Tensidkonzentration verändert werden kann. Die Tröpfchengröße wird durch die Tensidkonzentration beeinflusst. Ab einer Konzentration von 20 Gew.% sind keine größeren Tröpfchen mehr vorhanden.

Zusätzlich wurden der Einfluss von Monomergehalt, Rührzeit und Zugabegeschwindigkeit der wässrigen Phase untersucht. Durch einen höheren Monomergehalt wird die Oberfläche der PolyHIPEs verringert, und eine verlängerte Rührzeit wirkt sich ebenfalls negativ auf die Größe der Oberfläche aus.

Für die Morphologie in HIPEs sind neben den in dieser Arbeit diskutierten Faktoren sind noch weitere, wie beispielsweise das Lösungsmittel, der Salzgehalt in der wässrigen Phase und der Art der grenzflächenaktiven Substanz. Der Einfluss dieser

Faktoren könnten ebenfalls noch untersucht werden. Ebenfalls könnte der genaue Einfluss der Viskosität der Emulsion auf die Morphologie und spätere Eigenschaften der PolyHIPEs genauer untersucht werden. Hierzu könnte man versuchen die Viskosität während der Präparation zu messen.

Des Weiteren wurde erfolgreich 1,3,6,8-Tetrakis(5-bromothiophen-2-yl)pyren mittels Stillekupplung von Pyren mit 2-(Tributylstannyl)thiophen und anschließender Bromierung hergestellt. 1,3,5-Tri(5-bromothiophen-2-yl)benzol wurde auf demselben Reaktionsweg hergestellt.

Die schlechte Löslichkeit der beiden Moleküle, welche der PolyHIPE-Herstellung hinderlich war, könnte durch die Einführung von Alkylketten verbessert werden.

In dieser Arbeit wurde außerdem untersucht, ob eine Stabilisierung der HIPEs mittels Partikeln, die sogenannten Pickering-Emulsionen, möglich ist. Hierzu wurde festgestellt, dass die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Partikel sehr empfindlich gegenüber Änderungen des pH Wertes sind. Daher konnte keine Stabilisierung der Emulsion im basischen Medium erreicht werden.

Um eine Stabilisierung von den HIPEs, die zur Herstellung von konjugierten PolyHIPEs dienen, zu erreichen, müssen pH-Wert-unempfindliche Partikel verwendet werden. Um die Partikel weiter auf das verwendete System abzustimmen, könnten auch Messungen des Kontaktwinkels durchgeführt werden. Außerdem könnten auch Partikel verwendet werden, deren Entfernung aus dem späteren PolyHIPE leichter ist als die von Silica-Partikeln.

In dieser Arbeit konnte insgesamt gezeigt werden, dass konjugierte Polymere durch eine Polymerisation in Emulsionen mit hohem Anteil an interner Phase gewonnen und die Oberfläche mittels thermischer Behandlung auf ein Vielfaches vergrößert werden konnte.

7 Verzeichnisse

7.1 Abbildungsverzeichnis

ABBILDUNG 2.1: DEFEKTE IN POLYMEREN.	5
ABBILDUNG 2.2: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DER BESTIMMUNG DER OPTISCHEN BANDLÜCKE IN EINEM UV/VIS-ABSORPTIONSSPEKTRUM.	6
ABBILDUNG 2.3: REAKTIONSGLEICHUNG FÜR KUPPLUNGSREAKTIONEN.	7
ABBILDUNG 2.4: VERLAUF VON POLYMERISATIONSGRAD MIT STEIGENDEM UMSATZ FÜR KETTEN- UND STUFENWACHSTUM.	8
ABBILDUNG 2.5: GRAPHISCHE DARSTELLUNG DER ATTRAKTIVEN WECHSELWIRKUNGEN ZWISCHEN MOLEKÜLEN EINER PHASE.	11
ABBILDUNG 2.6: BILDUNG VON KONTAKTFLÄCHEN ZWISCHEN BENACHBARTEN TRÖPFCHEN. ^[21] ..	12
ABBILDUNG 2.7: KONTAKTWINKEL VON PARTIKELN AN EINER W/O-GRENZFLÄCHE.	14
ABBILDUNG 3.1: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DES FUNKTIONSPRINZIPS EINER ULBRICHT-KUGEL ZUR DIFFUSEN REFLEXION.	18
ABBILDUNG 3.2: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DES AUFBAUS EINES RASTERELEKTRONENMIKROSKOPS. ^[41] ..	19
ABBILDUNG 3.3: VERSCHIEDENE TYPEN DER ADSORPTIONSISOTHERMEN. ^[44] ..	20
ABBILDUNG 4.1: REAKTIONSSCHEMA DER SUZUKI-KUPPLUNG VON 9,9'-DIHEXYLFLUOREN-2,7- DIBORSÄUREBIS(1,3-PROPANDIOL)ESTER MIT 1,3,5-TRIBROMBENZOL.	27
ABBILDUNG 4.2: REAKTIONSSCHEMA ZUR SUZUKI-KUPPLUNG VON 9,9-DIOKTYL-2,7-DIBROMFLUOREN MIT 1,3,5-PHENYLTRIBORSÄURETRIS(PINACOL)ESTER.	29
ABBILDUNG 4.3: REAKTIONSSCHEMA ZUR SUZUKI-KUPPLUNG VON 9,9'-DIHEXYLFLUOREN-2,7- DIBORSÄUREBIS(1,3-PROPANDIOL)ESTER MIT 1,3,6,8-TETRABROMPYREN.	30
ABBILDUNG 4.4: REAKTIONSSCHEMA ZUR SUZUKI-KUPPLUNG VON 9,9'-DIHEXYLFLUOREN-2,7- DIBORSÄUREBIS(1,3-PROPANDIOL)ESTER MIT 1,3,5-TRI(5-BROMOTHIOPHEN-2-YL)BENZOL.	31
ABBILDUNG 5.1: MALDI-TOF DER REAKTION ZU 1,3,6,8-TETRAKIS(4,4,5,5-TETRAMETHYL-1,3,2-DIOXABOROLAN- 2-YL)PYREN MIT 5-FACHEM ÜBERSCHUSS AN BIS(PINACOLATO)DIBORON.	38
ABBILDUNG 5.2: HAUPTPRODUKTE DER REAKTION ZU 1,3,6,8-TETRAKIS(4,4,5,5-TETRAMETHYL-1,3,2- DIOXABOROLAN-2-YL)PYREN MIT 5-FACHEM ÜBERSCHUSS AN BIS(PINACOLATO)DIBORON.	39
ABBILDUNG 5.3: MALDI-TOF DER REAKTION ZU 1,3,6,8-TETRAKIS(4,4,5,5-TETRAMETHYL-1,3,2-DIOXABOROLAN- 2-YL)PYREN MIT 12-FACHEM ÜBERSCHUSS AN BIS(PINACOLATO)DIBORON.	40
ABBILDUNG 5.4: AUSSCHNITT DES ¹ H-NMR SPEKTRUMS VON 1,3,5-TRITHIOPHEN-2-YLBENZOL.	41
ABBILDUNG 5.5: AUSSCHNITT AUS DEM ¹ H-NMR VON 1,3,5-TRI(5-BROMOTHIOPHEN-2-YL)BENZOL.	42
ABBILDUNG 5.6: AUSSCHNITT AUS DEM ¹ H-NMR VON 1,3,6,8-TETRA(THIOPHEN-2-YL)PYREN.	43

ABBILDUNG 5.7: SYNTHESE EINES GUT LÖSLICHEN PYREN-VERNETZERS MIT ALKYLSEITENKETTEN.	44
ABBILDUNG 5.8: GRAPHISCHE BESTIMMUNG DER BANDLÜCKE DER PROBE ER001.	47
ABBILDUNG 5.9: ABSORPTIONS- (SCHWARZ) UND EMISSIONSSPEKTRUM (ROT) DER PROBE ER001.	48
ABBILDUNG 5.10: GRAPHISCHE BESTIMMUNG DER BANDLÜCKE DER PROBE ER003.	48
ABBILDUNG 5.11: ABSORPTIONS- (SCHWARZ) UND EMISSIONSSPEKTRUM (ROT) DER PROBE ER003.	49
ABBILDUNG 5.12: GRAPHISCHE BESTIMMUNG DER BANDLÜCKE DER PROBE ER004.	50
ABBILDUNG 5.13: ABSORPTIONS- (SCHWARZ) UND EMISSIONSSPEKTRUM (ROT) DER PROBE ER004.	51
ABBILDUNG 5.14: GRAPHISCHE BESTIMMUNG DER BANDLÜCKE DER PROBE ER006.	52
ABBILDUNG 5.15: ABSORPTIONS- (SCHWARZ) UND EMISSIONSSPEKTRUM (ROT) DER PROBE ER006.	53
ABBILDUNG 5.16: IDEALISIERTE MIKROPORÖSE STRUKTUR DES QUERVERNETZTEN POLYHIPES.	54
ABBILDUNG 5.17: THERMOGRAVIMETRISCHE ANALYSE VON ER001G.	55
ABBILDUNG 5.18: TGA DER PROBEN ER003B, ER004 UND ER006.	56
ABBILDUNG 5.19: ERGEBNISSE DER OBERFLÄCHENBESTIMMUNG DER MESSREIHE ZUR TEMPERATURABHÄNGIGKEIT.	57
ABBILDUNG 5.20: TGA NACH THERMISCHER BEHANDLUNG BEI 300 °C (ROT) UND 350 °C (BLAU) FÜR 24 H.	58
ABBILDUNG 5.21: TGA NACH THERMISCHER BEHANDLUNG BEI 450 °C FÜR 24 H.	59
ABBILDUNG 5.22: VERGLEICH DER OBERFLÄCHENERGEBNISSE NACH 24 H (SCHWARZ) SOWIE 72 H (BLAU) THERMISCHER BEHANDLUNG.	60
ABBILDUNG 5.23: ¹³ C-NMR-SPEKTRUM DER PROBE ER001 VOR (ROT) UND NACH (GRÜN) THERMISCHER BEHANDLUNG.	61
ABBILDUNG 5.24: FT-IR-SPEKTRUM DER PROBE ER001 VOR (ROT) UND NACH (GRÜN) THERMISCHER BEHANDLUNG.	61
ABBILDUNG 5.25: VERGLEICH DER PORÖSEN STRUKTUREN VON ER001 VOR (LINKS) UND NACH (RECHTS) DEM ERHITZEN.	62
ABBILDUNG 5.26: ABSORPTIONSVERHALTEN DER MATERIALIEN ER001 UND ER004 NACH ERHITZEN.	63
ABBILDUNG 5.27: RASTERELEKTRONENMIKROSKOPISCHE AUFNAHME DER PROBE ER003B.	64
ABBILDUNG 5.28: REM-AUFNAHME DER PROBE ER001AO.	65
ABBILDUNG 5.29: VERGRÖßERUNG DES WANDBEREICHS EINES TRÖPFCHENS AUS ABBILDUNG 5.28.	66
ABBILDUNG 5.30: REM-AUFNAHME DER PROBE ER001O.	67
ABBILDUNG 5.31: GASSORPTIONSISOTHERME DER PROBE ER001O.	68
ABBILDUNG 5.32: REM-AUFNAHME DER PROBE ER001S.	69
ABBILDUNG 5.33: REM-AUFNAHMEN DER PROBEN ER001R (OBEN LINKS), ER001S (OBEN RECHTS) UND ER001T (UNTEN).	70
ABBILDUNG 5.34: REM-AUFNAHMEN DER PROBEN ER001V (20 GEW.% OBEN LINKS), ER001AP (30 GEW.% OBEN RECHTS) UND ER001AT (40 GEW.% MITTE).	72
ABBILDUNG 5.35: REM-AUFNAHMEN DER PROBEN ER001U (OBEN LINKS), ER001V (OBEN RECHTS) UND ER001W (UNTEN).	73
ABBILDUNG 5.36: REM-AUFNAHMEN DER PROBEN ER001AD (LINKS) UND ER001AG (RECHTS).	74

ABBILDUNG 5.37: PROBE ER001X MIT EINER RÜHRZEIT VON 30 MIN.	75
ABBILDUNG 5.38: VERGLEICH DER STRUKTUREN DER POLYHIPES MIT UNTERSCHIEDLICHEM MONOMERGEHALT, RECHTS JEWEILS 150 MG MONOMER LINKS JEWEILS 300 MG MONOMER.	77
ABBILDUNG 5.39: VERGLEICH DER PORENGRÖßENVERTEILUNGEN DER PROBEN ER001 UND ER004.	79
ABBILDUNG 5.40: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG EINER PICKERING-EMULSION (LINKS) UND DER POLYHIPE NACH ENTFERNUNG DER PARTIKEL (RECHTS).	81
ABBILDUNG 5.41: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG ZUR HYDROPHOBISIERUNG VON SILICA-NANOPARTIKELN ^[49]	82
ABBILDUNG 5.42: HYDROPHOBE RESTE DER KOVALENTEN FUNKTIONALISIERUNG.	82
ABBILDUNG 5.43: FUNKTIONALISIERUNG DES SILICA-NANOPARTIKELS ER011.	83
ABBILDUNG 5.44: REAKTIONSSCHEMA DER SONOGASHIRA-KUPPLUNGSREAKTION.	84
ABBILDUNG 9.1: FT-IR-SPEKTRUM DER PROBE ER003 VOR (ROT) UND NACH (GRÜN) THERMISCHER BEHANDLUNG.	VII
ABBILDUNG 9.2: ¹³ C-NMR-SPEKTRUM DER PROBE ER003 VOR (ROT) UND NACH (GRÜN) THERMISCHER BEHANDLUNG.	VII
ABBILDUNG 9.3: FT-IR-SPEKTRUM DER PROBE ER004 VOR (ROT) UND NACH (GRÜN) THERMISCHER BEHANDLUNG.	VIII
ABBILDUNG 9.4: ¹³ C-NMR-SPEKTRUM DER PROBE ER004 VOR (ROT) UND NACH (GRÜN) THERMISCHER BEHANDLUNG.	VIII
ABBILDUNG 9.5: ¹³ C-NMR-SPEKTRUM DER PROBE ER006 VOR (ROT) UND NACH (GRÜN) THERMISCHER BEHANDLUNG.	IX

7.2 Tabellenverzeichnis

TABELLE 2.1: DISPERSIONSARTEN. ^[16]	10
TABELLE 4.1: ANSATZGRÖÙE FÜR DAS POLYHIPE HEXYL/BENZOL. JEWEILS 114 MG K ₂ CO ₃ , 1 ML TOLUOL UND 9 ML H ₂ O WURDEN VERWENDET.	28
TABELLE 4.2: ANSATZGRÖÙE FÜR DAS POLYHIPE OKTYL/BENZOL. JEWEILS 114 MG K ₂ CO ₃ , 100 MG SPAN 80, 1 ML TOLUOL UND 9 ML H ₂ O WURDEN VERWENDET.....	30
TABELLE 4.3: ANSATZGRÖÙE FÜR DAS POLYHIPE HEXYL/PYREN. JEWEILS 114 MG K ₂ CO ₃ , 1 ML TOLUOL UND 9 ML H ₂ O WURDEN VERWENDET.	30
TABELLE 4.4: ANSATZGRÖÙE FÜR DAS POLYHIPE HEXYL/THIOPHENBENZOL. JEWEILS 114 MG K ₂ CO ₃ , 1 ML TOLUOL UND 9 ML H ₂ O WURDEN VERWENDET.....	31
TABELLE 4.5: AUFLISTUNG DER VERWENDETEN CHEMIKALIEN	33
TABELLE 5.1: RELATIVE SIGNALINTENSITÄTEN IM MALDI-TOF.	39
TABELLE 5.2: MESSWERTE ZUR OBERFLÄCHENBESTIMMUNG.	57
TABELLE 5.3: ERGEBNISSE DER GASSORPTIONSMESSUNG VON ER001AO.....	66
TABELLE 5.4: ERGEBNISSE DER OBERFLÄCHENMESSUNGEN DER VERGLEICHSPROBEN ER001AM UND ER001AR.	67
TABELLE 5.5: ERGEBNISSE DER OBERFLÄCHENBESTIMMUNG DER PROBEN MIT 10 GEW.% SPAN 80.	68
TABELLE 5.6: ZUSAMMENFASSUNG DER BET OBERFLÄCHENERGEBNISSE DER PROBEN MIT 15 GEW.% SPAN 80.	71
TABELLE 5.7: ZUSAMMENFASSUNG DER BET OBERFLÄCHENERGEBNISSE DER PROBEN MIT 20 GEW.% UND MEHR SPAN 80.	72
TABELLE 5.8: ERGEBNISSE DER OBERFLÄCHENANALYSE DER PROBEN ER001AA – ER001AG.	74
TABELLE 5.9: OBERFLÄCHE DER PROBE ER001X.	76
TABELLE 5.10: ERGEBNISSE DER GASSORPTIONSMESSUNGEN AN DEN PROBEN MIT UNTERSCHIEDLICHEM MONOMERGEHALT.	76
TABELLE 5.11: ÜBERSICHT DER OBERFLÄCHEN BEI VERSCHIEDENEN VERNETZERMOLEKÜLEN.....	78

8 Literatur

- [1] aR. H. Partridge, *Polymer* **1983**, *24*, 733-738; bR. H. Partridge, *Polymer* **1983**, *24*, 739-747; cR. H. Partridge, *Polymer* **1983**, *24*, 755-762; dR. H. Partridge, *Polymer* **1983**, *24*, 748-754.
- [2] T. Zhuravleva, A. Vannikov, **1987**.
- [3] A. R. Blythe, D. Bloor, *Electrical properties of polymers*, 2nd ed., Cambridge University Press, Cambridge ; New York, **2005**.
- [4] H. K. Roth, S. Sensfuß, M. Schrödner, R. I. Stohn, W. Clemens, A. Bernds, *Materialwiss. Werkstofftech.* **2001**, *32*, 789-794.
- [5] A. Diederer, *TNO Defence, Security and Safety* **2009**.
- [6] Nobel Media AB, Nobelprize.org, **2013**.
- [7] J. M. Cowie, *Chemie und Physik der synthetischen Polymeren: ein Lehrbuch*, Vieweg, **1997**.
- [8] R. E. Peierls, *Quantum theory of solids*, Oxford University Press, **1955**.
- [9] aH. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 578-580; bC. Chiang, C. Fincher, Y. Park, A. Heeger, H. Shirakawa, E. Louis, S. Gau, A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.* **1977**, *39*, 1098-1101.
- [10] H. G. Kiess, D. Baeriswyl, *Conjugated conducting polymers*, Springer-Verlag, Berlin ; New York, **1992**.
- [11] M. J. Bowden, *Electronic and photonic applications of polymers*, Amer Chemical Society, **1988**.
- [12] J. Brédas, *The Journal of chemical physics* **1985**, *82*, 3808.
- [13] G. Becker, W. Berger, G. Domschke, *Wiley-VCH Weinheim New-York* **2009**, 23.
- [14] J. Clayden, N. Greeves, S. G. Warren, *Organic chemistry*, 2nd ed., Oxford University Press, Oxford ; New York, **2012**.
- [15] G. G. Odian, *Principles of polymerization*, Wiley. com, **2007**.
- [16] L. L. Schramm, *Emulsions, Foams And Suspensions*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [17] W. D. Bancroft, *The Journal of Physical Chemistry* **1912**, *17*, 501-519.
- [18] H. Kunieda, K. Shinoda, *J. Dispersion Sci. Technol.* **1982**, *3*, 233-244.
- [19] K. J. Lissant, *Emulsions and emulsion technology*, M. Dekker, New York., **1974**.
- [20] aK. Lissant, *Journal of the Society of Cosmetic Chemists* **1970**, *21*, 141-154; bK. Lissant, *J. Colloid Interface Sci.* **1966**, *22*, 462-468.
- [21] N. R. Cameron, D. C. Sherrington, *Biopolymers Liquid Crystalline Polymers Phase Emulsion* **1996**, *126*, 163-214.
- [22] aM. Antonietti, K. Landfester, *Prog. Polym. Sci.* **2002**, *27*, 689-757; bK. Landfester, *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*, 896-936; cK. Landfester, in *Colloid Chemistry II, Vol. 227* (Ed.: M. Antonietti), Springer Berlin Heidelberg, **2003**, pp. 75-123; dK. Landfester, *Annual Review of Materials Research* **2006**, *36*, 231-279; eK. Landfester, *Macromolecular Symposia* **2000**, *150*, 171-178; fK. Landfester, in *Adsorption and Nanostructure, Vol. 117* (Ed.: I. Dékány), Springer Berlin Heidelberg, **2002**, pp. 101-

-
- 103; gK. Landfester, N. Bechthold, F. Tiarks, M. Antonietti, *Macromolecules* **1999**, 32, 5222-5228.
- [23] H. H. Chen, E. Ruckenstein, *J. Colloid Interface Sci.* **1991**, 145, 260-269.
- [24] D. Barby, Z. Haq, Unilever, **1982**.
- [25] J. M. Williams, D. A. Wroblewski, *Langmuir* **1988**, 4, 656-662.
- [26] N. R. Cameron, *Polymer* **2005**, 46, 1439-1449.
- [27] N. Cameron, D. Sherrington, L. Albiston, D. Gregory, *Colloid. Polym. Sci.* **1996**, 274, 592-595.
- [28] S. U. Pickering, *J. Chem. Soc.* **1907**, 91, 2001-2021.
- [29] B. P. Binks, *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2002**, 7, 21-41.
- [30] J. M. Williams, A. J. Gray, M. H. Wilkerson, *Langmuir* **1990**, 6, 437-444.
- [31] H. Koezuka, A. Tsumura, T. Ando, *Synth. Met.* **1987**, 18, 699-704.
- [32] A. Menner, R. Verdejo, M. Shaffer, A. Bismarck, *Langmuir* **2007**, 23, 2398-2403.
- [33] aP. J. Colver, S. A. F. Bon, *Chem. Mater.* **2007**, 19, 1537-1539; bZ. F. Li, T. Ming, J. F. Wang, T. Ngai, *Angewandte Chemie-International Edition* **2009**, 48, 8490-8493.
- [34] V. O. Ikem, A. Menner, A. Bismarck, *Langmuir* **2010**, 26, 8836-8841.
- [35] aI. Gurevitch, M. S. Silverstein, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **2010**, 48, 1516-1525; bV. O. Ikem, A. Menner, A. Bismarck, *Angewandte Chemie-International Edition* **2008**, 47, 8277-8279.
- [36] A. Menner, V. Ikem, M. Salgueiro, M. S. P. Shaffer, A. Bismarck, *Chem. Commun.* **2007**, 4274-4276.
- [37] D. Hoffmann, Universität Duisburg-Essen, Fakultät für Chemie **2000**.
- [38] D. Gerlach, **2013**.
- [39] R. Salzer, S. Thiele, L. Suemmchen, John Wiley & Sons, Inc., **2013**.
- [40] G. H. Michler, *Electron microscopy of polymers*, Springer, **2008**.
- [41] 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, **2003**.
- [42] H. D. Dorfler, *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme*, Springer Verlag, Berlin, **2002**.
- [43] S. Brunauer, L. S. Deming, W. E. Deming, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, 62, 1723-1732.
- [44] J. Roncali, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 173-206.
- [45] aW. Henry, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **1803**, 93, 29-276; bJ. Dalton, *The Philosophical Magazine: Comprehending the Various Branches of Science, the Liberal and Fine Arts, Agriculture, Manufactures, and Commerce* **1806**, 24, 15-24.
- [46] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* **1918**, 40, 1361-1403.
- [47] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60, 309-319.
- [48] D. N. Coventry, A. S. Batsanov, A. E. Goeta, J. A. K. Howard, T. B. Marder, R. N. Perutz, *Chem. Commun.* **2005**, 2172-2174.
- [49] W. C. Herndon, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 2404-2406.

9 Anhang

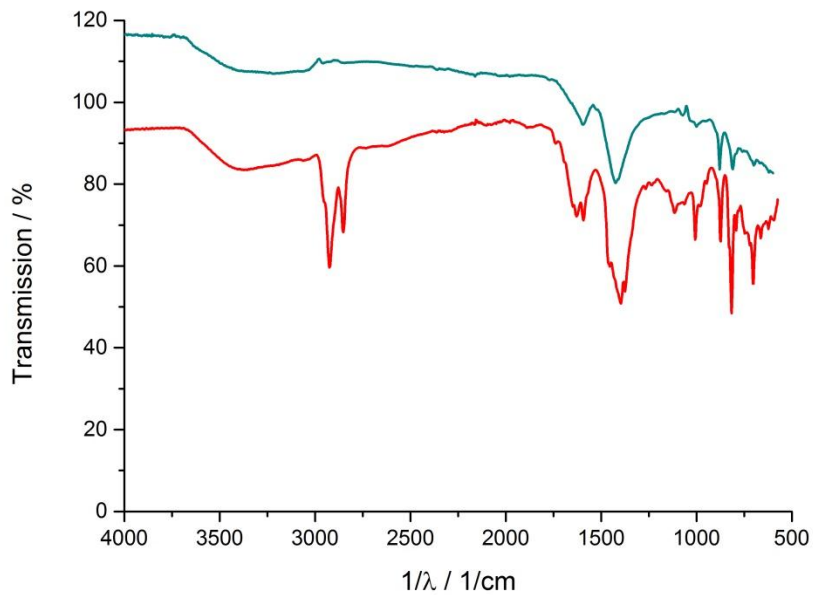


Abbildung 9.1: FT-IR-Spektrum der Probe ER003 vor (rot) und nach (grün) thermischer Behandlung.

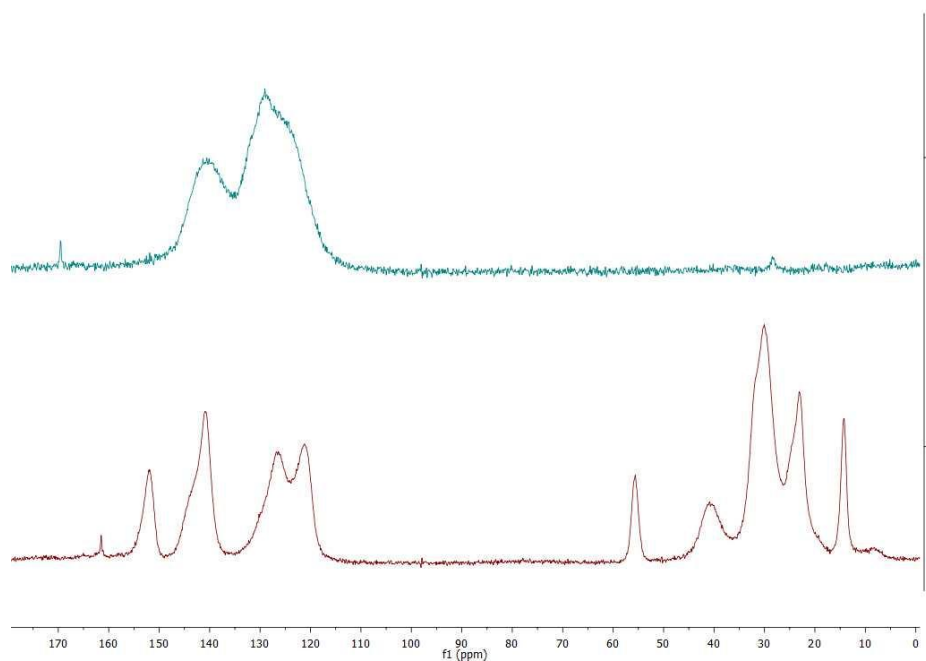


Abbildung 9.2: ¹³C-NMR-Spektrum der Probe ER003 vor (rot) und nach (grün) thermischer Behandlung.

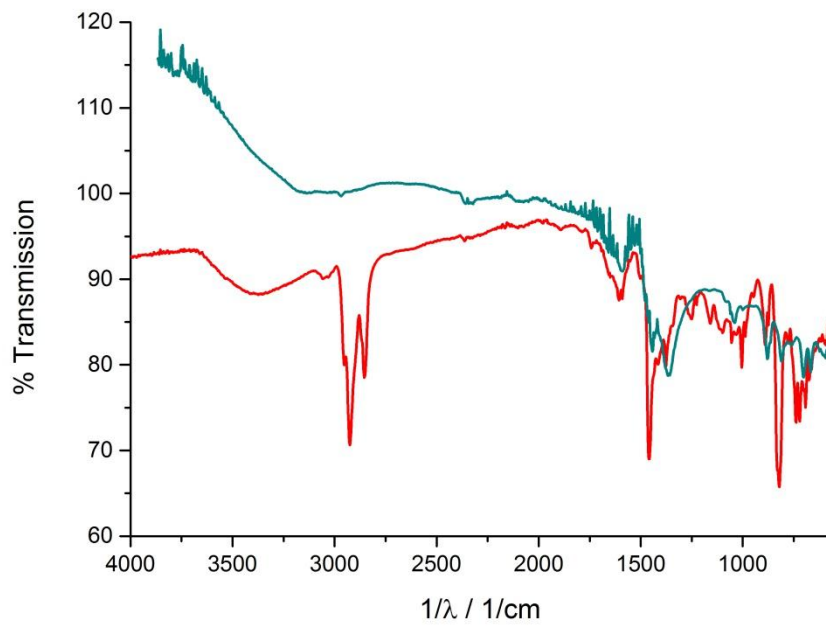


Abbildung 9.3: FT-IR-Spektrum der Probe ER004 vor (rot) und nach (grün) thermischer Behandlung.

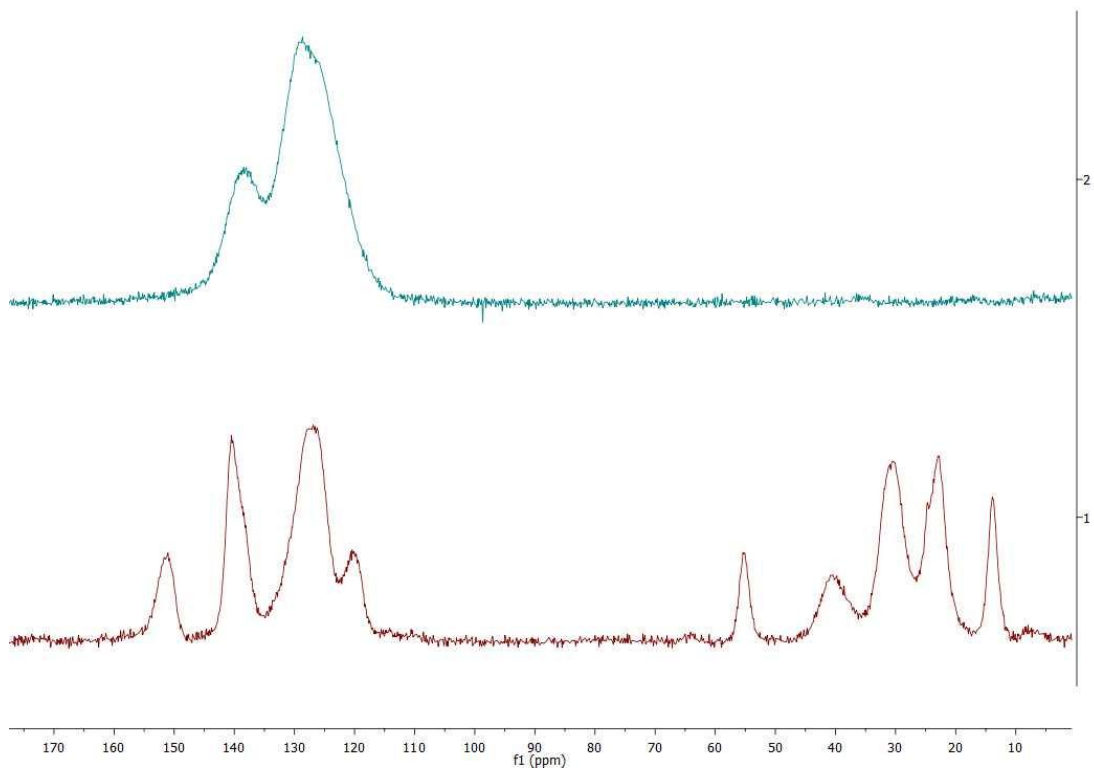


Abbildung 9.4: ¹³C-NMR-Spektrum der Probe ER004 vor (rot) und nach (grün) thermischer Behandlung.

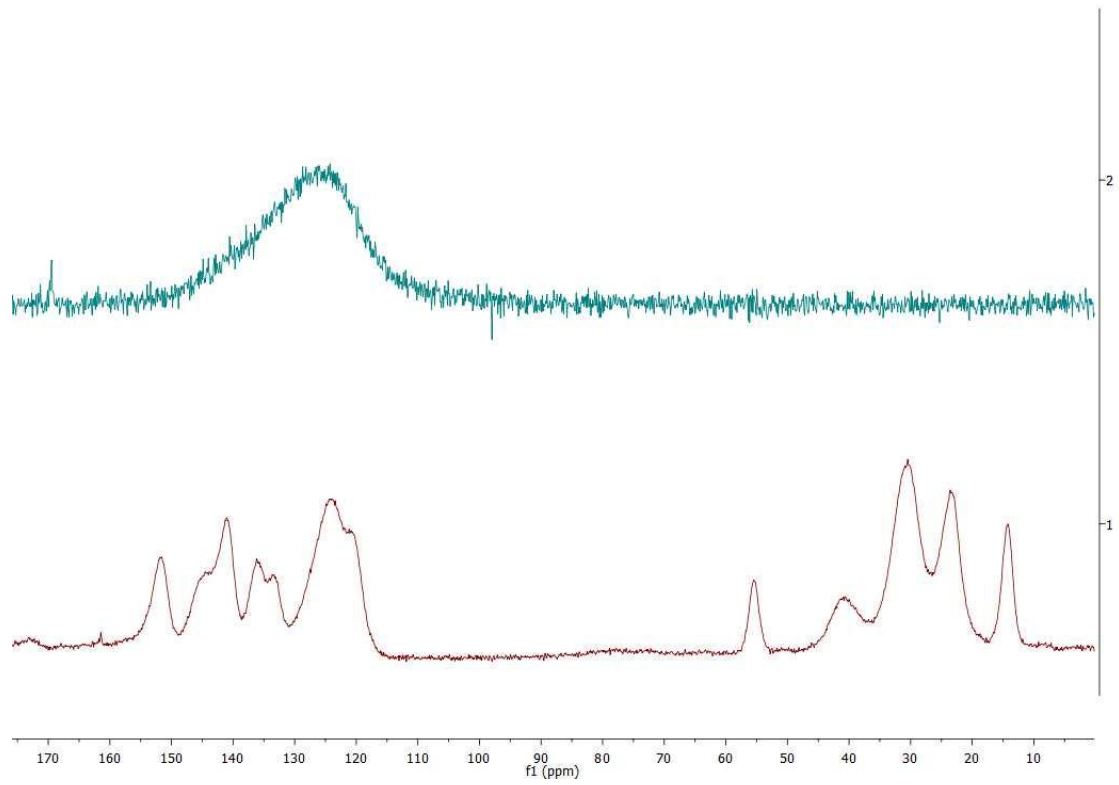


Abbildung 9.5: ¹³C-NMR-Spektrum der Probe ER006 vor (rot) und nach (grün) thermischer Behandlung.