Dissertation

Synthesen von nanostrukturierten, hochtemperaturbeständigen Materialien

zur Erlangung des Doktorgrades Dr. rer. nat.
der Fakultät für Naturwissenschaften
der Universität Ulm

vorgelegt von

Hendrik Andreas Frank

geboren am 7.12.1980 in Geislingen a. d. St.

Ulm im Jahre 2010

ulm university universität ulm

Max-Planck-Institut für Polymerforschung

Max Planck Institute for Polymer Research

Amtierender Dekan:	Herr Prof. Dr. Axel Groß
1. Gutachterin:	Frau Prof. Dr. Katharina Landfester
2. Gutachter:	Herr PD. Dr. Ulrich Ziener
Tag der Promotion:	30. April 2010

Inhaltsverzeichnis:

1. Einleitung 1
2. Theoretische Grundlagen 4
2.1 Ionische Flüssigkeiten 4
2.1.1 Grenzflächenphänomene von ionischen Flüssigkeiten 8
2.1.2 Ionische Flüssigkeiten als Reaktionsmedium 11
2.2 Hydrogele 20
2.2.1 Synthese von PNIPAM-Partikeln 23
2.3 Heterophasensysteme mit Tensiden 32
2.3.1 Gliederung der einzelnen Heterophasensysteme 33
2.3.2 Emulsionen und Emulsionspolymerisationen 34
2.3.3 Miniemulsionen und Miniemulsionspolymerisationen 36
2.3.4 Verschiedene Anwendungen der Miniemulsionspolymerisation 39
2.4 Kondensationsreaktionen 41
2.4.1 Überblick über verschiedene Kondensationsreaktionen 41
2.4.2 Polykondensationsreaktionen 42
2.4.3 Kinetik der Polykondensationen 44
2.5 Polyimide als Produkt einer Kondensationsreaktion 45
2.6 Synthesen von Polyimiden 48
2.7 Polysiloxane als Produkt einer Kondensationsreaktion 53
2.7.1 Der Sol-Gel-Prozess 53
2.7.2 Hydrolysereaktionen der Alkoxysilane 54
2.7.3 Kondensationsreaktionen von Alkoxysilanen 55
3. Messmethoden 57
3.1 Infrarot-Spektroskopie 57
3.2 Elektronenmikroskopie 59
3.2.1 Transmissionselektronenmikroskopie 60
3.2.2 Rasterelektronenmikroskopie 61
3.3 Thermogravimetrische Analyse 63
3.4 Dynamische Lichtstreuung 64
4. Resultate und Diskussion 67
4.1 Synthesen von hochtemperaturbeständigen Nanopartikeln 67
4.1.1 Synthesen der ionischen Flüssigkeiten 67

4.1.1.1 Synthese von (EMI)Tf_2N 67
4.1.1.2 Synthese von N-Propyl-1-azabicyclo[2.2.2]octan bis(trifluormethansulfonyl)imid (PrQuin)Tf_2N..... 67
4.1.2 Polykondensationsreaktionen zur Synthese eines Polyaramids..... 68
4.1.3 Polykondensationsreaktionen zur Synthese eines Polyimids..... 73
4.1.3.1 Synthesen von Polyimid-Nanopartikeln mit Pyromellitsäureanhydrid als Edukt. 74
4.1.3.2 Synthesen von Polyimid-Nanopartikeln mit Pyromellitsäure als Edukt..... 77
4.1.3.3 Synthesen von Polyimid-Nanopartikeln mit 4,4'-Hexafluorisopropyliden-di(phthalsäureanhydrid) als Edukt. 78
4.1.3.4 Synthese von Polyimid-Nanopartikeln mit Tetrahydrofuran-2,3,4,5-tetracarbonsäure als Edukt. 90
4.1.3.5 Synthese von Polyimid-Nanopartikeln mit 3,3',4,4'-Benzophenontetra-carbonsäuredianhydrid als Edukt. 92
4.1.3.6 Synthese von Polyimid-Nanopartikeln mit 4-Aminophthalsäure als Edukt. ... 94
4.1.4 Hochtemperatursynthesen zur Bildung von Polyimid-Nanopartikeln. 98
4.1.4.1 Synthese des Polyimids 3a HT..... 98
4.1.4.2 Synthese des Polyimids 1a HT..... 99
4.1.4.3 Synthese des Polyimids 6 HT. 101
4.1.5 Synthese eines Polyimids durch Mikrowellenstrahlung. 102
4.1.5.1 Synthese des Polyimids 3a MW..... 103
4.2 Synthesen von strukturierten mesoporösen Silica-Matrices. 105
4.2.1 Synthese von Poly-NIPAM-Nanopartikeln. 105
4.2.2. Synthese von PNIPAM-Partikeln mittels Emulsionspolymerisation..... 106
4.2.3 Synthese von PNIPAM-Partikeln mittels direkter Miniemulsionspolymerisation 108
4.2.3.1 Abhängigkeit der Partikelgröße von der Konzentration an Tensid..... 111
4.2.3.2 Analysen der Oberflächenspannung von verschiedenen Ansätzen..... 113
4.2.3.3 Abhängigkeit der Partikelgröße von der Konzentration an Vernetzer..... 114
4.2.3.4 Abhängigkeit der Partikelgröße von der Konzentration an Butylmethacrylat oder Styrol. 116
4.2.3.5 Abhängigkeit der Partikelgröße von der Konzentration an 2-Aminoethylmethacrylat..... 119
4.2.4 Experimente zur Zellaufnahme von Hydrogelpartikeln..... 120

4.2.5 Synthese der mesoporösen Silica-Matrices mittels Sedimentations-Aggregations-Verfahren. 123
4.2.5.1 Synthesen mit PS-Templatpartikeln 124
4.2.5.2 Synthesen mit PNIPAM-Partikeln mit 35 Gew% Styrol als Templat. 125
4.2.5.3 Synthesen mit PNIPAM-Partikeln mit 10 Gew% Styrol als Templat. 130
5. Experimenteller Teil 134
5.1 Synthesen der ionischen Flüssigkeiten 134
5.1.1 2-Stufen-Synthese von 1-Ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluormethansulfonyl)-imid (EMI)Tf_2N. 134
5.1.2 2-Stufen-Synthese von N-Propylquinuclidinium bis(trifluormethansulfonyl)imid (PrQuin)Tf_2N. 135
5.2 Präparation der einzelnen Polykondensations-Ansätze. 136
5.2.1 Darstellung des Heterophasenansatzes zur Synthese eines Polyaramids. 136
5.2.2 Darstellung der Heterophasenansätze zur Synthese von Polyimiden. 136
5.2.3 Recycling der verwendeten ionischen Flüssigkeit 139
5.2.4 Präparation der NMR-Proben und Berechnung des Solvatisierungsgrades x 139
5.2.5 Präparation der Proben für die Cryo-TEM-Aufnahmen. 140
5.2.6 Präparation der Ansätze zur Synthese von 3a in der Mikrowelle 140
5.3 Synthesen von PNIPAM-Hydrogel-Nanopartikeln. 140
5.4 Synthese von mesoporösen Silica-Matrices. 143
6. Anhang 145
6.1 Verwendete Geräte. 145
6.2 Verwendete Chemikalien 146
6.3 Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen 148
7. Zusammenfassung 150
8. Conclusion 153
9. Literaturverzeichnis 155
10. Danksagung 164
11. Publikationen 165
12. Erklärung 166

1. Einleitung

Richard Feynman präsentierte 1959 in seiner Rede an die Amerikanische Physikalische Gesellschaft seine Vision einer neuartigen Wissenschaft, basierend auf der atomaren Ebene. Damit begründete er das später als Nanowissenschaften bezeichnete, rasant anwachsende Teilgebiet der modernen Materialforschung. Dieses Teilgebiet beschäftigt sich mit Synthesen von Materialien im Nanometermaßstab und deren Verwendung in den vielfältigsten Bereichen der Chemie, Physik, Biologie und Medizin.

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Synthese von hochtemperaturbeständigen strukturierten Materialien im Nanometermaßstab. Die Strukturierung der synthetisierten Materialien wird dabei durch die Wahl eines geeigneten Reaktionsmediums oder durch den Zusatz eines strukturgebenden Templats erreicht. Zuerst wird die Synthese von hochtemperaturbeständigen Polymeren wie Polyimiden oder Polyaramiden beschrieben. Polyimide und Polyaramide werden wegen ihrer herausragenden thermischen und chemischen Beständigkeit und ihren speziellen mechanischen Eigenschaften in vielen Anwendungen eingesetzt. Hauptsächlich werden sie in der Elektroindustrie, als Hochtemperaturgewebe und –beschichtung und als Klebemittel verwendet. Die Motivation der vorliegenden Arbeit war es, verschiedene strukturierte Polyimid und –aramid-Nanopartikel zu synthetisieren. Im Gegensatz zu den in der Literatur beschriebenen konventionellen Synthesen dieser Polymere erfolgten die in dieser Arbeit beschriebenen Synthesen durch eine Polykondensationsreaktion in Heterophase. Die besondere Herausforderung bei der Synthese von Polyimiden ist normalerweise die für den Ringschluss benötigte hohe Temperatur von über 300 °C. Deshalb muss bei der Heterophasen-Synthese von Polyimiden eine dafür geeignete kontinuierliche Phase gewählt werden. Diese sollte auch bei hohen Temperaturen stabil und dabei kein Lösemittel für die verwendeten Monomere sein. Eine kontinuierliche Phase, die diese Anforderungen bestens erfüllt, sind ionische Flüssigkeiten (IF). Als IF bezeichnet man einen Reinstoff, der ausschließlich aus Ionen besteht und einen Schmelzpunkt unterhalb des Siedepunkts von Wasser hat [1]. Verglichen mit der herkömmlichen Heterophasen-Polymerisation ergeben sich durch den Einsatz einer IF einige Vorteile:

- Durch den nur sehr geringen Dampfdruck einer IF kann die Polykondensation ohne besondere Modifikationen auch bei Temperaturen über 100 °C ohne den Einsatz eines Druckgefäßes durchgeführt werden.

- Da IF selbst amphiphilen Charakter besitzen und somit als Tensid wirken können, ist zur Stabilisierung der dispersen Phase die Zugabe eines Tensids nicht nötig.

Weil Polyimide chemisch fast inert sind, erfolgt die Verarbeitung des konventionell hergestellten Polymers nahezu immer als Lösung aus konzentrierter Schwefelsäure. Die in dieser Arbeit erzeugten Nanopartikel sind bei geeigneter Wahl der Monomere in THF löslich und können dadurch als Polymerlösung auf verschiedenste Oberflächen aufgebracht werden. Unlösliche Nanopartikel können alternativ direkt als wässrige Suspension aufgebracht werden und erlauben so die Beschichtung von verschiedensten Materialien zur thermischen Passivierung.

Im Anschluss wird die Synthese einer nanostrukturierten, mesoporösen Silica-Matrix erläutert. Als mesoporös bezeichnet man generell Materialien mit einem sehr regelmäßig angeordneten Porensystem. Der Durchmesser dieser Poren beträgt 2 bis 50 nm. Durch diese Porosität besitzen die Materialien einen hohen Ordnungsgrad und eine sehr große und homogene Oberfläche im Bereich von 800 bis 1500 m^2/g. Diese Materialeigenschaften ermöglichen es, unterschiedlichste Verbindungen wie z.B. Komplexe oder Biomoleküle in den Poren herzustellen und zu stabilisieren. Zusätzlich dazu kann eine Funktionalisierung eine hohe Selektivität für spezifische Gastmoleküle ermöglichen. Neben den klassischen Anwendungen für mesoporöse Materialien wie Katalyse, Membranen oder Ionentauschern werden durch die aktuelle Forschung auch neue Verwendungen in den Bereichen Sensorik, Optik, Elektronik und Wärmedämmung erschlossen. Die bisher in der Literatur erwähnten Synthesen dieser mesoporösen Materialien erfolgen zum Großteil nach dem Sedimentations-Aggregations-Verfahren. Dabei erfolgt die Bildung des mesoporösen Materials durch die Sol-Gel-Reaktion eines Vorstufenmoleküls, des sog. Präkursors, in Anwesenheit von Templatpartikeln. An diese strukturgebenden Templatpartikel lagern sich die entstehenden Präkursoroligomere an. Beim darauf folgenden Sedimentationsschritt gruppieren sich die einzelnen, mit Oligomeren bedeckten Templatpartikel in hoher Ordnung zueinander. Mittels Kalzinierung werden dann die Templatpartikel und alle anderen organischen Verbindungen entfernt, zurück bleibt das mesoporöse Material. Dabei werden vor allem Polystyrol-Nanopartikel als strukturgebende Templatpartikel verwendet. Durch die in dieser Arbeit untersuchte Nutzung von thermosensitiven Poly-N-isopropylacrylamid-Nanopartikeln (PNIPAM) soll gezeigt werden, dass der Einsatz dieser, im Gegensatz zu „harten“ Polystyrol-Partikeln, eher „weichen“ Templatpartikeln ebenfalls zur Bildung von mesoporösen Materialien mit geordneten Strukturen führt.

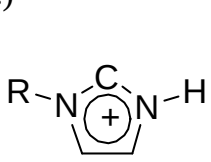
PNIPAM gehört zu den bekanntesten Polymeren aus der Gruppe der Hydrogele. Als Gel werden generell Polymere bezeichnet, die auf Grund ihrer vernetzten Struktur in Gegenwart eines geeigneten Lösemittels ein quellendes Verhalten zeigen. Handelt es sich dabei um Wasser, so spricht man von einem Hydrogel. Unter bestimmten, gezielt steuerbaren Bedingungen, zeigen Hydrogele einen reversiblen Phasenübergang, der mit einer charakteristischen Änderung des Volumens einhergeht. Diese Eigenschaft der chemisch vernetzten Hydrogele wird auch als „intelligentes“ Verhalten bezeichnet. Die Änderungen können durch eine Variation des pH-Wertes, des Lösemittels, der Temperatur oder der Ionenkonzentration verursacht werden. Hydrogele aus NIPAM zeigen in wässriger Umgebung bei einer Temperatur von ~ 35 °C den charakteristischen Wechsel von einer losen Knäuelstruktur hin zum globulären Partikel. Dieser Wechsel der Struktur verursacht eine eklatante Verminderung des Teilchendurchmessers. Die Temperatur ist als „Lower Critical Solution Temperature“ (LCST) definiert. Wegen diesen gezielt steuerbaren Eigenschaften sind Hydrogele basierend auf NIPAM im Fokus der aktuellen Forschung mit innovativen Themen wie der temperatursensitiven Freisetzung von Arzneistoffen, als Trennmaterial in der Chromatographie, als bioverträgliches Material in der regenerativen Medizin („cell sheet engineering“), aber auch als Material in klassischen technischen Anwendungen, z.B. als Ventil. Die Synthese der als Templat verwendeten PNIPAM-Nanopartikel erfolgt durch die Anwendung des Prinzips der Miniemulsionspolymerisation.

2. Theoretische Grundlagen

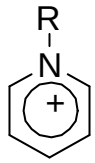
2.1 Ionische Flüssigkeiten

Als ionische Flüssigkeit bezeichnet man einen Vertreter einer Stoffklasse, die ausschließlich aus Ionen besteht und einen Schmelzpunkt unterhalb des Siedepunkts von Wasser hat [1]. Erstmals erwähnt wurden ionische Flüssigkeiten im Jahr 1914, als beobachtet wurde, dass der Schmelzpunkt von Ethylammoniumnitrat bei 12 °C liegt [2]. In den 60er und 70er Jahren des 20. Jahrhunderts wurden weitere Beispiele für ionische Flüssigkeiten entdeckt, wie z.B. Gemische aus Kupfer(I)chlorid und Alkylammoniumchlorid [3] und binäre Gemische aus $NaCl/AlCl_3$ [4]. Der Schmelzpunkt dieses Gemisches liegt bei 107 °C und somit nur wenig oberhalb der heute aktuellen Obergrenze. Ab 1978 begann dann die Erforschung der heute noch gebräuchlichen Schmelzen aus Imidazolium- und Pyridiniumionen als Kationen in Verbindung mit Chloraluminaten, ihre Synthesen und Charakteristika wurden gezielt untersucht. Diese Verbindungen wurden damals vor allem als Elektrolyte für Batterien o.ä. verwendet [5]. Ein großes Problem dieser Kation-Anion-Paarung ist ihre durch das Chloraluminat verursachte Empfindlichkeit gegenüber Feuchtigkeit, wodurch die Anwendung dieser ionischen Flüssigkeiten erheblich erschwert wurde [6]. Der nächste Schritt zu Beginn der neunziger Jahre war deshalb die Synthese und Erforschung von ionischen Flüssigkeiten mit weniger hydrolyseempfindlichen Anionen wie z.B. Nitrat, Tetrafluoroborat oder Hexafluorophosphat [7]. Durch den Einsatz dieser und anderer Anionen ließ sich der Einsatzspielraum dieser neue Generation an ionischen Flüssigkeiten enorm steigern [8]. Abbildung 2.1 a.) + b.) zeigt die gebräuchlichsten Kationen und Anion dieser neuen Generation an ionischen Flüssigkeiten.

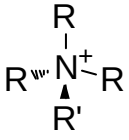
a.)



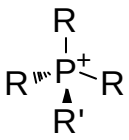
Imidazolium-Kation



Pyridinium-Kation

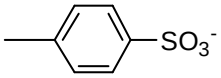


Ammonium-Kation



Phosphonium-Kation

b.)



SO_3^-	PF_6^-	SCN^-	$N(CN)_2^-$	$CF_3CO_2^-$
Tosylat-Anion	Hexafluorophosphat-Anion	Thiocyanat-Anion	Dicyanamid-Anion	Trifluoracetat-Anion

BF_4^-	$CF_3SO_3^-$	Cl^-	$AlCl_4^-$	$(CF_3SO_2)_2N^-$
Tetrafluoroborat-anion	Trifluormethan-sulfonat-Anion	Chlorid-Anion	Tetrachloroaluminat-Anion	Bis(trifluormethansulfonyl) -imid-Anion

Abbildung 2.1: Die gebräuchlichsten organischen und anorganischen Ionen, a.) Kationen und b.) Anionen.

Der sehr niedrig liegende Schmelzpunkt einer ionischen Flüssigkeit wird vor allem durch den geringen Grad an Ordnung des Kristallgitters, hervorgerufen durch die nur sehr schwache Koordination und die Asymmetrie der Ionen, verursacht [9]. Daneben gibt es noch andere Kriterien, die sich günstig auf einen niedrigen Schmelzpunkt auswirken. Das sind:

- größtmögliche Ladungsverteilung innerhalb des jeweiligen Ions und eine insgesamt geringe Gesamtladung des Ions;
- geringe Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Ionen, z.B. keine Wasserstoffbrückenbindungen;
- möglichst geringe molekulare Masse der einzelnen Ionen (dadurch bedingt nur geringe *van-der-Waals*-Wechselwirkungen).

In den letzten Jahren wurden ionische Flüssigkeiten immer beliebter und in immer mehr Teilgebieten der modernen Chemie eingesetzt. Ihr größter Vorteil gegenüber herkömmlichen Lösungsmitteln wie z.B. Wasser, Benzol, Tetrahydrofuran, Dichlormethan oder Ethanol ist ihr sehr geringer Dampfdruck und die Nicht-Entflammbarkeit. Während bei Reaktionen in normalen Lösungsmitteln bei Temperaturerhöhungen das Problem des Verdampfens eines Teils des Reaktionsmediums auftritt, existiert dieses bei ionischen Flüssigkeiten nicht. Aufgrund des nur sehr geringen Dampfdrucks ging man früher auch davon aus, dass die Destillation einer ionischen Flüssigkeit unmöglich sei und benutzte diese Tatsache als eine charakterisierende Eigenschaft für ionische Flüssigkeiten. Im Jahr 2006 konnte dann erstmals eine ionische Flüssigkeit destilliert werden. Bei 300 °C und 0.1 mbar konnte ein Großteil einer ionischen Flüssigkeit ohne große Verluste durch thermische Zersetzung mittels Kugelrohr-Apparatur destilliert werden [10]. Der Austausch von klassischen Lösemitteln durch ionische Flüssigkeiten schützt die Umwelt vor Lösemitteldämpfen, weshalb ionische Flüssigkeiten auch als „green

solvents“ bezeichnet werden [11]. Ein weiterer Vorteil des sehr geringen Dampfdrucks ergibt sich beim Einsatz als Reaktionsmedium. Flüchtige Produkte, die in einer ionischen Flüssigkeit dargestellt werden, lassen sich aus dieser durch Destillation problemlos entfernen. Die Probleme, die bei der Verwendung von anderen Lösemitteln teilweise auftreten, wie Azeotropbildung oder zu eng beieinander liegende Siedepunkte, lassen sich durch die Wahl der entsprechenden ionischen Flüssigkeit vermeiden. Die Einsatzmöglichkeiten von ionischen Flüssigkeiten als Lösemittel sind auch dadurch enorm, dass sie in einem sehr weiten Temperaturbereich eingesetzt werden können. Normalerweise erstreckt sich dieser über 300 – 400 Grad, vom Schmelzpunkt bis hin zur thermischen Zersetzung der ionischen Flüssigkeit.

Durch die große Auswahl an Anionen und die fast unendliche Varianz der Substituenten am Kation kann man gezielt die Löslichkeit und andere Eigenschaften beeinflussen, weshalb man die ionischen Flüssigkeiten auch als „design solvents“ bezeichnet [12]. Für jede Anwendung können die erforderlichen Eigenschaften der verwendeten ionischen Flüssigkeit gezielt eingestellt werden. So kann z.B. die Dichte einer ionischen Flüssigkeit beliebig variiert werden. Die Dichte hängt dabei von Sterik und Symmetrie der beiden Ionen ab. Je sperriger und unsymmetrischer die Ionen vorliegen, desto geringer wird die Dichte. Durch die Wahl entsprechender Ionen erhält man so hohe Dichten, wie sie für organische Lösemitteln eher ungewöhnlich sind. 1-Ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborat (EMI)BF_4 hat eine Dichte von ρ = 1.24 g/cm^3 [13], während 1-Butyl-3-methylimidazolium bis(trifluormethansulfonyl)imid (BMI)Tf_2N eine Dichte von ρ = 1.429 g/cm^3 [14] und 1-Butyl-3-methylimidazolium trifluoracetat (BMI)CO_2CF_3 eine Dichte von ρ = 1.209 g/cm^3 [14] hat. Auch der Einsatz als Extraktionsmittel mit genau eingestellter Löslichkeit oder die Herstellung mehrphasiger Systeme, an deren Phasengrenzen verschiedene chemische Prozesse ablaufen, ist möglich [15]. Drei- oder auch Vier-Phasen-Systeme können durch die Verwendung einer ionischen Flüssigkeit in Verbindung mit Wasser, einem organischen Lösemittel und einem perfluorierten Lösemittel leicht erzeugt werden.

In den letzten Jahren hat die Anzahl der Veröffentlichungen, die sich mit ionischen Flüssigkeiten beschäftigen, sehr stark zugenommen. Sie reichen von rein theoretischen Betrachtungen der ionischen Flüssigkeiten über syntheseorientierte Veröffentlichungen bis hin zu vielfältigen praxisorientierten Anwendungen in verschiedensten Bereichen. Für die Suchanfrage „ionic liquid“ zeigt das ISI Web of Knowledge^{SM} rund 30000 unter diesem Stichwort gelistete wissenschaftliche Veröffentlichungen an. Heute sind etwa 1000 unterschiedliche ionische

Flüssigkeiten in der Literatur erwähnt, theoretisch sind durch die Kombination aller Kationen und Anionen ca. 10^{18} verschiedene Ionenpaarungen möglich. Parallel dazu ist bei Chemikalienanbietern ein immer größer werdendes Sortiment von ca. 300 ionischen Flüssigkeiten für die verschiedensten Anwendungen kommerziell erhältlich. Die starke Zunahme an Publikationen und die wachsende kommerzielle Verfügbarkeit zeigen, dass ionische Flüssigkeiten schon seit langem nicht mehr nur als alternative Lösungsmittel für Reaktionen eingesetzt werden. Verschiedene Untersuchungen haben gezeigt, dass durch den Einsatz von ionischen Flüssigkeiten die Ausbeute von Reaktionen oder die Enantiomeren-Reinheit bei stereoselektiven Reaktionen deutlich erhöht werden. Schon bei einfachen chemischen Reaktionen, wie z.B. einer elektrophilen Aromatensubstitution, bemerkt man bereits einen positiven Unterschied bei Ausbeute und Regioselektivität [16]. Auch komplexere chemische Vorgänge wie übergangsmetallkatalysierte Reaktionen und Kreuzkupplungen können in ionischen Flüssigkeiten durchgeführt werden. Der Vorteil gegenüber den gewöhnlich eingesetzten organischen Lösemitteln ist die gute Löslichkeit vieler Übergangsmetallkomplexe in ionischen Flüssigkeiten [17]. Die Komplexe können direkt ohne den Einsatz von komplizierten und teuren Liganden in den ionischen Flüssigkeiten gelöst werden. So erzeugte Pd-ionische Flüssigkeits-Komplexe können dann bei *Heck*-Reaktionen eingesetzt werden [18]. Aber auch andere übergangsmetallkatalysierte Kreuzkupplungen wie *Negishi*-, *Stille*- oder *Suzuki*-Kupplungen wurden in ionischen Flüssigkeiten durchgeführt [19]. Ein weiteres Einsatzgebiet für ionische Flüssigkeiten als Rektionsmedium ist die *Baeyer-Villiger*-Oxidation von Ketonen [20]. Diese läuft normalerweise unter dem Einsatz von m-Chlorperbenzoesäure als Oxidationsmittel und vielen Hilfsreagenzien, die der Aktivierung dienen, ab. Der Nachteil dieser Methoden ist der zusätzliche Gebrauch von Säuren oder Basen, was nach der Umsetzung eine zusätzliche wässrige Aufarbeitung erforderlich macht. Die Durchführung der *Baeyer-Villiger*-Oxidation in (BMI)BF_4 dagegen erfordert keinen Zusatz von Aktivierungsreagenzien und auch die Aufarbeitung der Produkte gestaltet sich deutlich einfacher. Außerdem zeigt das Produkt selbst nach dem vierten Einsatz der ionischen Flüssigkeit noch keine Verunreinigungen oder Ausbeuteeinbußen. Das ist wichtig für die Wirtschaftlichkeit der Synthese, da ionische Flüssigkeiten aktuell noch deutlich teurer sind als herkömmliche Lösungsmittel und deshalb im Idealfall über mehrere Reaktionszyklen eingesetzt werden sollten. 1 kg (EMI)BF_4 der Reinheit >98 % kostet aktuell ~ 655 Euro [21].

2.1.1 Grenzflächenphänomene von ionischen Flüssigkeiten

Parallel zu den eher anwendungsorientierten Synthese-Experimenten wurden auch die physikalischen Eigenschaften von ionischen Flüssigkeiten genauer untersucht. Ein Schwerpunkt dieser Untersuchungen sind dabei die Oberflächen- und Grenzflächeneigenschaften einer ionischen Flüssigkeit. Um die Grenzfläche einer ionischen Flüssigkeit mit einer anderen Phase genauer charakterisieren zu können, musste zuerst die IF als Reinphase und in Lösung genauer beschrieben werden. Die am besten untersuchten Systeme sind die auf einem Dialkylimidazolium-Kation basierenden ionischen Flüssigkeiten (DAI)X (DAI ist das Dialkylimidazolium-Kation, X das zugehörige Anion). Schon die ersten Untersuchungen von *Dymek et al.* mittels Röntgenstrukturanalyse zeigten, dass die IF 1-Ethyl-3-methylimidazolium chlorid (EMI)Cl in Festphase als ein dreidimensionales Netzwerk beschrieben werden kann [22]. Zwischen den einzelnen Kationen und Anionen herrschen dabei schwache Wechselwirkungen, vor allem Wasserstoffbrückenbindungen. Dieses Ergebnis wurde von *Consorti et al.* bestätigt [23]. Das von ihnen untersuchte 1-Butyl-3-methylimidazolium tetraphenylborat (BMI)Ph_4B zeigte bei Röntgenstrukturanalysen der Festphase ebenfalls die Bildung eines dreidimensionalen Netzwerkes. Auch hier überwiegen die von den H-Atomen des Imidazoliumkations ausgehenden schwachen C-H-π-Wechselwirkungen. Wurde die IF in Lösemitteln mit einer niedrigen Dielektrizitätskonstante gelöst, bleiben diese geordneten, dreidimensionalen Strukturen zu einem gewissen Teil erhalten. In dieser dreidimensionalen Anordnung ist jedes Dialkylimidazolium-Kation von drei Anionen umgeben und somit auch jedes Anion von drei Kationen [24]. Wurde ein fluoriertes Anion verwendet, so sind die vorherrschenden Wechselwirkungen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den H-Atomen des Imidazoliumrings und den F-Atomen des Anions. Die H-Atome der N-Alkyl-Substituenten des Kations spielten für die Ausbildung der Struktur nur eine geringe Rolle. Waren keine F-Atome vorhanden, wie z.B. bei der Verwendung von Tetraphenylborat (Ph_4B^-) als Anion, bildeten sich schwache C-H•••π-Bindungen zwischen Kation und Anion. Aufgrund schwacher π-π-Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Imidazoliumringen liegen die Kationen dabei als aufeinandergeschichtete Kette vor. Somit können ionische Flüssigkeiten in ihrer reinen Form als polymerähnliche Supramoleküle mit schwachen intermolekularen Wechselwirkungen beschrieben werden. Die grundlegende Struktureinheit dieses Supramoleküls ist $\{[(DAI)_3(X)]^{2+}[(DAI)(X)_3]^{2-}\}_n$.

Wurden diese ionischen Flüssigkeiten in Lösung gebracht, veränderten sich diese dreidimensionalen Anordnungen je nach Lösemittel. Untersuchungen der Leitfähigkeit von (BMI)Ph_4B

in verschiedenen Mischungen aus Chloroform ($CHCl_3$) und Acetonitril (CH_3CN) zeigten, dass die Ionen bei geringen Konzentrationen in einem Gleichgewicht vorlagen: Die Ionen lagen, in Abhängigkeit von der Dielektrizitätskonstante der Lösemittelmischung, als Kontaktionenpaar oder als geladene Aggregate vor. Wurde die Konzentration der Ionen in Lösung erhöht, so bildeten sich dabei wieder größere, geordnete Aggregate. Bei Leitfähigkeitsuntersuchungen mit Tetraalkylammoniumsalzen wurde dieses Verhalten deutlich: Bei niedrigen Konzentrationen lagen die Ionen im Gleichgewicht zwischen Kontaktionenpaar und solvatisierten Ionen vor, bei höheren Konzentrationen dagegen dominierte das Gleichgewicht zwischen Ionenpaar und geladenen 3er-Aggregaten [25-26]. Diese Bildung von Aggregaten konnte auch mittels Mikrokalorimetrie untersucht werden. Dabei wurde eine Änderung der Solvatations-Enthalpie beobachtet, die durch verschiedene Gleichgewichtsverlagerungen bedingt wird. Es gilt:

$$\Delta H_{Sol} = \Delta H_{Ion\text{-}Ion} + \Delta H_{Lsgm.\text{-}Lsgm.} + \Delta H_{Ion\text{-}Lsgm.} \qquad \text{(Gl. 1)}$$

Die einzelnen Enthalpieterme ändern sich z.B. bei der Bildung von Aggregaten, $\Delta H_{Ion\text{-}Ion}$ nimmt zu, während der Wert von $\Delta H_{Ion\text{-}Lsgm}$ kleiner wird. Dadurch können die konzentrationsabhängigen Übergänge zwischen den verschiedenen Aggregationen ebenfalls kalorimetrisch analysiert werden. Diese Abhängigkeit von der Konzentration wird in Abbildung 2.2 schematisch dargestellt.

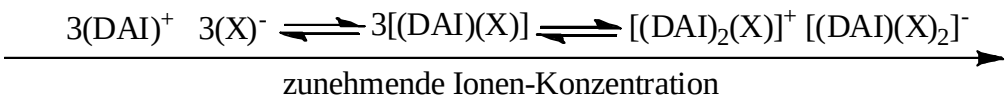


Abb. 2.2: Abhängigkeit der Aggregatbildung von der Konzentration an IF.

Diese Aggregate konnten mittels „Fast Atom Bombardement“ (FAB) [27] oder Elektrospray-Ionisierungs-Massenspektrometrie [28-29] sogar in der Gasphase nachgewiesen werden.

Werden auf Imidazolium-Kationen basierende ionische Flüssigkeiten mit anderen Molekülen gemischt, lässt sich die IF in diesem System am besten als nanostrukturiertes Material beschreiben. Durch dieses Modell, das auch die Bildung von supramolekularen Aggregaten mit einbezieht, können die typischen chemisch-physikalischen Eigenschaften einer IF beschrieben werden.

Mit Hilfe dieser Erkenntnisse sollen nun die Grenzflächenphänomene von IF genauer beschrieben werden. Als erstes wurde die Grenzfläche einer IF zur Gasphase genauer untersucht. *Baldelli et al.* haben die Orientierung der Ionen an der Oberfläche von ionischen Flüssigkeiten mit 1-Butyl-3-methylimidazolium als Kation und verschiedenen Anion mittels der

Summenfrequenz-Spektroskopie analysiert [30]. Als Anionen dienten dabei u.a. Bromid Br^-, Iodid I^-, Tetrafluoroborat BF_4^-, Bis(trifluormethansulfonyl)imid $(CF_3SO_2)_2N^-$, Thiocyanat SCN^- und Mesylat $CH_3SO_3^-$. Generell gilt für Analysen mittels Summenfrequenz-Spektroskopie, dass nur Proben mit einer eindeutig bevorzugten polaren Ausrichtung der Moleküle untersucht werden können. Beim Vergleich der aufgenommenen Schwingungen der verschiedenen ionischen Flüssigkeiten zeigte sich, dass unter normalen Bedingungen die Art des Anions keinen Einfluss auf die Orientierung der Kationen an der Oberfläche hat. Zur genaueren Analyse der Orientierung wurde das Summenfrequenz-Spektroskopie-Signal eines einzelnen Kations an der Oberfläche in verschiedenen räumlichen Ausrichtungen simuliert und dann mit dem tatsächlichen Messsignal verglichen. Durch diesen Abgleich ergab sich für das 1-Butyl-3-methylimidazolium-Kation eine bevorzugte Ausrichtung, in der der Imidazolium-Ring parallel zur Oberfläche liegt und die Butylkette in die Gasphase hinausragt. Diese Messergebnisse wurden durch die von *Lynden-Bell et al.* durchgeführten Moleküldynamik-Simulationen bestätigt [31]. Bei den einzelnen Simulationen wurden nur die Kationen betrachtet, die Anionen wurden vernachlässigt. Die Simulationen ergaben, dass beim $(BMI)^+$-Kation die Methylgruppe in Richtung der IF-Phase zeigt und die Butylkette ins Vakuum hinausragt. Dabei liegt die C_4-Methylgruppe am weitesten entfernt von der Oberfläche. Zusätzlich zu diesen Simulationen wurden noch Röntgen-Rückstreu-Analysen an der Oberfläche zur Bestimmung der Elektronendichte durchgeführt. Die Ergebnisse ergaben für $(BMI)PF_6$ und (BMI)Cl eine maximale e^--Dichte kurz unterhalb der Oberfläche. In diesem Bereich liegen die Kationen in einer höheren Ordnung vor. *Picálek et al.* untersuchten die Grenzfläche von $(BMI)^+$-basierenden ionischen Flüssigkeiten in wässriger Lösung mittels Moleküldynamik-Simulationen [32]. Dabei muss zwischen IF mit hydrophilen Anionen wie Nitrat NO_3^- oder Perchlorat ClO_4^- und hydrophoben Anionen wie PF_6^- und Tf_2N^- unterschieden werden. Während, wie bereits oben erwähnt, bei reinen, imidazolbasierenden IF die Kationen bevorzugt entlang der Oberfläche aneinandergereiht vorlagen, die Alkylketten in die Gasphase hinein orientiert waren und die Anionen nur eine geringe Rolle spielten, änderten sich diese Eigenschaften bei der Zugabe von Wasser. IF mit hydrophoben Anionen änderten dabei die Orientierung ihrer Kationen, diese richteten sich auf und „standen“ auf der Oberfläche, während sie bei hydrophilen IF in ihrer ursprünglichen Orientierung parallel zur Oberfläche verblieben. Diese Veränderung der Anordnung konnte auch von *Rivera-Rubero et al.* mittels Summen-Frequenz-Spektroskopie bewiesen werden [33]. Generell ist bei niedrigen Konzentrationen an der Oberfläche ein leicht positiver Ladungsüberschuss vorhanden, wohingegen in der direkt darunter liegenden Schicht ein negativer Ladungsüberschuss detektiert wird. Die Verteilung der Ionen direkt an der Ober-

fläche ist damit asymmetrisch. Es bildet sich eine positive Oberflächenladung, die eine Orientierung der polaren Wassermoleküle bewirkt, es entsteht eine *Stern*-Doppelschicht. Durch diese scheinbare „Neutralisation" der positiven Oberflächenladung werden keine Anionen mehr direkt an der Oberfläche zur Neutralisation gebraucht. Dadurch erklärt sich auch die sehr schlechte Detektierbarkeit der Anionen mittels Summenfrequenz-Spektroskopie an der Oberfläche. Die in diesem Absatz beschriebenen Phänomene beziehen sich nicht nur auf Wasser, sondern lassen sich auch auf beliebige andere Flüssigkeiten übertragen. Je nach Polarität dieser Flüssigkeiten findet dann die Orientierung der Kationen an der Grenzfläche statt.
Diese Erkenntnisse zeigen, dass IF weit mehr sind als nur „Flüssigkeiten", die aus Ionen bestehen. Sie zeigen in der Reinphase ein hoch geordnetes Verhalten bis hin zur Bildung von supramolekularen Einheiten. Die Untersuchung der IF-spezifischen Grenzflächenaktivitäten zeigt ein komplexes Verhalten und eine hohe Ordnung der einzelnen Ionen. Die Folge von diesen verschiedenen IF-spezifischen Phänomenen an der Grenzfläche ist, dass die Grenzflächenspannung einer IF gegenüber einer anderen Phase niedriger ist als erwartet. Die Oberflächenspannung einer IF kann direkt durch Messungen ermittelt werden. Dabei zeigt sich neben der generellen Temperaturabhängigkeit auch eine Abhängigkeit von der Länge der Alkylkette des Kations. So ist bei 1-Butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphat (BMI)PF_6 σ = 42.9 mN/m und sinkt bei 1-Octyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphat (C_8MI)PF_6 auf σ = 32.8 mN/m und bei 1-Dodecyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphat (C_{12}MI)PF_6 auf σ = 23.6 mN/m (alle bei 363 K) [34]. Diese Abhängigkeit wird durch die oben beschriebene Ausrichtung des Kationen-Alkylrestes verständlich. Wird das Anion variiert, so hat die ionische Flüssigkeit mit dem größeren Anion bei gleicher Temperatur die höhere Oberflächenspannung. Die Oberflächenspannung der in dieser Arbeit verwendeten ionischen Flüssigkeit 1-Ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluormethansulfonyl)imid (EMI)Tf_2N wurde mittels eines Ringtensiometers nach der Methode von *de Noüy* bestimmt und beträgt σ = 38.74 mN/m $^{+}$/- 0.014 (bei 298 K). Diese grenzflächenaktiven Eigenschaften, gepaart mit der hohen thermischen Beständigkeit und dem sehr niedrigen Dampfdruck, machen ionische Flüssigkeiten zu einer idealen kontinuierlichen Phase für die verschiedensten Anwendungen.

2.1.2 Ionische Flüssigkeiten als Reaktionsmedium

Nachdem sich IF in der klassischen organischen Chemie in immer mehr Synthesen als alternative Lösungsmittel etabliert hatten, begannen auch in der makromolekularen Chemie die ersten Versuche mit ionischen Flüssigkeiten als Reaktionsmedium. Die ersten Polymerisationen waren klassische Lösungspolymerisationen mit einfachen Monomeren wie z.B. Butyl-

methacrylat (BMA). *Strehmel et al.* analysierten die freie radikalische Polymerisation von BMA in verschiedenen IF [35]. Sie verwendeten dabei Alkyl- und Dialkylimidazoliumkationen in Verbindung mit Tetrafluoroborat- und Hexafluorophosphat-Anionen. Als Referenzsystem diente Polybutylmethacrylat (PBMA), das mittels Lösungspolymerisation in Toluol und Polymerisation in Bulk hergestellt wurde. Die Polymerisation in der IF lief dabei analog der konventionellen Lösungspolymerisation ab: Das Monomer wurde in der ionischen Flüssigkeit gelöst, der Ansatz auf 70 °C erhitzt und der Radikalinitiator 4,4'-Azobis(isobutyronitril) (AIBN) zugegeben. 1 h nach der Zugabe des Initiators begann das entstehende Polymer aufzurahmen, zum Ende der Polymerisation nach 24 h bildete sich eine PBMA-Schicht auf der Oberfläche der IF. Nach der Isolierung des Polymers wurden Ausbeute und Polymerisationsgrad ermittelt. Die Ausbeute der Polymerisation in einer IF war in den meisten Fällen mindestens genauso gut wie bei einer Polymerisation in Toluol. Nur bei der Verwendung von Kationen mit Alkylketten mit $n > 8$ sank die Ausbeute dramatisch ab oder es bildete sich überhaupt kein Polymer. Die Ursache dafür ist noch nicht vollkommen geklärt, hängt aber wahrscheinlich mit der Änderung von einzelnen Wechselwirkungen zwischen den Ionen und dem Monomer zusammen. Die molaren Massen der in den IF synthetisierten Polymere waren höher und konnten sogar die mittels Bulk-Polymerisation erreichten Werte übertreffen. Der Polymerisationsgrad war ebenfalls größer, da durch die höhere Viskosität der IF der Anteil der Terminierungsreaktionen sank und somit eine höhere Polymerisationsrate erreicht wurde. Ein weiterer Effekt der erhöhten Viskosität war das Ausbleiben des *Trommsdorff*-Effekts. Die freie radikalische Polymerisation von Methylmethacrylat in einer IF wurde ebenfalls von *Thurecht et al.* untersucht [36]. Für ihre kinetischen Untersuchungen zur Ursache der gesteigerten Polymerisationsrate und des erhöhten Molekulargewichts nutzten sie 1-Butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphat (BMI)PF_6 als Polymerisationsmedium. In Abbildung 2.3 sind die Ergebnisse ihrer Untersuchung des Umsatzes der Polymerisation bei 70 °C schematisch aufgetragen. Die blauen Kreise sind die Messwerte der Polymerisation in (BMI)PF_6, die roten Vierecke sind die Messwerte der Vergleichspolymerisation in Toluol.

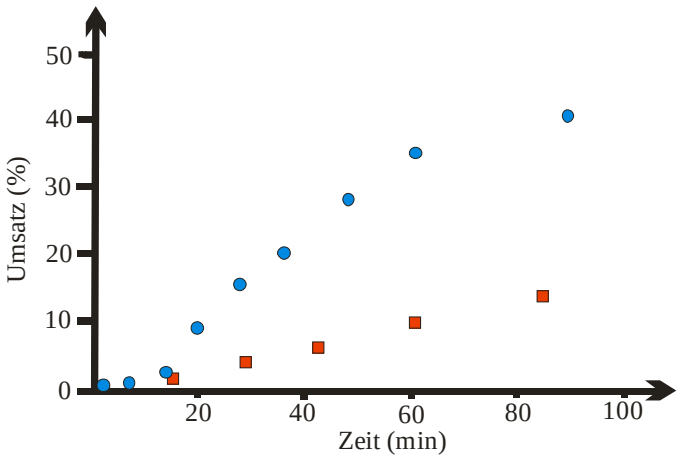


Abb. 2.3: Vergleich des Umsatzes in Abhängigkeit des Mediums [36].

Aus Abb. 2.3 wird ersichtlich, dass die Polymerisation in (BMI)PF_6 deutlich schneller ablief. Dieser Effekt wurde bereits von *Strehmel et al.* [35] beobachtet, genau wie die bereits beschriebene Zunahme der Wachstumsreaktionen bei gleichzeitiger Abnahme der Abbruchsreaktionen in einer IF. Durch diese Veränderung des Verhältnisses k_P/k_T lässt sich die deutliche Erhöhung des Molekulargewichts erklären. Eine Erklärung des zur Beschleunigung des Umsatzes führenden Effektes ist in der Literatur dagegen noch nicht vorhanden. Bei der Untersuchung des Molekulargewichts des Polymers mittels Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) fällt auf, dass die GPC-Peaks auch bei fortgeschrittener Polymerisation eine sehr enge Verteilung und keine Multimodalität aufweisen. Bei fortschreitender Polymerisation und einem immer noch flüssigen System rechnet man unter normalen Umständen bei einer radikalischen Polymerisation mit dem Aufkommen von verschieden langen Polymerketten, die mittels GPC detektierbar sind. Das Nichtvorhandensein dieser unterschiedlich langen Ketten ist bekannt und wird z.B. bei der „Atom Transfer Radical Polymerisation“ (ATRP) beobachtet. Bei dieser von *Sawamoto* [37] und *Matyjaszewski* [38] entwickelten kontrollierten radikalischen Polymerisation wird die Anzahl der freien polymerisierbaren Radikalketten durch die Komplexierung der aktiven Radikale sehr gering gehalten. Dadurch wachsen die einzelnen Polymerketten deutlich langsamer, Kettenabbruchreaktionen wie Disproportionierung oder Rekombination werden fast vollständig vermieden. Daraus resultiert eine sehr enge Molekulargewichtsverteilung. Wie bei der Komplexierung während der ATRP liegen die Polymerradikale auch in (BMI)PF_6 oder dem ebenfalls verwendeten 1-Ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfat (EMI)$EtSO_4$ eventuell in einer „geschützten“ Form vor. Dies wird vor allem deutlich, wenn nur sehr geringe Mengen an Monomer eingesetzt werden und dadurch Terminierungsschritte besonders ins Gewicht fallen. Die Polymerisation von 10 Gew% Methylmethacrylat (MMA) in Xylol ergab

ein Polymer mit einem M_W = 40 kDa bei einer Ausbeute von 2.5%, während 10 Gew% MMA in (EMI)$EtSO_4$ ein M_W = 304 kDa bei 95% Ausbeute ergaben. Dafür gibt es drei mögliche Erklärungen:

- Die Radikale liegen, wie bereits erwähnt, geschützt vor.
- Die Reaktivität der Monomermoleküle wird durch die Bildung von Aggregaten zwischen Monomer und ionischer Flüssigkeit deutlich erhöht.
- Durch die gesteigerte Viskosität des Reaktionsmediums sinkt die Leistungsfähigkeit des Initiators und parallel dazu die Terminierungsrate.

Durch Polymerisationen in (EMI)$EtSO_4$ und Xylol bei verschiedenen Temperaturen sollte die Wahrscheinlichkeit dieser drei möglichen Effekte untersucht werden. Bei der herkömmlichen Polymerisation in Xylol zeigt sich bei 80 – 90 °C ein Maximum in der Ausbeute von ca. 50%. Aufgrund des Monomergehalts von 10 Gew% werden generell keine großen Ausbeuten erreicht. Bei 80 – 90 °C liegt die „ideale“ Zersetzungsrate des Initiators AIBN. Wird die Temperatur bis auf 120 °C erhöht, so sinkt die Ausbeute wieder wegen des extrem schnellen Initiatorverbrauchs, dem „burnout“. Die Halbwertszeit $t_{1/2}$ von AIBN in Xylol beträgt bei 120 °C nur 100 s. Wurde die Polymerisation mit 10 Gew% MMA in (EMI)$EtSO_4$ durchgeführt, änderte sich diese Temperaturabhängigkeit grundlegend: Es wurde keine tendenzielle Abhängigkeit mehr beobachtet, die Ausbeute lag über den gesamten Temperaturbereich von 60 bis 120 °C bei über 83%. Das Molekulargewicht nahm wegen der mit steigender Temperatur stärker werdenden radikalischen Flussdichte ab, es gab mehr parallel wachsende Polymerketten. Bei 120 °C betrug das Molekulargewicht M_W = 224 kDa, deutlich mehr als die mittels Polymerisation in Xylol bei 120 °C erreichten M_W = 26 kDa. Diese Kombination aus extrem hoher Ausbeute und außergewöhnlich hohem Molekulargewicht war ein weiterer Beweis für das Modell der ATRP-ähnlichen „geschützten“ Polymerradikale. Allerdings müsste die Erhöhung des Molekulargewichtes einhergehen mit einer Abnahme der Polymerisationsrate wegen der Verminderung der Wechselwirkungen zwischen den geschützten Polymerradikalen. Dieser Effekt wurde aber nicht beobachtet.

Ein weiteres IF-spezifisches Phänomen muss ebenfalls beachtet werden. Wie in 2.1 beschrieben, können IF wegen ihrer starken Tendenz zur Aggregatbildung auch als Supramoleküle bezeichnet werden. Innerhalb dieser Aggregate bilden sich Bereiche in denen das Monomer vorliegt. In diesen Bereichen verläuft die Polymerisation als Bulk-Polymerisation, sie läuft damit viel schneller ab als die vergleichbare Lösungspolymerisation in Xylol. Gleichzeitig werden Radikale durch Einlagerung an der IF-MMA-Grenzfläche oder in der IF selbst „ge-

schützt“, dadurch ist nur ein kleiner Teil der Radikale aktiv. Da die Monomerdomänen in der ionischen Flüssigkeit nur sehr klein sind, resultiert daraus eine extrem große Grenzfläche zwischen Monomer und IF. Diese große Grenzfläche erleichtert natürlich die „Zwischenlagerung“ der geschützten Radikale.

Eine der beeindruckendsten Anwendungen einer kontrollierten (bzw. lebenden) Polymerisation ist die Möglichkeit zur Synthese von Block-Copolymeren. Dabei wird zuerst ein Homopolymer aus dem ersten Monomer erzeugt, dann wird an die noch aktiven, „lebenden“ Polymerradikale ein zweites Monomer polymerisiert. Um die These des geschützten Radikals zu beweisen, analysierten *Thurecht et al.* die Block-Copolymer-Synthese von Styrol und MMA in (EMI)$EtSO_4$ ohne die Zugabe weiterer Hilfsreagenzien [36]. Als erster Block wurde Styrol mittels AIBN in (EMI)$EtSO_4$ polymerisiert. Nach 8 h wurde die Menge der verbliebenen Initiatorradikale als vernachlässigbar befunden, das jetzt zugegebene Monomer MMA konnte somit nur an die noch aktiven Enden des Polystyrol(PS)-Blocks polymerisiert werden. Die Analyse der Polymerproben mittels Gradient-Polymer-Elutions-Chromatographie zeigt, dass nur Block-Copolymere und sehr wenig PS-Homopolymere gebildet wurden. Reine PMMA-Proben wurden nicht gefunden, was der Beweis dafür ist, dass keine freien Radikale mehr vorhanden waren. Die einzig aktive Spezies im System waren die PS-Blöcke, an welche das MMA-Monomer polymerisierte. Die Analyse der Block-Copolymere mittels dynamischer Differenzkalorimetrie ergab zwei T_gs, der Beweis für das Vorhandensein von zwei langen Homopolymerblöcken im PS-*b*-PMMA-Polymer.

Durch die erfolgreiche Block-Copolymerisation von Styrol und MMA in (EMI)$EtSO_4$ ist bewiesen, dass durch die einzigartigen Eigenschaften einer IF eine kontrolliert radikalische Polymerisation ohne Zusatz von Hilfsreagenzien möglich ist. Die aktiven Radikale werden durch „Einlagerung“ in die Grenzfläche zur „schlafenden“ Spezies. Diese Grenzfläche bildet sich, da innerhalb der supramolekularen Aggregate der IF kleinste Domänen von Monomer vorliegen. Innerhalb dieser Domänen erfolgt die Polymerisation des Monomers als Bulk-Polymerisation, wodurch die extrem hohen Ausbeuten erklärt werden können.

Parallel zu diesen Untersuchungen fanden auch andere Polymerisationen mit alternativen Mechanismen und Initiatoren statt. *Vijayaraghavan et al.* untersuchten die Gruppentransfer-Polymerisationen von MMA in 1-Butyl-3-methylimidazolium bis(trifluormethansulfonyl)-imid (BMI)Tf_2N und stellten ebenfalls eine Steigerung von Ausbeute, Molekulargewicht und Polydispersität gegenüber einer Vergleichsreaktion in THF fest [39]. Der „lebende“ Charakter dieser Polymerisation in der IF wurde durch die spätere Zugabe eines weiteren Monomers

untersucht und konnte ebenfalls bestätigt werden. Neben radikalischen Initiatoren wurden auch ionisch initiierte Polymerisationen durchgeführt, so z.B. die mittels Borsäurebisoxalsäureester (HC_4BO_8) initiierte Polymerisation von Styrol in (BMI)Tf_2N bei 60 °C von *MacFarlane et. al* [40]. Im Vergleich zu konventionellen organischen Lösungsmitteln wie z.B. Dichlormethan ergab sich bei der Verwendung von (BMI)Tf_2N eine deutliche höhere Ausbeute. Schon nach 120 min wurden Ausbeuten von ~ 100% erreicht. Der Grund dafür ist die in der IF deutlich stärkere Dissoziation des Initiators. Da das Tf_2N^--Anion der IF eine extrem schwache Base ist, stehen alle Protonen des Initiators zur Verfügung. Wurde das Tf_2N^--Anion gegen das Acetat-Anion ausgetauscht, so sank die Ausbeute unter den gleichen Polymerisationsbedingungen dramatisch auf nur wenige Prozent ab.

Neben dem Einsatz als Reaktionsmedium für Kettenwachstumsreaktionen wurden IF auch als Medium für Stufenwachstumspolymerisationen verwendet. Ein besonderer Schwerpunkt dieser Reaktionen ist die Synthese von Polyamiden und –imiden. Die konventionelle Synthese von Polyimiden erfordert wegen den Hochtemperatur-Reaktionsbedingungen spezielle Lösungsmittel wie N-Methylpyrrolidon (NMP) oder N,N-Dimethylacetamid (DMAc). Zusätzlich werden Aktivierungsreagenzien wie Triphenylphosphit ($C_{18}H_{15}O_3P$, TPP) und Hilfsreagenzien wie Pyridin und Lithiumchlorid benötigt.

Lozinskaya et al. untersuchten verschiedene auf Imidazolium-Kationen basierende IF auf ihre Eignung als Reaktionsmedium für die Synthese von Polyimiden [41-42]. In einem ersten Schritt analysierten sie den Einfluss einer IF auf die Basizität von primären Aminen. Diese Amine werden in der Synthese von Polyamiden und –imiden als Monomer eingesetzt. Die Basizität eines Amins gibt Rückschlüsse auf dessen Reaktivität. Diese hat direkte Auswirkungen auf Umsatz und Molekulargewicht. Die Ergebnisse zeigten, dass sowohl Kation als auch Anion der IF einen starken Einfluss auf die Basizität der vermessenen Amine haben. Beim Vergleich der einzelnen Werte von Anilin in 1-Butyl-3-butylimidazolium bromid (BBI)Br, (BBI)BF_4, (BBI)NO_3 und (BBI)Tf_2N zeigte sich, dass die höchste Basizität bei (BBI)Tf_2N erreicht wurde. Die Basizität des Anilins war dabei mit einem pK_b-Wert von 8.08 sogar größer als im Vergleichsmedium NMP mit einem pK_b-Wert von 9.25. Die Maximalwerte wurden für IF mit zwei Butylketten am Imidazolium-Kation ermittelt. Um die aktivierende Wirkung einer IF auf die Synthese von Polyimiden zu überprüfen, wurde die Reaktion zwischen Anilinphthalein (APh) und 1,4,5,8-Naphthalentetracarbonsäuredianhydrid (NTCDA) analysiert. Von NTCDA ist bekannt, dass es in konventionellen organischen Lösungsmitteln wie NMP, Nitrobenzol oder m-Kresol ohne die Zugabe von Aktivatoren selbst bei Temperaturen von ~ 200 °C nur sehr schlecht reagiert. Auf NTCDA basierende Polyimide werden deshalb bei 180 – 220 °C in

der Gegenwart von Carbonsäuren als Katalysatoren synthetisiert. Die Synthesen wurden in (BBI)Br als Reaktionsmedium bei einer Temperatur von 180 °C durchgeführt. Die erhaltenen Polymere wurden mittels eines *Ostwald*schen Kapillar-Viskosimeters untersucht, die Analysen ergaben für die inhärente Viskosität Messwerte zwischen 0.2 und 1.09 dl/g. Die Ergebnisse der einzelnen Reaktionen zeigten, dass durch die Synthese in einer IF Polyimide mit hohen Molekulargewichten erhalten werden können. *Mallakpour et al.* nutzen die ebenfalls auf Dialkylimidazolium-Kationen basierende IF 1,3-Dipropylimidazolium bromid (PPI)Br als Reaktionsmedium und setzten TPP als Aktivator hinzu [43]. Als Vergleich dienten Reaktionen in einer N,N-Dimethylformamid(DMF)/Pyridin-Lösung. Die Analyse-Ergebnisse der Polykondensationen in (PPI)Br bei verschiedenen Temperaturen sind in Abbildung 2.4 dargestellt.

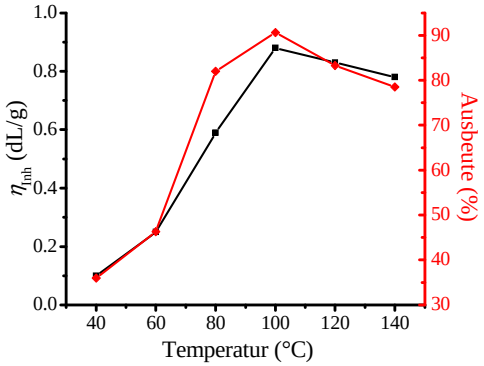


Abb. 2.4: Temperaturabhängigkeit von η_{Inh} und Ausbeute bei der Synthese eines Polyimids [43].

Aus dem Diagramm in Abb. 2.4 wird deutlich, dass sowohl die inhärente Viskosität als auch die Ausbeute schon bei ~ 100 °C ihren Maximalwert erreichen. Die thermogravimetrische Analyse der so gewonnenen Polyimide ergab Zersetzungstemperaturen von über 600 °C. Durch den Einsatz von (PPI)Br in Verbindung mit TPP konnten damit schon bei relativ niedrigen Temperaturen Polykondensationen mit einer hohen Ausbeute und hohem Molekulargewicht durchgeführt werden. *Yoneyama et al.* wendeten diese Erkenntnisse auf die Reaktion von verschiedenen Tetracarbonsäuren mit Diaminen an [44]. Als Reaktionsmedium nutzten sie auf Imidazolium-Kationen basierende IF. Die optimale Reaktionstemperatur zur Bildung eines Polyimids aus 1,3-Bis(4-Aminophenoxy)benzol und 4,4'-Sulfonyldiphthalsäure in (BMI)Br ermittelten sie durch Reaktionen bei verschiedenen Temperaturen. In Abbildung 2.5 ist die Ausbeute nach 24 h in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt.

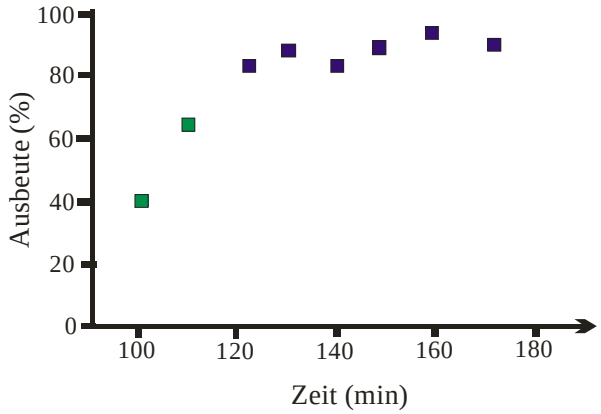


Abb. 2.5: Ausbeute der Polymerisation in Abhängigkeit von der Temperatur [44].

Die Charakterisierung der Polyimide bei einer Reaktionstemperatur von 100 und 110 °C (grüne Quadrate) mittels Infrarot-Spektroskopie ergab noch vorhandene Polyamidsäure-Einheiten im Polyimid. Bei Temperaturen ab 120 °C (blaue Quadrate) traten diese Signale dann nicht mehr auf. Parallel dazu wurde auch der Einfluss der Reaktionszeit untersucht. Dazu wurden wieder die oben beschriebenen Monomere verwendet, als Reaktionstemperatur wurde 150 °C gewählt. Über einen Zeitraum von 30 h wurden Proben entnommen und auf die Ausbeute hin untersucht. Dabei zeigte sich, dass bei dem verwendeten System eine Reaktionszeit von 6 h ausreichend ist. Zusätzlich wurde auch noch der Einfluss der chemischen Struktur der verwendeten Tetracarbonsäure auf die Ausbeute der Reaktion bei 150 °C und 12 h untersucht. Verwendet wurden dabei 4,4'-Sulfonyldiphthalsäure, 4,4’-Oxydiphthalsäure, 3,3',4,4'-Biphenyltetracarbonsäure und Pyromellitsäure. Alle verwendeten Tetracarbonsäuren ergaben Ausbeuten von > 85%, die maximale Ausbeute wurde mit 93% von 4,4’-Oxydiphthalsäure erreicht. Damit konnte gezeigt werden, dass durch Polykondensationsreaktionen in einer IF bei Temperaturen, die deutlich unter denen bei der klassischen Synthese von Polyimiden verwendeten lagen, Polyimide verschiedenster Zusammensetzung in hoher Ausbeute und ohne den Zusatz von Hilfsreagenzien erzeugt werden können. *Tamada et al.* untersuchten den Einfluss des Zwitterions 1-Butyl-imidazolium-3-(n-butylsulfonat) [45]. Dieses Zwitterion wurde in verschiedenen Konzentrationen zu 1-Benzyl-3-methylimidazolium bis(trifluormethansulfonyl)imid (BzMI)Tf_2N addiert und die Reaktion zwischen 4,4’-Oxydianilin und Pyromellitsäuredianhydrid untersucht. Die in der reinen IF nicht löslichen Edukte wurden durch die Zugabe von 40 Gew% des Zwitterions in (BzMI)Tf_2N komplett löslich. Die Auswirkung dieser veränderten Löslichkeit auf das entstehende Polymer wurde untersucht. Dazu wurden parallel zwei Polykondensationsreaktionen durchgeführt, die eine in der reinen IF, die andere mit dem Zusatz von 40 Gew% des Zwitterions. Die beiden Ansätze wurden zuerst für 1 h auf

100 °C erhitzt, dann für 1 h auf 200 °C und abschließend noch 1 h auf 300 °C. Das erhaltene Polymer wurde isoliert und die inhärente Viskosität mittels eines *Ubbelohde*-Viskosimeters bestimmt. Für das Polyimid aus reinem (BzMI)Tf_2N erhielt man η_{Inh} = 0.9 dl/g, für das Polymer aus dem Ansatz mit Zwitterionenzugabe η_{Inh} = 1.3 dl/g. Der Grund für diesen höheren Wert liegt im Ablauf der Polykondensation: Im ersten Schritt der Polyimid-Synthese bildet sich aus den beiden Monomeren eine Polyamidsäure, die dann im zweiten Schritt zum Polyimid weiterreagiert. Liegen beide Monomere zu Beginn der Reaktion in Lösung vor, ist die sterische Hinderung zwischen den einzelnen Reaktionspartnern deutlich geringer, es bilden sich längere Polymerstränge der Polyamidsäure. Somit ist auch die Kettenlänge des im zweiten Schritt gebildeten Polyimids länger.

Alle hier beschriebenen Synthesen zur Bildung von Polyamiden, Polyimiden und Polyamidsäuren wurden in Lösung durchgeführt, im letzten Fall wurde sogar ein Zwitterion als Hilfsreagenz zugesetzt, um die Löslichkeit der verwendeten Edukte in der IF zu gewährleisten. Mit den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Reaktionen soll gezeigt werden, dass die Synthese von Polyaramiden und Polyimiden auch in Heterophase bei T_{Poly} < 220 °C und ohne die Verwendung von zusätzlichen Hilfsreagenzien möglich ist. Dem Reaktionsansatz wird dabei kein Tensid zugesetzt, die Stabilisierung der Heterophase resultiert nur aus der oben beschriebenen Grenzflächenaktivität der IF. Die so erhaltenen Polymer-Nanopartikel werden mittels IR-Spektroskopie charakterisiert, mittels Thermogravimetrie auf ihre Stabilität hin untersucht und durch verschiedene Elektronenmikroskopieanwendungen auf ihre Struktur analysiert.

2.2 Hydrogele

Das immer umfangreicher werdende Gebiet der Materialforschung in den Nanowissenschaften kann man grob betrachtet in zwei große Bereiche gliedern. Auf der einen Seite gibt es die schon länger bekannten „harten“ Materialien wie z.B. feste organische Polymer-Nanopartikel, Kohlenstoff-Nanotubes und Fullerene, anorganische Partikel oder auch kleinste Halbleiter- oder Metall-Partikel. Auf der anderen Seite gibt es das große Feld der „weichen“ Materialien mit zahlreichen Vertretern der nanostrukturierten Hydrogele. Der Begriff Hydrogel beschreibt ein vernetztes Polymer, das aus partiell hydrophilen, organischen Polymerkomponenten aufgebaut ist [46-47]. Die einzelnen Polymerstränge sind dabei über nicht-kovalente Wechselwirkungen oder kovalente Bindungen miteinander verknüpft. Anhand der Art dieser Verknüpfungen werden Hydrogele in zwei Klassen unterteilt, die physikalisch und die chemisch vernetzten [48]. In Abbildung 2.6 sind diese beiden Möglichkeiten schematisch dargestellt.

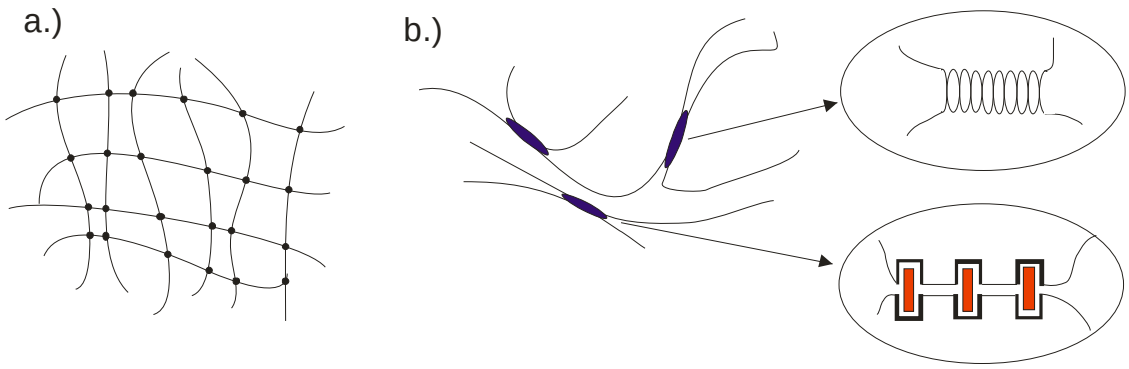


Abb. 2.6: Schematische Darstellung der Verknüpfungsmöglichkeiten, a.) chemische und b.) physikalische Vernetzung eines Gels.

In Abb. 2.6 sind die beiden Möglichkeiten zur Verknüpfung der Polymerstränge dargestellt. Abb. 2.6 a.) zeigt die chemische Verknüpfung durch die Bildung von kovalenten Bindungen zwischen den einzelnen Strängen, in Abb. 2.6 b.) ist die physikalische Vernetzung mittels nicht-kovalenter Bindungen skizziert. Für diese Vernetzung gibt es unterschiedliche Gründe, wie eine Chelatbildung durch zugesetzte Ionen (*Coulomb*sche Kräfte) oder eine durch Wasserstoffbrückenbindungen verursachte helikale Anordnung der beiden Stränge. Alternativ sind noch andere physikalischen Wechselwirkungen (WW) möglich, wie Dipol-Dipol-WW oder durch *Van der Waals*sche Kräfte erzeugte WW.

Die Synthese eines chemisch vernetzten Hydrogels erfolgt meistens durch radikalische Polymerisation unter Zugabe eines Vernetzers. Das am häufigsten verwendete Monomer für die Synthese eines Hydrogels ist N-isopropylacrylamid (NIPAM, $C_6H_{11}NO$) [49]. Das so synthetisierte PNIPAM-Hydrogel zeigt ein typisches responsives Verhalten. Unter bestimmten, gezielt steuerbaren Bedingungen zeigen diese Hydrogele einen stimuli-responsiven, reversiblen Phasenübergang, der einhergeht mit einer charakteristischen Änderung des Volumens [50-51]. Diese Änderung kann durch eine Variation des pH-Wertes [52-54], der Polarität des Lösemittels, der Temperatur [55], der Ionenkonzentration [56-57] oder durch Anlegen eines elektrischen Feldes [58] verursacht werden. Wegen diesem, durch Änderung der äußeren Bedingungen steuerbaren Verhaltens, spricht man auch von „intelligenten“ Hydrogelen. Intelligente Hydrogele aus NIPAM zeigen in wässriger Umgebung bei einer Temperatur von ~ 35 °C, der sogenannten „Lower Critical Solution Temperature“ (LCST), den charakteristischen Wechsel von der losen, vernetzten Knäuelstruktur hin zum festem globulären Partikel. Dieser Wechsel der Struktur verursacht eine eklatante Verminderung des Teilchendurchmessers. Abb. 2.7 zeigt den Ablauf der thermosensitiven Größenänderung für ein Hydrogel am Beispiel von PNIPAM.

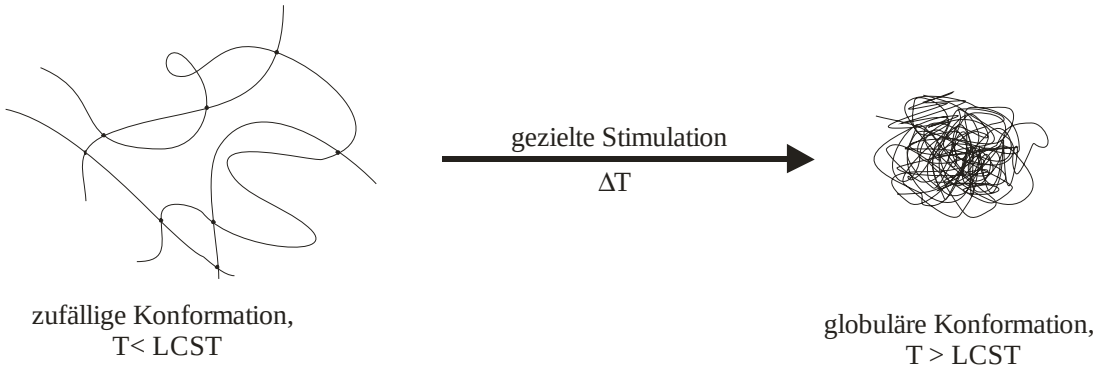


Abb. 2.7: Konformationsänderung bei PNIPAM bei gezielter Stimulation durch *ΔT*.

In Abb. 2.7 erfolgt die Konformationsänderung durch eine Veränderung der Temperatur. Durch den Einbau von weiteren selektiven Gruppen kann diese Änderung, wie bereits erwähnt, auch durch eine alternative Anregung erfolgen. Ohne die Zugabe eines Vernetzers würde sich ein Hydrogel bilden, das sich, nachdem es auf eine Temperatur oberhalb der LCST erhitzt wurde, beim Aufquellen bei Temperaturen unterhalb der LCST in die einzelnen Polymerstränge auflösen würde. Das thermosensitive Verhalten wäre nicht mehr reversibel. Allerdings gibt es Erkenntnisse, dass auch durch während der radikalischen Polymerisation ablaufende Kettentransferreaktionen eine chemische Vernetzung der einzelnen Polymerstränge ohne den Zusatz eines Quervernetzers stattfindet [59-60].

Die hauptsächlich zur Charakterisierung der thermosensitives Änderung der Partikelgröße verwendete Methode ist die dynamische Lichtstreuung (DLS) [61-62]. *Wu et al.* z.B. verwendeten die dynamische Lichtstreuung zur Detektion der Größenänderung von thermosensitiven PNIPAM-Partikeln bei Temperaturerhöhung. Aus dem Kurvenverlauf der durch DLS ermittelten Messwerte der Teilchengrößen kann man die Temperatur der Konformationsänderung ablesen.

Das Verhalten von Hydrogelen in einem beliebigen Solvens wird wie bei anderen Polymeren auch durch verschiedene WW wie die Solvens-Solvens-, die Polymer-Polymer- und die Solvens-Polymer-WW bestimmt. Bei einem „normalen“ Polymer in Lösung ändert sich das Verhältnis dieser einzelnen WW untereinander nicht gravierend. Stimuliresponsive Polymere dagegen zeigen ihr charakteristisches Verhalten, wenn eine dieser WW gezielt verstärkt oder geschwächt wird. Unterhalb der LCST liegt das PNIPAM-Polymer als gequollenes Polymer in einer zufälligen Konformation vor, die Polymer-Solvens-WW über Wasserstoffbrückenbindungen dominieren. Wird die Temperatur über die LCST erhöht, werden die Polymer-Solvens-WW schwächer und die Polymer-Polymer-WW dominieren. Dabei lösen sich die Wasserstoffbrückenbindungen zu den Wassermolekülen, was zu einer entropisch begünstigten Freisetzung des Wassers und zur Bildung der globulären Konformation führt. Diese Änderung läuft nicht auf direktem Weg ab, sondern beinhaltet verschiedene, thermodynamisch stabile Zwischenstufen [63-65]. Die Phasenseparation auf Grund der Veränderung von Polymer-Polymer-, Polymer-Solvens- und Solvens-Solvens-WW lässt sich mittels der *Flory-Huggins*-Theorie [66-68] beschreiben. Diese geht davon aus, dass sich die freie Mischungsenthalpie ΔG_m aus einem enthalpischen und einem entropischen Teil gemäß:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T * \Delta S_m \qquad \text{(Gl. 2)}$$

zusammensetzt. Zur Definition der Mischungsentropie nimmt man an, dass jedes Polymerknäuel aus n Monomereinheiten aufgebaut ist. Demnach besetzten N_2 Polymermoleküle $n*N_2$ Gitterplätze (N_1 steht für mit Solvens besetzte Gitterplätze). Nach Einführung der Volumenbrüche $\Phi_1 = N_1/N$ und $\Phi_2 = N_2/N$ und Multiplikation mit der Avogadrokonstanten ergibt sich für die freie Mischungsentropie:

$$\Delta S_m = -R(n_1 * \ln \phi_1 + n_2 * \ln \phi_2) \qquad \text{(Gl. 3)}$$

Diese ist demnach nur von der Molekülgröße bzw. Moleküllänge abhängig. Um die freie Mischungsenthalpie zu berechnen, geht man davon aus, dass sich die Wechselwirkungsenergie ε aus den einzelnen Energien der Polymer-Polymer-WW ε_{22}, der Polymer-Solvens-

WW ε_{12} und der Solvens-Solvens-WW ε_{11} zusammensetzt. Um das Polymer in der vollständig hydrolysierten Form zu halten, muss die Energiedifferenz zwischen Polymer-Solvens-WW und der Summe aus Polymer-Polymer- und Solvens-Solvens-WW positiv sein:

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_{12} - 1/2(\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22}) \geq 0 \qquad \text{(Gl. 4)}$$

Durch Einführung der Zahl der einzelnen Wechselwirkungskontakte und der Volumenbrüche ergibt sich:

$$\Delta H_m = x * N_2 * z * \phi_1 * \Delta\varepsilon \qquad \text{(Gl. 5)}$$

(mit $x*N_2$ als Zahl der Gitterplätze und z als Koordinationszahl des Gitters). Führt man nun noch den Polymer-Solvens-Wechselwirkungsparameter χ_1:

$$\chi_1 = \frac{z * \Delta\varepsilon}{k_B * T} \qquad \text{(Gl. 6)}$$

ein, so ergibt sich:

$$\Delta H_m = n_1 * \phi_2 * \chi_1 * R * T \qquad \text{(Gl. 7)}$$

Für die freie Mischungsenthalpie gilt damit:

$$\Delta G_m = RT(n_1 * \ln\phi_1 + n_2 * \ln\phi_2 + \chi_1 * \ln\phi_2) \qquad \text{(Gl. 8)}$$

Da der Polymer-Solvens-Wechselwirkungsparameter χ_1 temperaturabhängig ist, kann dadurch das Auftreten von Mischungslücken oder kritischen Entmischungstemperaturen erklärt werden. Der Polymer-Solvens-Wechselwirkungsparameter χ_1 hängt sowohl vom Solvens als auch vom Polymer ab und ist somit die einzige materialspezifische Größe in diesem Model.

2.2.1 Synthese von PNIPAM-Partikeln

Das erste Polymer mit geltypischen Quelleigenschaften wurde bereits im Jahr 1935 von *Staudinger* beschrieben [69]. Das von ihm mittels Lösungspolymerisation synthetisierte Polystyrol zeigte in Abhängigkeit der Konzentration des zugesetzten Vernetzers Divinylbenzol eine enorme Quellung in Benzol. *Matsuo et al.* beschrieben 1988 die Synthese eines PNIPAM-Hydrogels mittels radikalischer inverser Suspensionspolymerisation [70]. Sie verwendeten dabei Paraffinöl als kontinuierliche Phase. Die disperse Phase bestand aus Wasser, dem Monomer NIPAM, dem Vernetzer N,N‘-Methylenbisacrylamid (MBA), Natriumacrylat als pH-sensitives Comonomer und Tetramethylenethylendiamin als Beschleuniger der Polymerisation. Die Reaktionstemperatur lag bei 20 °C, als Initiator diente Ammoniumpersulfat. Das Quell-/Schrumpf-Verhalten des so erhaltenen Hydrogels wurde mittels eines optischen Mikroskops untersucht. Die Ergebnisse zeigten, dass das Schrumpfen des Hydrogels bei Temperaturen oberhalb der LCST mit fortgeschrittenem Verlauf immer langsamer verläuft. Dieses Verhalten kann durch die Bildung einer sehr schlecht durchlässigen Schicht auf der Oberfläche des Hydrogels erklärt werden. Dadurch wird die Diffusion der

Wassermoleküle aus dem Hydrogelnetzwerk behindert. Um diese Behinderung der Diffusion zu vermeiden und die Frequenz des Quell-/Schrumpf-Vorgangs zu erhöhen, wurden in den nächsten Jahren neue Syntheseansätze durchgeführt. Dabei zeigte es sich, dass die Bildung der Oberflächenschicht durch die Synthese von deutlich uneinheitlicheren Hydrogelen unterdrückt werden kann. Da Gele topologisch gesehen als erstarrte Systeme betrachtet werden können, hängen Inhomogenitäten in der Struktur deshalb sehr stark von der Art und Weise seiner Synthese ab.

Wu et al. führten die Synthese des PNIPAM-Hydrogels als freie radikalische Polymerisation in Wasser bei 50 °C durch [71]. Um die Uneinheitlichkeit des Hydrogels noch weiter zu erhöhen, wurde einem Teil der Ansätze Hydroxypropylcellulose (M_w = 300000 g/mol) zugesetzt. Die Hydroxypropylcellulose sollte während der Polymerisation als zusätzlich porenbildendes Reagenz dienen und wurde nach der Polymerisation mittels Wasser aus dem Hydrogelnetzwerk extrahiert. Bei Vergleichsmessungen bei 50 °C zwischen den konventionell bei 20 °C synthetisierten und den bei 50 °C polymerisierten Proben zeigte sich, dass die Schrumpfung der bei 50 °C synthetisierten Proben innerhalb weniger Minuten stattfand. Die konventionellen Proben benötigten dafür bis zu 10mal länger. Zwischen den Proben mit zugesetzter Hydroxypropylcellulose und ohne gab es nur sehr geringe Abweichungen. Die Bildung des heterogenen Hydrogel-Netzwerkes erfolgte vor allem durch die Synthese bei Temperaturen oberhalb der LCST des Polymers. Diese Beobachtung wurde von *Takata et al.* bestätigt [72]. Verschiedene PNIPAM-Hydrogele wurden mittels freier radikalischer Polymerisation bei unterschiedlichen Temperaturen in Wasser synthetisiert und deren Schrumpfgeschwindigkeit ermittelt. Auch hier zeigte sich eine Abhängigkeit von der Präparationstemperatur. Ein bei T_{Poly} < 23 °C synthetisiertes Gel benötigte bei 45 °C ungefähr 500 min, um zu schrumpfen, während ein bei T_{Poly} > 25 C° synthetisiertes Gel innerhalb von wenigen Minuten den geschrumpften Zustand erreichte.

Neben den Synthesen bei Temperaturen oberhalb der LCST des entstehenden Polymers gab es noch weitere Ansätze zur Bildung von Inhomogenitäten im Hydrogelnetzwerk. *Zhang et al.* verwendeten den allylfunktionalisierten Kronenether 4'-Allyldibenzo-18-Krone-6 als porenbildendes Comonomer bei der radikalischen Polymerisation bei 25 °C von NIPAM in einem Wasser/THF-Gemisch [73]. Bei gravimetrischen Analysen der gequollenen und geschrumpften Hydrogele zeigte sich, dass durch den Einbau des Kronenethers die Schrumpf-Geschwindigkeit deutlich erhöht wurde. Innerhalb von einer Minute verlor das Hydrogel ~ 80% seines ursprünglichen Wassergehalts. *Zhuo et al.* verwendeten Polyethylenglykolmoleküle (PEG-4000) als Porenbilder bei der radikalischen Synthese von PNIPAM bei 20 °C [74]. Nach der

Extraktion der PEG-4000-Moleküle wurde die Schrumpfgeschwindigkeit der verschiedenen Proben gravimetrisch analysiert. Dabei zeigte sich bei Analysen bei 48 °C unabhängig vom ursprünglichen Gehalt an Polyethylenglykol eine Abnahme des Wassergehalts von über 80% innerhalb der ersten 10 min. Diese Beobachtung wurde von *Yildiz et al.* bestätigt [75]. *Van Durme et al.* führten Silica-Partikel als hydrophile Bestandteile in das Netzwerk ein [76]. Im ersten Schritt wurde PNIPAM bei 10 °C radikalisch polymerisiert. Zu dem so synthetisierten Hydrogel-Netzwerk wurde im zweiten Schritt bei pH 12 Tetramethoxyorthosilan (TMOS) gegeben. Die dadurch gebildeten Silica-Partikel lagerten sich im Inneren des Hydrogels ab und erzeugten damit zusätzliche hydrophile Domänen. Mittels Gravimetrie wurden die einzelnen Proben dann auf die Schrumpf-Geschwindigkeit hin untersucht. Durch die „Einlagerung" der Silica-Partikel wurde die Schrumpf-Geschwindigkeit des Hydrogels deutlich erhöht.

Diese drei Syntheseansätze zeigen, dass durch verschiedene Maßnahmen zur Bildung von Inhomogenitäten oder hydrophilen Domänen innerhalb des Netzwerks auch bei der Synthese unterhalb der LCST heterogene Polymernetzwerke mit sehr schnellen Reaktionszeiten erhalten werden können.

Parallel dazu wurde auch der Einfluss von alternativen Polymerisationsarten auf die Quell/Schrumpf-Rate des synthetisierten Hydrogels untersucht. *Liu et al.* stellten PNIPAM-Hydrogele bei 60 °C mittels RAFT-Polymerisation her [77] (RAFT: reversibler Additions-Fragmentierungs-Kettentransfer). Dabei wurde MBA als Vernetzer und 4-Cyanopentansäuredithiobenzoeester als Kettentransferreagenz eingesetzt. Die Kinetik von Quellung und Schrumpfung der erzeugten Hydrogele wurde gravimetrisch analysiert. Dabei zeigte sich, dass bei 40 °C innerhalb von 10 min ungefähr 80% des Wassers verloren gehen. Da man bei einer RAFT-Polymerisation normalerweise die Bildung eines sehr einheitlichen, homogenen Polymers erwartet, widerspricht diese Beobachtung der oben vertretenen These des durch Inhomogenitäten beschleunigten Schrumpfens eines Hydrogels. Zur Klärung dieses Widerspruchs muss der Ablauf der Polymerisation genauer betrachtet werden. Bei einer konventionellen radikalischen Polymerisation sind die einzelnen Wachstumsschritte so schnell, dass die entstehende Polymerkette keine Zeit zur Relaxation hat. Dadurch entstehen überwiegend intramolekulare Vernetzungen, die zu einer Knäuelbildung führen. Bei fortschreitender Polymerisation entstehen dadurch schon bei niedrigen Umsätzen Hydrogel-Nanopartikel, sog. Mikrogele. Im Gegensatz dazu läuft die RAFT-Polymerisation als kontrollierte Polymerisation deutlich langsamer ab, die einzelnen Polymerketten haben genügend Zeit zur Relaxation. Dadurch finden verstärkt intermolekulare Vernetzungen statt, die Mikrogelbildung dau-

ert deutlich länger. Wegen der längeren Polymerisationsdauer bis zur Mikrogelbildung können durch Kettenwachstumsreaktionen weitere Moleküle des vinylfunktionalisierten Quervernetzers und des Monomers an die Polymerkette polymerisiert werden, es bildet sich eine sehr stark vernetzte Struktur. In diesem stark verzweigten Netzwerk gibt es wegen der Vielzahl an inkorporierten Polymerketten eine sehr große Anzahl an freien Kettenenden. Gele mit einer großen Anzahl an freien Kettenenden weisen eine große molekulare Mobilität auf, weshalb die Diffusionsvorgänge in diesen Gelen schneller ablaufen. Somit kann der beobachtete schnellere Ablauf des Schrumpfens direkt durch die Anwesenheit der freien Kettenenden im Netzwerk erklärt werden. Wird die Menge an Vernetzer und Kettentransferreagenz für die RAFT-Polymerisation erhöht, steigt auch die Anzahl der freien Kettenenden, die Schrumpf-Geschwindigkeit nimmt weiter zu.

Sowohl das Quellen als auch das Schrumpfen eines Hydrogels sind Diffusionsvorgänge und somit innerhalb eines Netzwerks limitiert. Diese Limitierung hängt antiproportional vom Quadrat der Netzwerkgröße ab. Je kleiner das einzelne Netzwerk und je größer die Gesamtoberfläche, desto schneller finden die Diffusionsvorgänge statt. Eine weitere Methode zur Beschleunigung des Quellens und Schrumpfens eines Hydrogels ist das „Downsizing“, die Synthese der oben bereits erwähnten Mikro- oder Nanogele. Diese unterscheiden sich nur in der Größe der synthetisierten Gelpartikel.

Pelton beschrieb die erste Synthese eines PNIPAM-Mikrogels im Jahr 1988 [78]. Dabei handelte es sich um eine tensidfreie radikalische Emulsionspolymerisation bei ~ 60 °C in Wasser, als Vernetzer wurde MBA verwendet. Da die während der Polymerisation gebildeten Polymerketten bei der Polymerisationstemperatur hydrophob sind und deshalb eine Heterophase bilden, wird in manchen Veröffentlichungen auch von einer „Präzipitations-Polymerisation“ gesprochen. Die Partikelbildung verläuft dabei nach dem Prinzip der homogenen Keimbildung: Ein wasserlösliches Radikal des Initiators Kaliumperoxodisulfat (KPS) trifft auf ein wasserlösliches NIPAM-Monomer. Das so gebildete Oligoradikal wächst solange in Lösung, bis es eine kritische Kettenlänge erreicht. Bei dieser Kettenlänge kollabiert das Oligoradikal und wird zu einem kolloidalen Vorstufenpartikel. Dieser Vorstufenpartikel lagert sich dann entweder auf einen kolloidal vorliegenden, stabilisierten Polymerpartikel ab oder aggregiert solange mit anderen Vorstufen bis sie ebenfalls einen kolloidal stabilisierten Partikel bilden. Diese Wachstumsschritte sind in Abbildung 2.8 schematisch dargestellt.

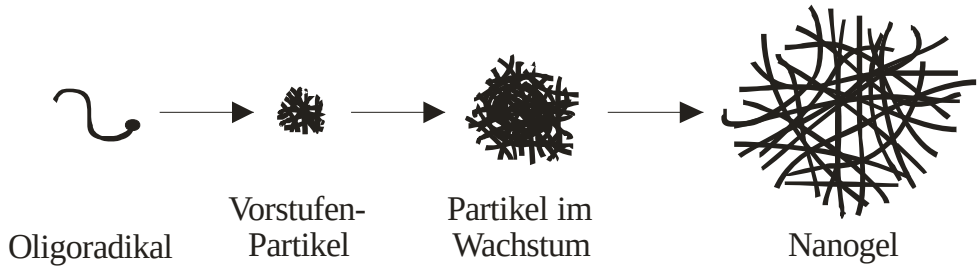


Abb. 2.8: Wachstumsschritte des NIPAM-Gels.

Bei Polymerisationstemperaturen von 50 – 75 °C, die deutlich oberhalb der LCST liegen, werden die wachsenden Partikel durch elektrostatische Abstoßung stabilisiert. Diese resultiert aus den Sulfatgruppen des Initiators und einem eventuell zugesetzten ionischen Tensid wie z.B. Natriumdodecylsulfat (SDS).

Zusätzlich zu den Untersuchungen der Polymerisation wurde von *Wu et al.* die Rolle des am häufigsten bei radikalischen Polymerisationen eingesetzten Vernetzers MBA untersucht [79]. In Abbildung 2.9 ist der Umsatz von MBA und NIPAM bei unterschiedlichen Temperaturen gegeneinander aufgetragen.

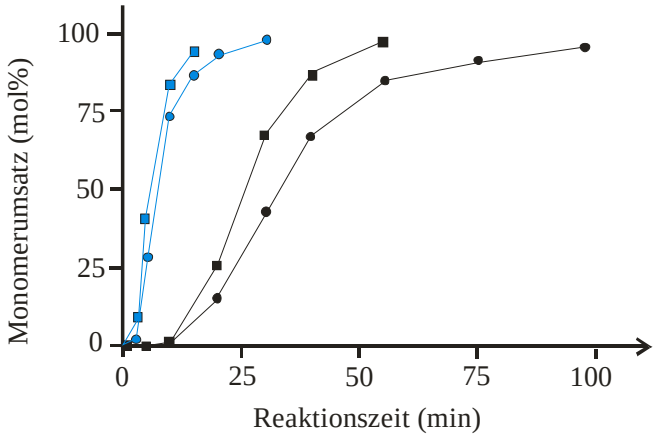


Abb. 2.9: Vergleich der Umsätze von NIPAM und MBA [79], die quadratischen Messpunkte stehen für gebildetes PMBA, die runden für gebildetes PNIPAM, Messpunkte in schwarz wurden bei T_{Poly} = 50 °C aufgenommen, Messwerte in blau bei T_{Poly} = 70 °C.

Aus dem Verlauf der Kurven wird klar, dass MBA während der Polymerisation schneller als NIPAM umgesetzt wird. Die beiden Monomere sind damit in dem entstandenen Partikel nicht gleichmäßig verteilt, es bildet sich ein heterogener Partikel mit einer Zone höherer Vernetzung aufgrund des höheren PMBA-Anteils. Da PMBA bei höheren Temperaturen eine höhere

Hydrophilie als PNIPAM besitzt ist es wahrscheinlich, dass zumindest ein Teil des Bereichs höherer Vernetzung an der Phasengrenze Partikel-Wasser liegt.

Qiao et al. synthetisierten PNIPAM-Nanogele mittels tensid-, vernetzer- und initiatorfreier Photopolymerisation [80]. Dafür nutzten sie die starke UV-Absorption von NIPAM bei einer Wellenlänge von 270 nm. Zur Polymerisation wurde eine neutrale wässrige Lösung von NIPAM bei 30 °C über 5 h mit einer Xe-Lampe bestrahlt. Mittels dynamischer Lichtstreuung wurde die Entwicklung der Partikelgrößen in Abhängigkeit der Bestrahlungsdauer analysiert. Dabei zeigte sich, dass bereits nach 0.5 h Partikel im Größenbereich von 100 – 150 nm vorlagen. Innerhalb von 3 h wuchsen diese Partikel bis auf 300 nm an. Somit wurden bereits in der ersten Photopolymerisationsphase Vorstufenpartikel gebildet, die dann im weiteren Verlauf durch intermolekulare Vernetzung zu Nanogelpartikeln aggregierten. Die Ausbeute der Photopolymerisation von 20% konnte durch Änderung des pH-Wertes auf bis zu 86% bei pH 2 gesteigert werden. Bei niedrigen pH-Werten änderten die in der Lösung vorhandenen NIPAM-Moleküle und -Oligomere ihre Anordnung, sie schlossen sich zu kleinen Mizellen zusammen. Im Inneren dieser Mizellen lagerten sich dabei die hydrophoben CH_2=CH-Gruppen der Monomere zusammen. Durch die UV-Strahlung erfolgte dann die Photopolymerisation der Mizellen. Somit veränderte sich die Art der Polymerisation von einer Emulsionspolymerisation von „freien“ Monomermolekülen zur Polymerisation von mizellar vorliegenden Monomermolekülen. Diese Änderung wurde auch bei der DLS-Analyse der erhaltenen Partikel ersichtlich. Während bei einem pH-Wert von 7 150 nm große Partikel erhalten wurden, waren es bei einem pH-Wert von 2 nur noch 45 nm.

Kim et al. beschrieben die Synthese von PNIPAM-Hydrogel-Nanopartikeln mittels ATRP [81]. Sie verwendeten bei T_{Poly} > 50 °C einen modifizierten Polyethylenglykolether als Makroinitiator und MBA als Vernetzer. Als Reaktionsmedium dienten sowohl Wasser als auch ein 1:1-Gemisch aus Wasser und THF. Die durch DLS-Messungen ermittelte Partikelgröße bei 25 °C in Wasser ergab für die Partikel aus der wässrigen Synthese 67.5 nm, während die Partikel aus dem Wasser/THF-Ansatz eine Partikelgröße von 500 nm hatten. Dieser Unterschied wurde höchstwahrscheinlich durch die wegen der THF-Zugabe veränderte Löslichkeit der Vorstufenpartikel während der Polymerisation verursacht. Die Vorstufenpartikel kollabierten wegen der besseren Löslichkeit im Medium erst später und konnten dadurch größere Partikel bilden. Somit kann durch die Zugabe eines geeigneten Lösungsmittels während der Synthese die Größe der Partikel ebenfalls beeinflusst werden. *Kratz et al.* veröffentlichten einen Bericht über die tensidfreie Emulsionscopolymerisation von NIPAM und Acrylsäure in Wasser bei 70 °C im Ultraschallbad [82]. Durch den Einbau von pH-sensitiven Monomeren wie Acrylsäure

zeigten die synthetisierten Hydrogele ein vom pH-Wert abhängiges Quell/Schrumpf-Verhalten. Zusätzlich wurde durch den Einbau von hydrophilen ionischen Monomeren der hydrophile Charakter des Polymers verstärkt und dadurch die LCST erhöht [83-84]. Abbildung 2.10 zeigt die thermosensitive Größenänderung der hydrodynamischen Radien r_H des Hydrogels mit 1.25 Gew% Acrylsäure bei zwei unterschiedlichen pH-Werten. Zur Orientierung ist die Lage der LCST eines normalen Hydrogels bei 32 °C durch die gestrichelte Linie angedeutet.

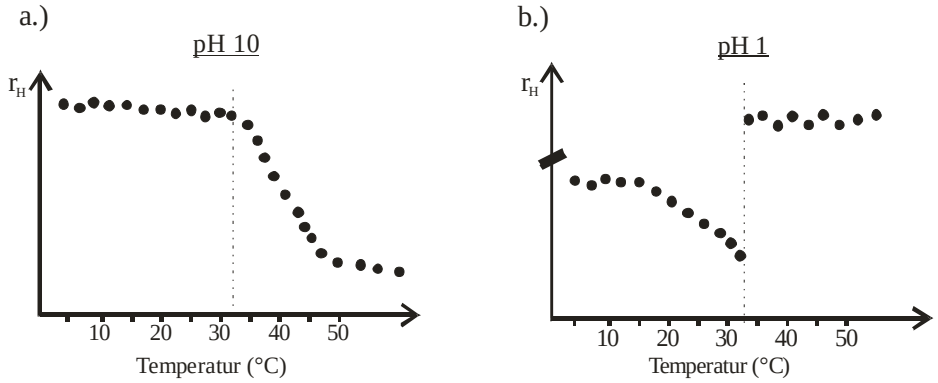


Abb. 2.10: Thermosensitive Größenänderung der PNIPAM-*co*-PAA-Partikel in Abhängigkeit des pH-Werts, a.) bei pH 10 und b.) bei pH 1 [82].

Die Messkurve in Abb. 2.10 a.) zeigt den für ein Hydrogel charakteristischen Verlauf, mit zunehmender Temperatur nimmt die Partikelgröße ab. Die LCST ist zu deutlich höheren Temperaturen verschoben, da bei hohen pH-Werten die hydrophilen freien Carboxylat-Gruppen dominieren. Bei pH = 1 (Abb. 2.10 b.)) dagegen wird zuerst eine Abnahme der Partikelgröße beobachtet. Erreicht die Temperatur ungefähr den Wert der LCST, tritt plötzlich eine extreme Zunahme auf. Diese wird durch Aggregation der einzelnen Partikel verursacht, die durch intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zwischen der Carboxylgruppe der Acrylsäure und der NIPAM-Amidgruppe ausgelöst werden. Die Bildung dieser Wechselwirkung funktioniert nur bei neutral vorliegenden Acrylsäure-Gruppen, die Größe der gebildeten Agglomerate ist deshalb vom Anteil der Acrylsäure im Netzwerk abhängig. *Hellweg et al.* berichteten über die erfolgreiche 1-Stufen-Synthese von PNIPAM-*co*-PS-Mikrogelen mittels KPS-initiierter Emulsionspolymerisation bei 70 °C in Wasser [85]. Die hydrodynamischen Radien r_H der so erhaltenen Partikel wurden mittels dynamischer Lichtstreuung bei 20 °C ermittelt, die Messwerte sind in Abhängigkeit ihres Styrolgehalts in Tabelle 2.1 dargestellt.

Tabelle 2.1: r_H von PNIPAM-co-PS-Mikrogelen in Abhängigkeit des Styrolgehalts [85].

Styrolgehalt (mol%)	r_H **(nm)**
0	295
10	265
25	196
33	92
50	79

Alle Hydrogele zeigten mit zunehmendem Gehalt an Styrol eine Abnahme sowohl der Teilchengröße als auch der Quellkapazität und eine Verschiebung der LCST hin zu niedrigeren Temperaturen. Mittels Kleinwinkelstreuung wurde die Struktur der einzelnen Partikel genauer untersucht. Durch die Deuterierung von Monomeren oder Medium kann die Streulängendichte für Kleinwinkelstreuungs-Messungen variiert werden. Dadurch kann die Verteilung der Monomere im Partikel untersucht werden. Die Mischung aus 10% D_2O und 90% H_2O hat den gleichen Wert wie PNIPAM. Wenn die Messung in diesem Medium durchgeführt wurde, so ist der PNIPAM-Anteil des Polymers „unsichtbar“ und die Verteilung des Polystyrol-Anteils kann ermittelt werden. Dabei zeigte sich, dass im Inneren der Partikel ein PS-Kern vorliegt, der von einer PNIPAM-Schale umgeben ist. Neben den bisher erwähnten, eher synthese- und analytisch-orientierten Veröffentlichungen, gibt es auch eine wachsende Anzahl von Publikationen, in denen praktische Anwendungen von Hydrogelen beschrieben werden. *Gan et al.* beschrieben die Verwendung von PNIPAM-Partikeln als Trägermatrix für das Kälberserum (Bovine Serum Albumin, BSA) [86]. Dazu synthetisierten sie Hydrogelpartikel mittels freier radikalischer Polymerisation bei 70 °C in Wasser. Die Adsorption von BSA auf diese Partikel wurde dann bei 25 °C und 42 °C mittels *Bradford*-Test quantitativ analysiert, die Ergebnisse sind in Abbildung 2.11 dargestellt.

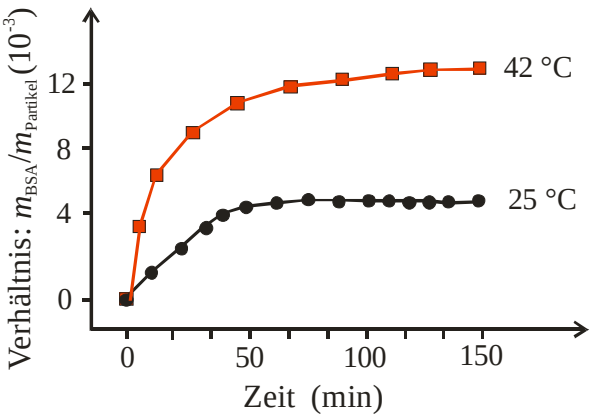


Abb. 2.11: Absorption von BSA auf PNIPAM-Partikeln [86].

Aus Abbildung 2.11 wird die Temperaturabhängigkeit der BSA-Adsorption deutlich. Während man bei 25 °C nach 80 min bei einem Masseverhältnis von BSA zu NIPAM-Partikeln von $5 \cdot 10^{-3}$ ein Plateau erreicht, steigt der Wert für die Messkurve bei 42 °C bis auf $11.6 \cdot 10^{-3}$ an. Das bedeutet, dass bei einer durch die Temperaturerhöhung verursachten Schrumpfung der Partikel auf 1/7 der ursprünglichen Größe die Adsorption von BSA um ca. 100% zunimmt. Somit sind geschrumpfte PNIPAM-Partikel hervorragend für die Adsorption von hydrophoben Proteinen geeignet. Zusätzlich wurde noch überprüft, ob durch die Beimengung von PEG-MA in das Hydrogel die Adsorption von BSA beeinflusst werden konnte. Die Analyse ergab, dass durch die Ausbildung einer hydrophilen PEG-Schicht auf den Partikeln die BSA-Adsorption bei 42 °C sehr effizient verhindert wurde. *Kikuchi et al.* untersuchten, ob PNIPAM-Partikel als mögliche stationäre Phase für die wässrige Chromatographie von biologischen Gemischen geeignet sind [87]. Aus PNIPAM könnten Membranen hergestellt werden, deren Porengröße sich durch Temperaturänderungen variieren lassen würde.

2.3 Heterophasensysteme mit Tensiden

Als Heterophase bezeichnet man Systeme, die aus mindestens zwei nicht miteinander mischbaren Komponenten bestehen. Es sind Gemenge aus Stoffen, die sich nicht oder kaum ineinander lösen oder chemisch miteinander reagieren. Die genaue Bezeichnung des jeweiligen Heterophasensystems hängt vom Aggregatszustand der verwendeten Komponenten ab. Bei einer Dispersion wird ein Stoff, die *disperse* oder *innere* Phase, möglichst fein in einem anderen Stoff, der *kontinuierlichen* oder *äußeren* Phase verteilt. Dispersionen lassen sich in Suspensionen, bei denen eine feste Phase dispergiert ist (wie z.B. TiO_2-Partikel in Sonnenmilch), und Emulsionen unterteilen, bei denen eine flüssige Phase dispergiert ist (z.B. Milch). In einer gasförmigen Phase verteilte Flüssigkeitströpfchen (z.B. Nebel) oder feste Teilchen (z.B. Rauch) werden als Aerosole bezeichnet. Bei einem Schaum liegen Gaströpfchen in einer Flüssigkeitsphase vor.

Um die Grenzflächenspannung zwischen zwei solchen Phasen zu vermindern, wird dem System meistens ein grenzflächenaktives Reagenz, ein Tensid, beigemischt. Die Tenside bilden in Wasser und anderen Lösungsmitteln oberhalb einer, als kritisch bezeichneten Konzentration, Mizellen. Die am häufigsten vorkommende räumliche Anordnung einer Mizelle ist eine kugelförmige. Dabei ordnen sich die einzelnen Tensidmoleküle so an, dass ihre hydrophoben Molekülteile in die Mitte der kugelförmigen Mizelle zeigen. Im hydrophoben Inneren dieser Kugel-Mizellen können dann wasserunlösliche Monomere eingelagert werden. Zusätzlich können aber noch weitere unterschiedliche geometrische Formen dieser Aggregate ausgebildet werden. Neben den bereits erwähnten Kugeln gibt es z.B. auch noch Mizellen in Form von Stäbchen, Plättchen und Schichten.

Tenside lassen sich in zwei Kategorien unterteilen. Auf der einen Seite gibt es die nichtionischen Tenside, die in vielen Fällen Block-Copolymere sind. Diese bestehen z.B. aus einem hydrophoben Alkylblock und einer hydrophilen Ethylenoxideinheit. Die Stabilisierung der Emulsion erfolgt beim Einsatz eines nichtionischen Tensids sterisch. Da die Polymerketten auf der Partikeloberfläche sich nicht gegenseitig durchdringen, können sich die einzelnen Partikel untereinander nicht soweit annähern, dass es zu einer Koaleszenz kommen könnte. Ein Beispiel für ein nichtionisches Tensid ist das aus einem Poly(ethylen-*co*-butylen)block und einem Poly(ethylenoxid)block bestehende P(E/B-*b*-EO). Der 1954 von *Griffin* eingeführte „hydophobic-lipophobic-balance“-Wert (HLB-Wert) gibt das Verhältnis von hydrophobem zu hydrophilem Teil eines nichtionischen Tensids an [88].

Die zweite Kategorie bilden die ionische Tenside. Diese bestehen ebenfalls aus einer hydrophoben Kohlenstoffkette, die eine ionische hydrophile Kopfgruppe trägt. Aufgrund der beschriebenen Anordnung der einzelnen Tensidmoleküle in der wässrigen Phase ragen die ionischen Kopfgruppen in die kontinuierliche wässrige Phase. Dadurch kommt es bei der Annäherung von zwei mit ionischem Tensid bedeckten Tröpfchen zu einer *Coulomb*-Abstoßung, verursacht durch die gleiche Ladung der Tensid-Kopfgruppen, wodurch eine Stabilisierung des Systems bewirkt wird. Diese elektrostatische Stabilisierung wird in der DLVO-Theorie von *Derjaguin*, *Landau*, *Vervey* und *Overbeek* [89-91] beschrieben. Die am häufigsten eingesetzten ionischen Tenside sind das kationische Hexadecyltrimethylammoniumchlorid (CTMA-Cl) und das anionische Natriumdodecylsulfat (SDS).

2.3.1 Gliederung der einzelnen Heterophasensysteme

Bei der konventionellen Emulsion wird die innere Phase durch Rühren in der kontinuierlichen Phase dispergiert. Um die Stabilität dieser Emulsion zu erhöhen, wird ein Tensid zugesetzt. Die Größe der erzeugten Tröpfchen ist nicht einheitlich und kann zwischen 100 nm und mehreren µm betragen. Die Tensidkonzentration einer Emulsion ist oft so hoch, dass in der kontinuierlichen Phase noch Tensidmizellen vorkommen können. Diese Emulsionen sind generell nicht stabil und zeigen oft innerhalb kurzer Zeit eine Phasentrennung. Bei den erstmals von *Schulmann et al.* beschriebenen Mikroemulsionen [92] ist die Tensidkonzentration deutlich höher, sie liegt weit über der kritischen Mizellenkonzentration (engl. „critical micelle concentration“, cmc). Durch diese große Menge an zugesetztem Tensid und einem häufig verwendeten Cotensid erreicht die Grenzflächenspannung zwischen den beiden Phasen ein Minimum von beinahe Null mN/m. Diese Cotenside sind üblicherweise Alkohole mittlerer Kettenlänge, die selbst keine Mizellen bilden, sondern oberflächenaktive Substanzen sind. Ein Mikroemulsionspolymerisationsansatz besteht, bezogen auf die Gesamtmasse, nur aus ~ 2.5 Gew% Monomer und bis zu 15 Gew% Tensiden [93]. Mikroemulsionen bilden sich spontan und sind thermodynamisch stabil, die Tröpfchengröße beträgt zwischen 1 und 100 nm. Die verwendete Menge an Tensid in einer Miniemulsion beträgt je nach verwendetem Monomer zwischen 0.1 und 5 Gew% (bezogen auf die Gesamtmasse) und liegt damit weit unter der für die Stabilisierung einer Mikroemulsion benötigten Menge. Die primär dispergierten Tröpfchen einer Emulsion werden durch einen zusätzlichen Energieeintrag zerkleinert und homogenisiert. Die Stabilität der Tröpfchen wird des Weiteren durch die Zugabe eines osmotischen Reagenzes zur dispergierten Phase bewirkt. Dadurch werden Tröpfchengrößen im Bereich von 50 bis 750 nm, eine hohe Monodispersität und eine hohe Stabilität der Tröpfchen erreicht.

2.3.2 Emulsionen und Emulsionspolymerisationen

Wird ein hydrophobes Monomer in Wasser mittels Tensidzugabe emulgiert, kann dieses Monomer durch die Zugabe eines Initiators in Heterophase polymerisiert werden. Abbildung 2.12 zeigt schematisch die verschiedenen, während einer Emulsionspolymerisation vorkommenden, Mizellen und entstehenden Latices [94].

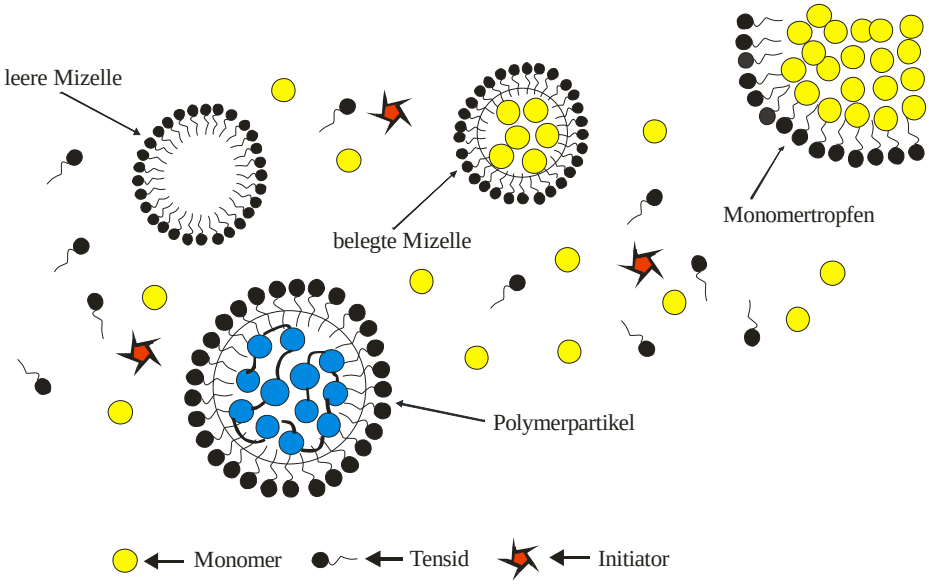


Abbildung 2.12: Schema der Emulsionspolymerisation.

In Abb. 2.12 sind schematisch die verschiedenen auftretenden Spezies während einer Emulsionspolymerisation abgebildet. Neben leeren Mizellen liegen auch mit Monomermolekülen gefüllte Mizellen vor. Der Großteil der Monomermoleküle liegt in deutlich größeren Tropfen mit mindestens 1 µm Durchmesser vor. Zur Initiierung der Polymerisation wird ein wasserlöslicher Initiator zugegeben. Dieser zerfällt und bildet mit den zu einem geringen Prozentsatz ebenfalls in Wasser löslichen Monomeren Oligoradikale. Diese hydrophoben Oligoradikale wandern dann in die Mizellen, in denen sie stabilisiert werden. Bei einer Emulsionspolymerisation ist die Anzahl der Mizellen (ca. 10^{18} mL^{-1}) sehr viel größer als die Anzahl der Monomertröpfchen (nur ca. 10^{10} mL^{-1}). Wegen der dadurch deutlich größeren Gesamtoberfläche der Mizellen gegenüber den Monomertröpfchen findet die Polymerisation nur in den Mizellen statt. Der Monomergehalt in den einzelnen Mizellen ist aber begrenzt und die Polymerisation würde deshalb bald stocken. Durch die kontinuierliche Diffusion von Monomeren aus den großen Tropfen in die aktiven Mizellen werden genügend Monomere nachgeliefert [95].

Die Geschwindigkeitsgesetze der Emulsionspolymerisation werden durch die von *Harkins* [96] und *Smith-Ewart* [97] aufgestellten Theorien beschrieben. Diese Theorien wurden von *Fitch* [98] durch den Sonderfall der emulgatorfreien Emulsionspolymerisation erweitert. Der Verlauf der

Polymerisationsgeschwindigkeit einer Emulsionspolymerisation wird gemäß *Harkins* in die vier Abschnitte I, II, III und IV unterteilt. Diese werden im Folgenden erläutert und im Anschluss in Abbildung 2.13 schematisch dargestellt.

Abschnitt I bezeichnet man als Teilchenbildungsintervall oder Teilchennukleationsintervall. In der wässrigen Phase und vor allem in den Monomermizellen wachsen Makroradikale heran. Dadurch verringert sich die Zahl der freien Mizellen, noch freies Tensid wird benötigt, um die wachsenden Polymertröpfchen zu stabilisieren, die Konzentration an Tensid sinkt unter die cmc und verursacht einen Anstieg der Oberflächenspannung. Am Ende von Intervall I sind keine freien Mizellen mehr vorhanden, das Tensid stabilisiert die monomergefüllten Mizellen. Die Zahl an aktiven Radikalen pro Mizelle erreicht im Idealfall den Wert 0.5. Dieser Wert ergibt sich aus der Überlegung, dass sich in einer Mizelle während der Polymerisation genau eine aktive Polymerkette befindet. Diese kann nur solange weiterwachsen, bis ein zweites Radikal in die Mizelle eindringt und die beiden Radikale durch Rekombination verschwinden. Somit ist über die gesamte Reaktionsdauer entweder ein oder kein aktives Radikal pro Mizelle vorhanden, durchschnittlich befinden sich in jeder Mizelle also genau 0.5 Radikale. Durch die erneute Aufnahme eines Radikals in die Mizelle kann dann wieder eine neue Polymerkette gestartet werden. Da die Anzahl der wachsenden Polymerketten stark steigt, nimmt während dieses Abschnitts die Reaktionsgeschwindigkeit stark zu.

Abschnitt II ist das Wachstumsintervall. Für das Wachstum diffundiert Monomer aus den Monomertropfen in die aktiven Mizellen, dadurch bleibt die Konzentration an Monomer in den aktiven Zentren konstant: Durch Diffusion wird genauso viel Monomer nachgeliefert, wie durch die Polymerisation verbraucht wird. Es werden keine neuen Reaktionszentren mehr gebildet, es liegt eine Kinetik 0. Ordnung vor. Die Gesamtanzahl an Teilchen nimmt in den Intervallen II und III nicht mehr zu, allerdings vergrößert sich die Gesamtoberfläche der Teilchen, da sie während der Polymerisation wachsen. Kleinere Teilchen wachsen dabei aufgrund des größeren Verhältnisses von Oberfläche zu Volumen schneller als größere, wodurch die Größenverteilung enger wird.

Im III. Abschnitt, der Abklingphase, ist kein Monomer mehr in den Monomer-Reservoirtropfen vorhanden. Die Monomerkonzentration in den Latexteilchen sinkt und die Polymerisationsgeschwindigkeit nimmt ab.

Bei vielen Emulsionspolymerisationen tritt während der Abklingphase noch ein weiteres Phänomen auf, wodurch das IV. Intervall gekennzeichnet ist. In Abbildung 2.13 zeigt die rot gestrichelte Linie den sogenannten Gelpeak. Die kurzzeitige, erneute Zunahme der Polymerisationsgeschwindigkeit wird durch eine, aufgrund der wachsenden Ketten, stark zunehmende Viskosität verursacht. Dadurch wird die Diffusion der Makroradikale zueinander gehemmt, es finden weniger Terminierungsschritte statt und die Zahl der aktiven Radikalketten pro Partikel steigt auf einen Wert > 0.5. Dadurch steigt die Polymerisationsgeschwindigkeit kurzzeitig an, bis sie durch den Verbrauch des restlichen Monomers zum Erliegen kommt. Man bezeichnet diesen, von der Tröpfchengröße abhängigen Effekt auch als *Norrish-Trommsdorff*-Effekt [99-100].

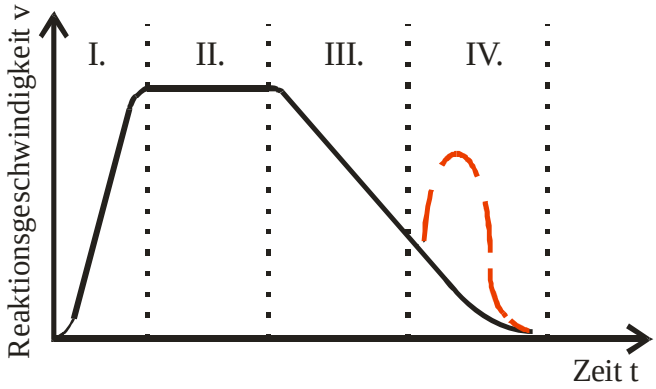


Abbildung 2.13: Verlauf der Polymerisationsgeschwindigkeit nach *Harkins* [96].

2.3.3 Miniemulsionen und Miniemulsionspolymerisationen

Die grundlegenden Forschungen zum Prinzip der Miniemulsionspolymerisation wurden 1973 von *El-Aasser* und *Ugelstad* erwähnt [101] wobei *Ugelstad* bereits seit 1971 verschiedene, fettalkoholstabilisierte Polyvinylchlorid-Emulsionssysteme erforschte [102]. Der große Unterschied der Miniemulsions- gegenüber der Emulsionspolymerisation ist die Tatsache, dass die späteren Polymerkolloide nicht durch Monomer-Diffusion, wie unter 2.3.1 beschrieben, entstehen, sondern aus schon während der Präparation des Reaktionsansatzes sehr fein verteilten Monomertröpfchen erzeugt werden. Dabei versucht man, die größtmögliche Tröpfchenoberfläche bzw. die kleinstmögliche Tröpfchengröße zu erhalten. Die Homogenisierung des Systems und damit einhergehend die Verkleinerung der Tröpfchen gegenüber der Emulsion geschieht durch den Einsatz von sehr hohen Scherkräften, wie sie z.B. durch den Einsatz von Ultraschall erreicht werden. Durch den Ultraschalleinsatz bilden sich Tröpfchen mit der vom Tensid maximal zu stabilisierenden Grenzfläche, gleichzeitig nimmt die Monodispersität der Tröpfchen zu. Die dazu verwendeten Ultraschallstäbe generieren Schwingungen mit Frequenzen von über 20 kHz. Durch diese Schwingungen erzeugen sie Kavitationen in der Probe.

Kavitationen entstehen, wenn eine Schwingung in einem flüssigen System einen partiellen Unterdruck erzeugt. Die dabei wirkenden, extremen Kräfte sind stärker als die Kohäsionskräfte der Flüssigkeit, es entstehen kleine Hohlräume. Diese Hohlräume kollabieren sofort wieder, was dazu führt, dass sich partiell sehr hohe Drücke und Temperaturen entwickeln, welche die Homogenisierung des Systems bewirken [103-104]. Die so erzeugten Tröpfchen werden über zwei voneinander unabhängige Mechanismen stabilisiert: Durch das zugesetzte Tensid erfolgt eine sterische, bei der Verwendung eines ionischen Tensids noch zusätzlich eine elektrostatische Stabilisierung. Ferner wird bei einer direkten Miniemulsion auch noch ein ultrahydrophobes, osmotisches Reagenz zugesetzt. Dieses Reagenz verhindert die *Ostwald*-Reifung [105], bei der die großen Tröpfchen auf Kosten der kleinen immer größer werden [106-107]. Das Reagenz baut in den Tröpfchen einen osmotischen Druck [108] auf, der dem mit wachsenden Tröpfchendurchmesser immer geringer werdenden *Laplace*-Druck [109] entgegenwirkt. Die so erzeugten Tröpfchen werden als „kritisch stabilisiert“ bezeichnet [110-111]. Die bei der Emulsionspolymerisation beschriebenen Diffusionsvorgänge von Monomerteilchen werden fast vollständig verhindert, es findet kein effektiver Materialtransport zwischen den Tröpfchen statt. Der in Abbildung 2.13 beschriebene Abschnitt II, das Wachstumsintervall, existiert bei einer Miniemulsionspolymerisation nicht. Abbildung 2.14 zeigt schematisch dieses Prinzip der Diffusionsunterdrückung.

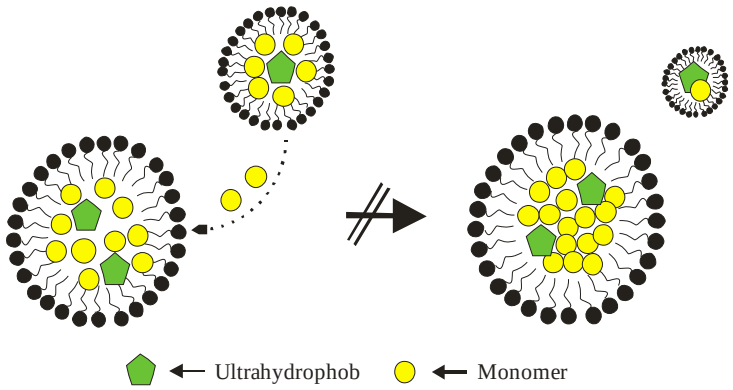


Abb. 2.14: Diffusionsunterdrückung durch das osmotische Reagenz.

In Abb. 2.14 sieht man die möglichen Folgen einer Monomer-Diffusion. Würde diese wie durch den gepunkteten Pfeil dargestellt stattfinden und Monomermoleküle aus dem kleineren in das größeren Tröpfchen diffundieren, würde die Konzentration der ultrahydrophoben Komponente im kleinen Tröpfchen stark erhöht. Dadurch würde auch der osmotische Druck stark ansteigen, was zu einem thermodynamisch deutlich ungünstigeren Zustand führen

würde. Durch die Unterdrückung der Diffusion von Monomerteilchen durch die kontinuierliche Phase kann jedes einzelne Tröpfchen als eigenständiges System betrachtet werden. Jedes Tröpfchen ist ein stabiler Nanoreaktor, dessen Tröpfchengrößen je nach Art und Herstellung der Miniemulsionen im Bereich von 50-750 nm liegt [111]. Die bei der Polymerisation entstehenden Polymerteilchen haben die gleiche Größe wie die ursprünglichen Monomertröpfchen und weisen eine sehr enge Größenverteilung auf. Die einzelnen Schritte zur Bildung der Miniemulsion und der anschließenden Polymerisation werden in Abbildung 2.15 erläutert.

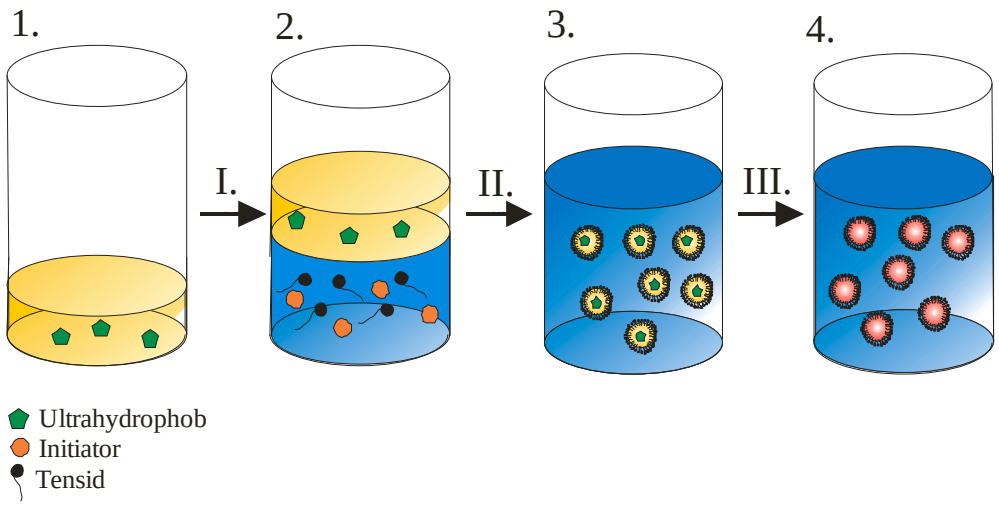


Abb. 2.15: Schematischer Ablauf einer Miniemulsionspolymerisation.

System	1.)	Disperse Phase mit Monomer und Ultrahydrophob;
Präparation	I.)	Zugabe der Wasser/Tensid-Mischung mit Initiator als kontinuierliche Phase;
System	2.)	2-Phasen-System mit org. und wässriger Phase, Bildung einer Makroemulsion durch starkes Rühren;
Präparation	II.)	Homogenisierung mittels Ultraschallstab;
System	3.)	Miniemulsion mit „kritisch stabilisierten“ Monomertröpfchen;
Präparation	III.)	Polymerisation;
System	4.)	Polymerlatex.

2.3.4 Verschiedene Anwendungen der Miniemulsionspolymerisation

In den Monomertröpfchen können verschiedene Polymerisationen durchgeführt werden. Die gebräuchlichste Art der Polymerisation ist die radikalischen Polymerisation. Mittels radikalischer Polymerisation kann eine Vielzahl an Monomeren (wie z.B. Styrol, Acrylate, Methacrylate) polymerisiert werden. Dabei erfolgt die Initiierung mittels unterschiedlicher Radikalinitiatoren wie z.B. KPS oder AIBN. Auch die Copolymerisation von Gemischen verschiedener hydrophober Monomere ist damit möglich [112-114]. Neben den vielfältigen Anwendungen der radikalischen Polymerisation gibt es noch andere Möglichkeiten der Polymerisation. Durch eine mittels eines Nucleophils initiierte anionische Polymerisation können so z.B. Poly(n-butylcyanacrylat)-Nanopartikel hergestellt werden [115]. Auch die kationische Polymerisation in Miniemulsion ist möglich. *Soula et al.* beschrieben die kationische Copolymerisation von Ethylen und verschiedenen Olefinen in Gegenwart eines katalytischen Nickel(II)komplexes [116]. *Wehrmann et al.* führten die kationische Copolymerisation von Ethylen mit 1-Buten und Norbornen in Miniemulsion ebenfalls mit einem katalytischen Nickel(II)komplex durch [117]. Neben den verschiedensten Kettenwachstumsreaktionen können auch Stufenwachstumsreaktionen in Miniemulsion durchgeführt werden. So führt die Polyadditionspolymerisation von Polyolen und Polyiso-cyanaten zur Bildung von Polyurethanen [118]. Aber auch neuartige Anwendungskonzepte werden erprobt wie die enzymatische Polymerisation von Polyestern mittels einer Lipase-katalysierten Synthese [119-121] oder die Polymerasekettenreaktion zur Bildung von DNA-Strängen [122].

Der Miniemulsionspolymerisationsansatz kann aber nicht nur zur Synthese von Polymerpartikeln verwendet werden, zusätzlich können auch Polymerpartikel, die hydrophobe Materialien enthalten, oder Polymerkapseln synthetisiert werde. So können Partikel, deren Zellaufnahme untersucht werden soll, durch den Zusatz eines hydrophoben Fluoreszenzfarbstoffes zur Monomerphase leicht detektierbar gemacht werden [123]. Durch die Zugabe von verschiedenen hydrophoben Übergangsmetall(I-III)komplexen werden diese in die entstehenden Nanopartikel eingebettet [124]. Werden zu Monomeren mit einer Estergruppe (wie z.B. Alkylacrylate) stattdessen neutrale Lanthanoid-Metallkomplexe zugegeben, bilden sich schichtförmige, hochorganisierte Nanopartikel [125]. Hydrophile Substanzen wie Magnetit müssen vor der Zugabe zur Monomerphase hydrophobisiert werden [126].

Neben hydrophoben oder hydrophobisierten Feststoffen können auch Flüssigkeitströpfchen mittels verschiedener Techniken verkapselt werden. Die Verkapselung von hydrophoben Flüssigkeiten geschieht durch die Beimischung der Flüssigkeit zum Monomer. Während der Polymerisation erfolgt die Phasentrennung von Flüssigkeit und entstehendem Polymer. Es

entsteht eine Polymerhülle, welche die Flüssigkeit umschließt [127]. Mit dieser Methode lassen sich zum Beispiel hydrophobe Duftstoffe verkapseln [128]. Hydrophile Flüssigkeiten lassen sich durch Grenzflächenpolymerisationen in inversen Miniemulsionsreaktionen verkapseln. Die Synthese der Polymerhülle erfolgt dabei durch unterschiedliche Mechanismen, die auf die jeweilige Zusammensetzung des Ansatzes abgestimmt werden. Eine Möglichkeit dabei ist die radikalische [129-130] oder anionische Polymerisation [131-132], ansonsten kann auch eine Synthese mittels Polyaddition oder Polykondensation [133-136] erfolgen. Alternativ kann die Polymerhülle auch mittels Nanofällung erzeugt werden [137]. Dabei wird ein in der kontinuierlichen, organischen Phase gelöstes Polymer durch die Zugabe eines Nicht-Lösemittels ausgefällt. Das dadurch unlösliche Polymer lagert sich an der Grenzfläche zur dispersen Phase ab und bildet die Polymerkapsel. Das ebenfalls in der wässrigen Phase vorliegende hydrophile Reagenz wird dadurch im Inneren der Polymerhülle verkapselt.

2.4 Kondensationsreaktionen

2.4.1 Überblick über verschiedene Kondensationsreaktionen

Der Begriff Kondensationsreaktion beschreibt eine Substitutionsreaktion, d.h. eine Reaktion, bei der zwei Moleküle unter der Abspaltung eines Moleküls miteinander reagieren. Der Begriff „Kondensation“ stammt aus dem Lateinischen und bedeutet „verdichten“ oder „zusammenpressen“. Eine der bekanntesten Reaktionen dieses Typs ist die Reaktion zweier Aminosäuren zur Bildung eines Dipeptids. Abbildung 2.16 zeigt die Reaktion von Glycin und Alanin zur Bildung des Dipeptids unter der Abspaltung von Wasser.

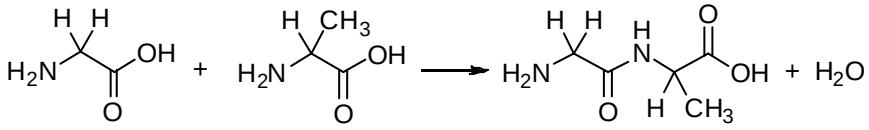


Abb. 2.16: Bildung des Dipeptids Gly-Ala aus den Aminosäuren Glycin und Alanin.

Bei dieser Reaktion handelt es sich um eine intermolekulare Kondensationsreaktion zwischen zwei Molekülen. Ein weiteres Beispiel für eine ebenfalls sehr bekannte Kondensationsreaktion ist die Veresterung einer Carbonsäure mit einem Alkohol unter der Abspaltung von Wasser.

Eine weitere Variante der Kondensationsreaktion ist die *Schotten-Baumann*-Kondensation [138-139], die in der makromolekularen Chemie vor allem zur Herstellung von (Poly)amiden und -estern genutzt wird. Dabei reagiert im basischen Milieu ein Carbonsäurechlorid mit einem Amin oder einem Alkohol. Dadurch entsteht je nach Reaktant eine Amid- oder Esterbindung. In Abbildung 2.17 ist die *Schotten-Baumann*-Reaktion am Beispiel von Benzylamin und Acetylchlorid dargestellt.

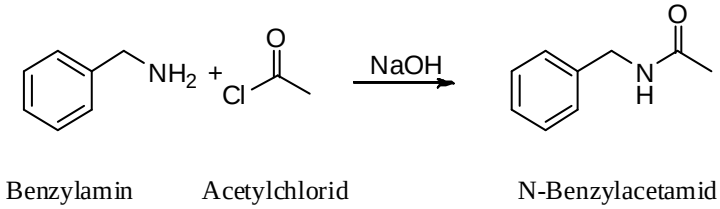


Abb. 2.17: Beispiel für eine *Schotten-Baumann*-Kondensation zur Bildung eines Amids.

2.4.2 Polykondensationsreaktionen

Generell wird zwischen Kettenwachstums- und Stufenwachstums-Polymerisation unterschieden. Diese Unterscheidung wurde 1953 von *Flory* eingeführt [140]. Bei der zu den Stufenwachstums-Polymerisationen gehörenden Polykondensation entstehen Oligomere als Zwischenverbindungen, die dann mit noch vorliegendem Monomer oder anderen Oligomeren unter Kettenverlängerung reagieren. So entsteht allmählich eine immer länger werdende Polymerkette. Auch wenn die Abwesenheit eines Initiators einer der Hauptunterschiede zur Kettenwachstums-Polymerisation ist, polymerisieren nur wenige Polykondensationsreaktionen spontan durch Selbstkatalyse. Bei den meisten Reaktionen wird vorher ein Katalysator, wie z.B. p-Toluolsulfonsäure bei Veresterungen zugesetzt. In Tabelle 2.2 sind die Unterschiede zwischen einer Ketten- und einer Stufenwachstum-Polymerisation übersichtlich dargestellt.

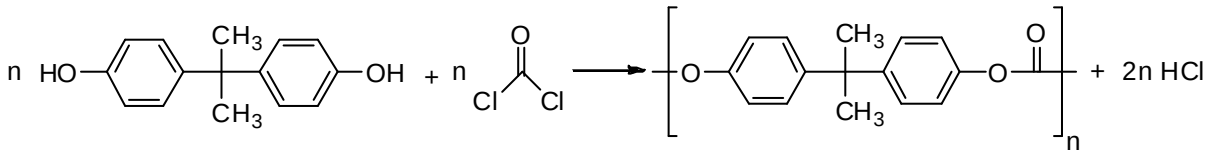
Tabelle 2.2: Vergleich zwischen Stufen- und Kettenwachstums-Polymerisationen.

Stufenwachstums-Polymerisation	**Kettenwachstums-Polymerisation**
• Wachstum an jeder funktionellen Gruppe möglich	• Kettenwachstum durch Anlagerung von Monomeren nur am aktiven Ende der Kette
• Monomergehalt nimmt zu Beginn stark ab	• Kleiner Anteil an Monomer verbleibt auch bei langer Reaktionsdauer
• Molare Masse des Polymers wächst bei niedrigen Umsätzen nur sehr gering. Fast vollständiger Umsatz ist notwendig, um große Kettenlängen zu erhalten	• Molare Masse des Polymers wächst schon nach kurzer Reaktionszeit sehr schnell und bleibt während der Polymerisation oft konstant
• Kettenenden bleiben reaktiv	• Kettenenden nach Terminierung inaktiv

Die mittels Polykondensation erzeugten Polymere werden auf Grund ihrer besonderen Eigenschaften in den verschiedensten Anwendungen gebraucht, so z.B. sehr temperaturbeständige und schlagzähe Polyimide und -amide als Hochtemperaturkunststoffe, transparente Polycarbonate für vielfältigste optische Produkte oder Phenolharze wie Bakelit, das in der Elektrotechnik verwendet wird [141].

Da die für Polykondensationsreaktionen verwendeten Monomere über mindestens zwei funktionelle Gruppen verfügen müssen, lassen sich die Monomere grob in zwei Gruppen einteilen:

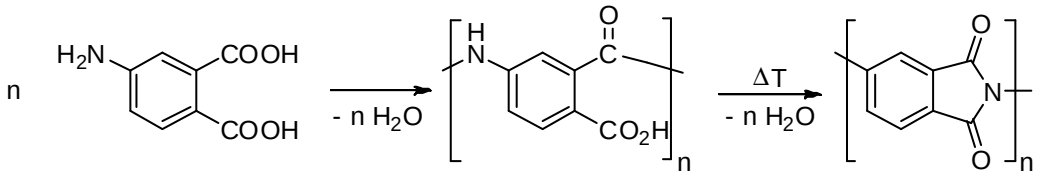
1. Monomere mit **zwei gleichen funktionellen Gruppen** (AA + BB-Monomer), wie in Abbildung 2.18 am Beispiel der Bildung eines Polycarbonates aus Bisphenol A und Phosgen gezeigt.



Bisphenol A Phosgen Polycarbonat

Abb. 2.18: Synthese eines Polycarbonats aus Bisphenol A und Phosgen.

2. Monomere mit **zwei unterschiedlichen funktionellen Gruppen (AB-Monomer),** wie in Abbildung 2.19 am Beispiel der Polyimid-Synthese mittels 4-Aminophthalsäure gezeigt.



4-Aminophthalsäure Polyamidsäure Polyimid

Abb. 2.19: Synthese eines Polyimids aus 4-Aminophthalsäure.

Während Polykondensationsreaktionen mit organischen Monomeren in der makromolekularen Chemie eine wichtige Rolle spielen, gibt es auch eine Vielzahl an Polykondensationsprodukten in der anorganischen Chemie [142]. Die bekanntesten Beispiele sind sicherlich die Polykondensationsprodukte der Kieselsäure, Polysiloxane, die später im Theorieteil dieser Arbeit noch erklärt werden.

2.4.3 Kinetik der Polykondensationen

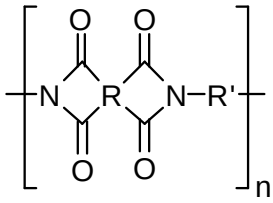
Bei einer Polykondensation reagiert bei jedem Stufenwachstumsschritt eine funktionelle Gruppe A mit einer funktionellen Gruppe B. Um dabei hohe Polymerisationsgrade zu erhalten, ist es deshalb sehr wichtig, dass die einzelnen Monomere mit den funktionellen Gruppen äquimolar zueinander eingesetzt werden. Den Zusammenhang zwischen dem Polymerisationsgrad P_n, dem Monomerverhältnis r mit $r = \frac{[M_A]}{[M_B]}$ und dem Umsatz q zeigt die *Carothers*-Gleichung:

$$P_n = \frac{1+r}{1+r-2rq} \qquad \text{(Gl. 9)}$$

Aus der Gleichung wird ersichtlich, dass erst bei hohen Umsätzen und einem äquimolaren Monomerverhältnis der funktionellen Gruppen der Polymerisationsgrad stark ansteigt. Ist das Monomerverhältnis zu uneinheitlich, sinkt P_n sehr stark ab [143].

2.5 Polyimide als Produkt einer Kondensationsreaktion

Als Polyimid wird eine spezielle Klasse von hochtemperaturbeständigen Polymeren bezeichnet. Die charakteristische Gruppe dieser Polymere ist die Imid-Gruppe R–CO-NR'-CO-R, diese ist in Abbildung 2.20 im Polymer dargestellt.



R = cycloaliphatisch, aromatisch
R' = aliphatisch, aromatisch

Abb. 2.20: Schematische Polyimidstruktur.

Polyimide wurden erstmals im Jahr 1908 von *Bogert* und *Renshaw* erwähnt [144]. Bei Versuchen mit 4-Aminophthalsäureanhydrid bemerkten sie beim starken Erhitzen die Bildung eines „polymolecularen Imides" unter der Abspaltung von Wasser. Im Jahr 1958 berichtet Brandt, wiederum bei Versuchen mit 4-Aminophthalsäureanhydrid, von einer ähnlichen Beobachtung [145]. Bei seinen Versuchen entstanden Oligomere aus ca. 8 – 10 Einheiten. In den späten 50er Jahren rückten Polyimide schließlich stärker in den Fokus der Materialforscher. Wegen ihrer herausragenden Charakteristika wie Hochtemperaturbeständigkeit, ihren ausgezeichneten mechanischen Eigenschaften (bzgl. Wärmedehnungskoeffizient, spezifische Wärmekapazität, Zugfestigkeit usw.) und ihrer Chemikalienbeständigkeit werden sie vor allem in der chemischen Industrie, in der Luftfahrttechnik und für Bauteile in der Mikroelektronik eingesetzt. Aber auch als Beschichtungen für Haushaltsartikel und medizinische Hilfsmittel werden sie verwendet.

Nachdem die ersten Synthesen noch analog zur bereits bekannten Nylon-Synthese von den jeweiligen Monomersalzen ausgingen [146-148], verläuft die später entwickelte, „klassische" Synthese von Polyimiden über einen 2-Stufen-Mechanismus [149-155]. Die verwendeten Monomere sind dabei entweder ein Dianhydrid oder eine Tetracarbonsäure als AA-Monomer und ein Diamin als BB-Monomer. Im ersten Schritt bildet sich durch den nukleophilen Angriff einer Aminogruppe des Diamins an einer Carbonylgruppe eine Polyamidsäure. Dieser Reaktionsschritt wird bei ca. 25 °C in polaren, aprotischen Lösungsmitteln wie DMF, DMAc, NMP oder Dimethylsulfoxid (DMSO) durchgeführt. Im zweiten Schritt findet dann der thermisch induzierte eigentliche Ringschluss statt. Dabei reagiert die im ersten Schritt gebildete

Amidgruppe mit der α-ständigen Carboxylgruppe unter Abspaltung eines weiteren Moleküls H_2O. Es bildet sich die cyclische Imidgruppe. In Abbildung 2.21 sind die beiden Syntheseschritte aufgezeigt. Zur besseren Übersicht des Schemas wird nur der Angriff einer Aminogruppe auf zwei Carbonsäuregruppen der Pyromellitsäure gezeigt.

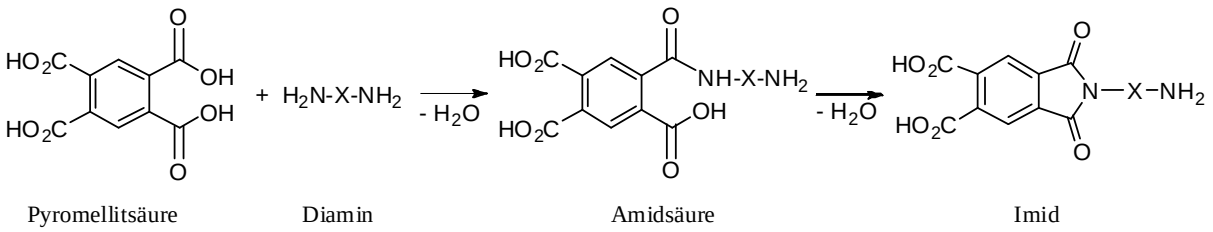


Abb. 2.21: Schematische Bildung einer cyclischen Imidbindung am Beispiel der Reaktion eines Diamins mit Pyromellitsäure.

Der Ringschluss zum Imid im zweiten Schritt der Reaktion kann entweder thermisch oder chemisch induziert werden. Bei der chemischen Imidisierung wird der Polyamidsäure ein Dehydrierungs-Reagenz wie z.B. Acetylchlorid, Essigsäureanhydrid oder das am besten untersuchte System Pyridin/Essigsäureanhydrid zugesetzt [156-159]. Bei einer Zugabe von 4 mol je Wiederholungseinheit-AA-BB- und einer Temperatur von 100 °C dauert die vollständige Imidisierung 2 h. In Abbildung 2.22 ist die mittels Essigsäureanhydrid/Pyridin ($(CH_3CO)_2O/C_5H_5N$) induzierte chemische Imidisierung schematisch skizziert.

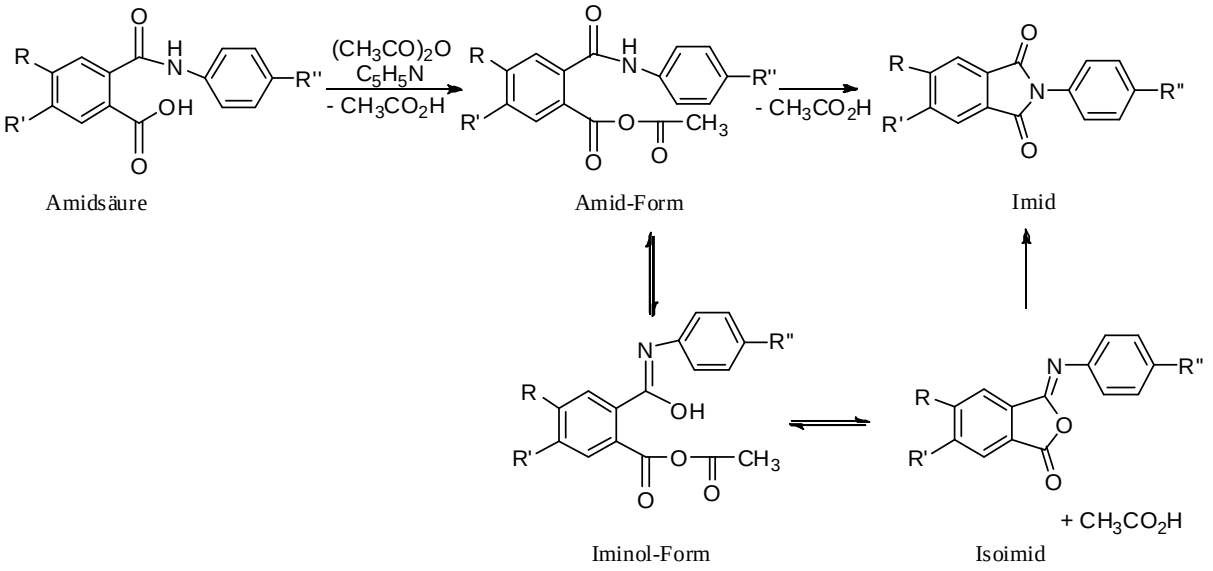


Abb. 2.22: Schematischer Ablauf der chemisch induzierten Imidisierung durch die Zugabe von Essigsäureanhydrid/Pyridin.

Die chemisch induzierte Imidisierung ist allerdings von nur sehr geringem Interesse, da sie einen deutlich höheren Aufwand an Zeit und Chemikalien benötigt. Der gesamte Ansatz muss nach der zweiten Stufe aufwendig isoliert werden und die zugesetzten Dehydrierungsreagenzien und ihre Produkte entfernt werden. Der Großteil der erzeugten Polyimide wird daher mittels thermisch induzierter Imidisierung synthetisiert [160-161]. Dabei wird der Polyamidsäure/Lösungsmittel-Ansatz auf bis zu 350 °C erhitzt. Beim Erhitzen durchläuft das Reaktionsgemisch verschiedene Stadien:

1. Bei Temperatur von bis zu 150 °C wird vor allem Lösungsmittel entfernt;
2. Ab 150 bis 250 °C wird der Großteil des bei der Imidisierung anfallenden Wassers und Reste des Lösungsmittels entfernt;
3. Ab 250 °C werden noch letzte Reste an Wasser entfernt und die Imidisierung vervollständigt.

Bei dieser Methode fällt, bedingt durch die hohen Temperaturen, eine entsprechende Menge an Lösemitteldämpfen an. Zusätzlich muss bei diesen hohen Temperaturen auch beachtet werden, dass nicht nur die thermische Cyclisierung zum Polyimid stattfindet, gleichzeitig begünstigen hohe Temperaturen auch die parallel ablaufende Hydrolyse der Polyamid-Bindungen und somit eine Depolymerisierung [162-164].

Der in der vorliegenden Arbeit vorgestellte Ansatz zur Synthese von Polyimiden in ionischen Flüssigkeiten kombiniert die Vorteile der thermischen Imidisierung mit einer der charakteristischen Eigenschaften von ionischen Flüssigkeiten, dem sehr geringen Dampfdruck. Der komplette Ansatz besteht nur aus Monomer und ionischer Flüssigkeit. Es wird kein Hilfsreagenz zugegeben und es fallen keine Lösemitteldämpfe an. Die Isolierung des fertigen Produktes geschieht durch die Zugabe von Aceton oder Ethanol. Die ionische Flüssigkeit wird recycelt, sie wird durch die Zugabe von Aktivkohle gereinigt und kann dann wieder eingesetzt werden.

2.6 Synthesen von Polyimiden

Zusätzlich zu der unter 2.5 beschriebenen Synthese eines Polyimids mittels der 2-Stufen-Reaktion über eine Polyamidsäure als stabiler Zwischenstufe gibt es noch weitere Verfahren.
Die **1-Stufen-Synthese** eines Polyimids wird genutzt, wenn die verwendeten Monomere in Nitrobenzol, m-Kresol oder einem dipolaren, aprotischen Lösungsmittel bei einer Reaktionstemperatur von 180 – 220 °C löslich sind [165-166]. Bei diesen Temperaturen erfolgt die Imidisierung sehr schnell, das dabei anfallende Wasser wird kontinuierlich als Azeotrop mit dem Lösungsmittel destillativ aus dem Ansatz entfernt. Der 1-Stufen-Prozess wird besonders bei eher unreaktiven Dianhydriden und Diaminen als Edukte eingesetzt. Das dabei erhaltene Polyimid zeigt oftmals eine höhere Kristallinität als das vergleichbare Polyimid, welches mittels 2-Stufen-Mechanismus synthetisiert wurde. Der Grund dafür ist wahrscheinlich die bessere Löslichkeit des Edukts durch die geänderten Reaktionsbedingungen [167].

Neben dem Einsatz von Tetracarbonsäuren, Dianhydriden und Diaminen können auch andere funktionelle Monomere zur Synthese von Polyimiden verwendet werden. Die Synthese mittels **Kondensation von Dianhydriden und Diisocyanaten** ist so eine Alternative. Die Reaktion findet in aprotischen Lösungsmitteln bei Temperaturen < 130 °C statt. Wird die Reaktion ohne den Zusatz eines Katalysators durchgeführt, verläuft sie über die Bildung eines 7-gliedrigen Übergangszustandes [168]. Durch die Eliminierung von CO_2 bildet sich dann das Polyimid. Dieser Mechanismus ist schematisch in Abbildung 2.23 dargestellt.

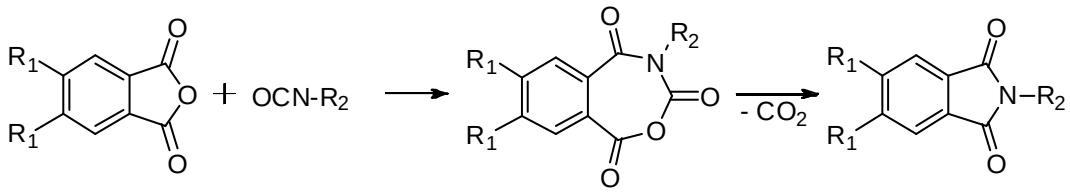


Abb. 2.23: Schematischer Ablauf der Kondensationsreaktion zwischen einem Anhydrid und einem Isocyanat zur Bildung einer Imidgruppe.

Verglichen mit den Reaktionsbedingungen der 1- und 2-Stufen-Reaktion sind die Bedingungen der Kondensationsreaktion deutlich milder, die so erzeugten Polyimide besitzen allerdings auch eher geringere Molekulargewichte. Werden dem Ansatz katalytische Mengen an Wasser oder Alkoholen beigemengt, so ändert sich der Mechanismus und verläuft über verschiedene Harnstoff- oder Urethan-Zwischenstufen, die dann mit dem verwendeten Anhydrid

zu Polyimiden reagieren. Die Verwendung von Alkalialkoholaten, tertiären Aminen und organischen Quecksilbersalzen als Katalysatoren wurde von *Carleton et al.* [169] untersucht.
Eine weitere Synthese ist die **Kondensation von Imiden** mit geeigneten Monomeren [170]. In Abbildung 2.24 sind die Umsetzungen eines Imids mit unterschiedlichen Reagenzien aufgeführt. Zur besseren Übersicht wird jeweils nur die Reaktion einer funktionellen Gruppe aufgeführt.

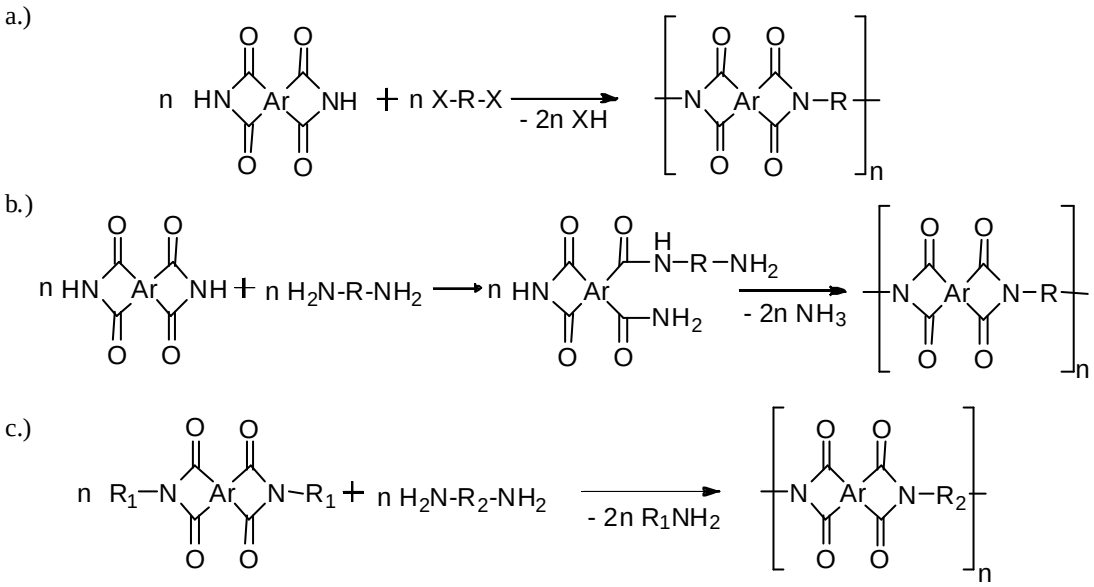


Abb. 2.24: a.) – c.) Kondensationsreaktionen von Imiden mit unterschiedlichen Reagenzien.

In Abb. 2.24 a.) wird ein Imid mit einem Dihalogenid umgesetzt, es bildet sich das Polyimid und die entsprechende Säure als Nebenprodukt der Kondensation; Abb. 2.24 b.) zeigt die Umsetzung eines Imids mit einem Diamin. Diese Reaktion wird auch als Aminolyse bezeichnet, dabei entsteht in diesem Fall Ammoniak als Nebenprodukt; Abb. 2.24 c.) beschreibt die als Transimidisierung bezeichnete Substitutionsreaktion eines Imidrestes R_1 durch die Zugabe eines Diamins. Bei der Bildung des Polyimids entsteht das primäre Amin R_1NH_2 als Nebenprodukt.

Kondensationsreaktionen finden auch zwischen Dianhydriden und silylierten Diaminen statt. Durch die Silylierung kann die Nucleophilie des verwendeten Diamins gesteigert werden. Der Mechanismus verläuft über die Zwischenstufe eines Amidsäuretrimethylsilylesters, dieser kann durch die bereits bei der 2-Stufen-Reaktion ausführlich beschriebene chemische Imidisierung dann zum Imid reagieren [171-172]. Die Umsetzung der Reaktanten findet bei 20 °C in NMP statt und ist schematisch in Abbildung 2.25 abgebildet.

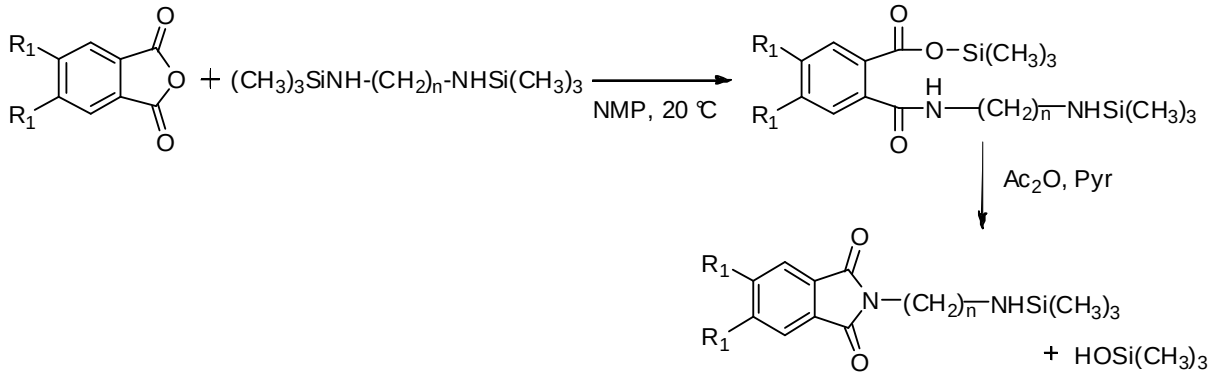


Abb.: 2.25: Kondensationsreaktion eines Anhydrids mit einem silylierten Amin.

Eine alternative Methode zur Synthese von Polyimiden ist die Nylon-Salz-Methode. Bei dieser Methode werden die beiden Monomere als Salz in der Synthese eingesetzt. Bei der von *Imai et al.* beschriebenen Methode werden ein Tetracarbonsäurediethylester und ein Diamin in heißem Ethanol gerührt [173]. Dabei setzt sich das entsprechende Salz als Niederschlag ab. Dieses Salz wird dann durch Temperaturerhöhung auf T > 250 °C in Festphase innerhalb einer Stunde thermisch imidisiert. Diese thermisch induzierte Imidisierung des Monomersalzes ist in Abbildung 2.26 schematisch dargestellt.

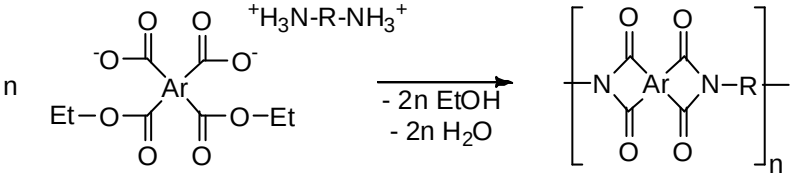


Abb. 2.26: Synthese eines Polyimids nach der Nylon-Salz-Methode.

Die inhärente Viskosität der so erzeugten Polyimide hängt sehr stark von der Temperatur der thermischen Imidisierung ab und erreicht einen Maximalwert von 1.0 dL/g bei einer $T_{\text{Imidisierung}}$ von 320 °C. Die Synthese eines Polyimids mittels Nylon-Salz-Methode hat den Vorteil, dass dabei keine organischen Lösungsmittel wie NMP oder DMAc bei hohen Temperaturen verwendet werden müssen. Zusätzlich wird die Reaktivität der als Salze vorliegenden Monomere dadurch nicht beeinflusst.

Im Gegensatz dazu nutzten *Groth et al.* für die Nylon-Salz-Synthese eine alternative Methode zur thermischen Imidisierung [174-176]. Das Monomer-Salz wurde im wässrigen Medium bei 1.37 bar für mehrere Stunden auf bis zu 180 °C erhitzt. Dabei bildet sich das entsprechende Polyimid mit Ausbeuten > 90 %. Der Vorteil gegenüber der von *Imai et al.* beschriebenen

Festphasen-Imidisierung ist die deutlich niedrigere Temperatur. Die so synthetisierten Polyimide wurden mit konventionell hergestellten Polyimiden aus denselben Monomeren bezüglich ihrer thermischen Eigenschaften verglichen. Dabei zeigte sich, dass durch die Nylon-Salz-Synthese fast keine Veränderung der thermischen Stabilität verursacht wird. Die thermische Imidisierung konnte auch mittels Synthese in einer Mikrowelle erfolgreich durchgeführt werden. Auch dabei erfolgte die Umsetzung des Monomer-Salzes in Wasser, bei Temperaturen von bis zu 200 °C resultierte ein Druck von maximal 16.8 bar im Reaktionsgefäß [177].

In letzter Zeit geriet die Synthese von löslichen, hochtemperaturbeständigen Polyimiden durch die Verwendung von Comonomeren immer mehr in den Fokus der Forschung. Dabei werden verschiedene Heterocyclen verwendet, wobei der Schwerpunkt auf dem Einsatz von Pyridin liegt [178]. Durch den Einbau von Pyridin wird die Löslichkeit des Polyimids durch die zusätzliche Bildung von Polymer-Solvens-WW stark erhöht. Die Synthese des Polymers kann über verschiedene Reaktionen erfolgen, meist wird im ersten Schritt 4-Aminophenol mit 2,6-Dichlorpyridin in NMP umgesetzt. Das so gewonnene Diamin wird dann mit Dianhydriden über verschiedene Zwischenstufen zu thermisch stabilen Polyimiden umgesetzt. Diese zeigen in dipolaren, aprotischen Lösungsmitteln wie NMP, DMAc, DMF und DMSO eine Löslichkeit von 0.8 – 1.4 g/dL. *Xia et al.* untersuchten die thermische Stabilität solcher pyridinhaltiger Polyimide [179]. Dazu synthetisierten sie in DMAc aus Pyromellitsäuredianhydrid und 1,4-Phenyldiamin bestehende Polyimide, denen sie unterschiedliche Anteile an diaminofunktionalisierten stickstoffhaltigen Heterocyclen beimengten. Die an diesen Polyimiden durchgeführten Messungen der thermischen Stabilität zeigten nur eine sehr geringe Veränderung gegenüber einem Polyimid ohne Zusatz eines Comonomers. Spätere, ebenfalls von *Xia et al.* durchgeführte Messungen von mit 2-(4-Aminophenyl)-5-aminopyrimidin-funktionalisierten Polyimiden ergaben ein vergleichbares Resultat [180]. Pyridinfunktionalisierte Polyimide besitzen zusätzlich auch ein sehr großes Potential für elektronische Anwendungen. Kupferhaltige Verbundstoffe, sogenannte „flexible copper clad laminates“, FCCLs, wurden in den letzten Jahren immer wichtiger, da die Nachfrage an immer kleiner werdenden elektronischen Geräten weiterhin stark zunimmt. Die für den Bau solcher Geräte notwendigen flexiblen Leiterplatten („flexible printed circuits“, FPC) werden in den allermeisten Fällen aus kupfer- und polyimidhaltigen Verbundstoffen hergestellt und müssen besondere Anforderungen bezüglich Flexibilität und Haltbarkeit erfüllen. Durch den Zusatz von 2,6-Diaminopyridin zu einem aus Pyromellitsäuredianhydrid und 4,4’-Dioxyanilin synthetisierten Polyimid konnten *Ku et al.* die Adhäsionskräfte zwischen dem Polyimid und der mittels Besputterung aufgebrachten

Kupferschicht deutlich erhöhen [181]. Die Adhäsionskräfte verhalten sich dabei proportional zur zugesetzten Menge an 2,6-Diaminopyridin, der Maximalwert betrug bei einem 1:6-Verhältnis von 2,6-Diaminopyridin zu 4,4'-Dioxyanilin 990 J/m^2. Die thermischen und mechanischen Eigenschaften des Polyimidfilms wurden dabei nicht beeinträchtigt.

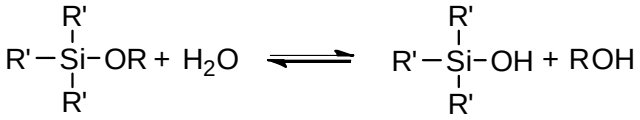
2.7 Polysiloxane als Produkt einer Kondensationsreaktion

Im zweiten Teil der Arbeit werden verschiedene PNIPAM-*co*-PS-Partikel als Templat für die Darstellung einer mesoporösen SiO_2-Matrix verwendet. Dabei soll gezeigt werden, dass durch die geeignete Wahl der Reaktionstemperatur ober- oder unterhalb der LCST des Templats die Morphologie und die Porengröße der gebildeten SiO_2-Matrix beeinflusst werden kann. Die Synthese der SiO_2-Matrix erfolgt mittels des Sol-Gel-Prozesses. Der Begriff Sol-Gel bezeichnet ein chemisches Verfahren, bei dem ein Vorstufen-Molekül, der sogenannte Präkursor, aus einer zu Beginn kolloidalen Dispersion durch Hydrolyse- und Kondensationsreaktionsschritten zu einem ungeordneten und verzweigten SiO_2-Netzwerk reagiert [182-184]. Dabei wachsen durch die fortschreitende Reaktion die einzelnen Partikel immer weiter an, es kommt zu Agglomerationen und somit zu einer Gelierung. Der Begriff Sol bezeichnet die kolloidale Dispersion feinster Teilchen mit Teilchengrößen zwischen 1 und 1000 nm zu Beginn der Reaktion in der flüssigen Phase. Als Gel bezeichnet man das formbeständige Produkt am Ende, dabei kann dieses immer noch Flüssigkeiten oder Gase enthalten. Die gebräuchlichsten Präkursoren zur Darstellung von SiO_2-Partikeln sind unterschiedliche, hydrolyseempfindliche Tetraalkoxysilanmoleküle $Si(OR)_4$ wie z.B. Tetraethoxyorthosilan (TEOS) oder Tetraisopropylorthosilicat [185-186]. Ein typisches System zur Bildung von SiO_2-Partikeln besteht aus dem jeweiligen Präkursor $Si(OR)_4$, dem entsprechenden Alkohol ROH, einem geringen Anteil an Wasser und der für die Initiierung des Hydrolyseschritts notwendigen Säure (z.B. HCl) oder Base (z.B. NH_3).

2.7.1 Der Sol-Gel-Prozess

Auf molekularer Ebene kann der Sol-Gel-Prozess von Tetraalkoxysilanmolekülen durch die in Abbildung 2.27 abgebildeten Reaktionsschritte beschrieben werden. Diese finden teilweise parallel und in Konkurrenz zueinander statt [187].

a.) Die Hydrolyse des Präkursors:



b.) Die daraus resultierenden Polykondensations-Schritte:

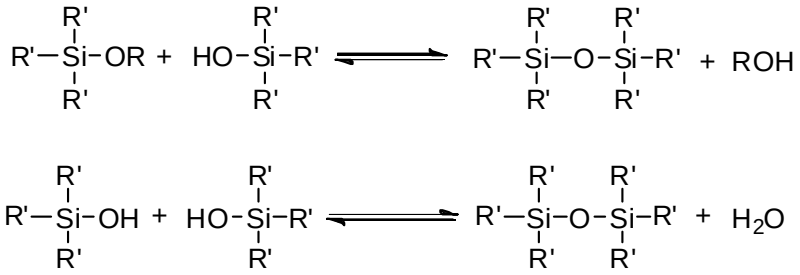


Abb. 2.27: a.) Hydrolyse und b.) Kondensation eines Alkoxypräkursors. Der Hydrolyseschritt findet bei fortlaufender Reaktion an allen vier Resten R' des Präkursors statt.

Die Hydrolyse von Alkoxysilanen wurde schon 1846 von *Ebelman* bei der sauren Umsetzung von TEOS zu einem glasartigen Gel beobachtet [188]. Die Si-OR-Bindung des Präkursors wird dabei hydrolytisch gespalten. Nach der Hydrolyse finden die einzelnen Kondensationsschritte statt, es bilden sich die Siloxanbindungen. Dadurch entsteht eine dreidimensionale Anordnung. Dieses zweiphasige System besteht aus einem SiO_2-Netzwerk und dessen mit Lösungsmittel gefüllten Poren [189]. Der Aufbau des SiO_2-Netzwerks wird durch das Verhältnis der Geschwindigkeiten von Hydrolyse und Kondensation zueinander gesteuert. Im sauren Medium entstehen dabei vorrangig lange Ketten, wohingegen im Basischen eher starkverzweigte Polymerstrukturen gebildet werden [190]. Somit können die Eigenschaften des Produkts durch die zu Beginn der Synthese gewählten Reaktionsbedingungen eingestellt werden, die Synthese ergibt dann ein maßgeschneidertes Produkt. Der genaue Ablauf des Sol-Gel-Prozesses ist aber nur für die ersten Reaktionsschritte exakt nachvollziehbar.

2.7.2 Hydrolysereaktionen der Alkoxysilane

Der Mechanismus der Hydrolysereaktion des Präkursors unterscheidet sich, je nachdem ob eine Säure oder eine Base als Katalysator verwendet wird [191]. In beiden Fällen verläuft die Hydrolyse als nukleophile Substitutionsreaktion:

A.) Wird eine Säure verwendet, findet im ersten Schritt der Reaktion eine reversible Protonierung einer Alkoxygruppe statt. Dadurch wird der nukleophile Angriff eines Wassermoleküls auf das benachbarte Siliciumatom erleichtert. Die folgende Abspaltung des Alkohols und Deprotonierung bewirken die Bildung der Silanolgruppe. Ob diese nukleophile Substitution eine Inversion des $Si(OR)_4$-Tetraeders nach *Walden* bewirkt, ist aktuell noch unklar [192-193].

Als alternativer Mechanismus wird in anderen Publikationen ein Angriff des Wassermoleküls von der Seite ohne folgende Inversion beschrieben [194-195].

B.) Bei der basenkatalysierten Hydrolyse erfolgt ein nukleophiler Angriff des Hydroxid-Anions am Siliciumatom. Die Bildung des Silanols erfolgt dann entweder über den Übergangszustand eines pentavalenten Siliciumatoms [196-197] oder nach dem klassischen S_N2-Mechanismus mit anschließender Tetraederinversion [198]. Der nach dem S_N2-Angriff folgende Abgang der Alkoxygruppe kann durch die Bildung von stabilisierenden Wasserstoffbrückenbindungen zu Molekülen des Mediums vereinfacht werden. Im letzten Schritt findet durch die Reaktion mit einem Wassermolekül die Rückbildung des Katalysators statt.

Da die genannten Hydrolysereaktionen Gleichgewichtsreaktionen sind, muss auch die Rückreaktion der Hydrolyse, die erneute Veresterung der gebildeten Silanolgruppen, beachtet werden. Das Ausmaß dieser Rückreaktion beeinflusst die Konzentration an Oligomeren im Sol. Die Rückreaktion verläuft ebenfalls über eine S_N2-Reaktion. Da bei niedrigen pH-Werten die Silanolgruppe sofort protoniert werden kann und im Gegensatz dazu im Basischen zuerst ein Alkoholmolekül deprotoniert werden muss, verläuft diese erneute Veresterung im sauren Milieu bevorzugt ab [199]. Werden als Reaktionsmedium andere Alkohole als die bei der Hydrolyse des Präkursors entstehenden eingesetzt, besteht die Möglichkeit einer Umesterungs-Reaktion. Diese Umesterungs-Reaktion wurde wegen der sterischen Begünstigung bisher nur bei niedrigen pH-Werten beobachtet [200].

2.7.3 Kondensationsreaktionen von Alkoxysilanen

Die durch die Hydrolysereaktionen gebildeten Silanolverbindungen sind nicht stabil. Durch die darauf folgenden Kondensationsreaktionen entstehen Siloxanbindungen, dabei werden Wasser oder Alkohole frei. (Abb. 2.27 b.)). Die Kondensationsreaktion verläuft als nukleophiler Angriff eines Silanols auf ein protoniertes Silanol. Die folgende Wasserabspaltung und Deprotonierung bewirkt die Bildung der Siloxanbindung. Diese säurekatalysierte Kondensationsreaktion findet bevorzugt am Ende von linearen Oligomeren statt. Somit werden bei niedrigen pH-Werten lineare Polymere mit einer großen räumlichen Ausbreitung erzeugt [189].

Im Vergleich dazu verläuft die Kondensationsreaktion bei hohen pH-Werten deutlich schneller. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist der Angriff eines deprotonierten Silanols

auf ein hydrolysiertes Silanol. Dabei bildet sich als Übergangszustand ein pentavalentes Siliciumatom aus dem dann die Siloxanverbindung entsteht [201-202]. Die Azidität der an den Silanolgruppen verbliebenen Protonen wird durch die Ausbildung der Siloxanbindung verstärkt. Deshalb läuft die Kondensationsreaktion an bereits kondensierten Silanolen bevorzugt ab, es entstehen stark vernetzte Netzwerke [203].
Da auch die Kondensationsreaktionen Gleichgewichtsreaktionen sind, treten ebenfalls Rückreaktion auf. Diese sind vom pH-Wert abhängig: Während bei niedrigen pH-Werten fast keine Rückreaktionen stattfinden [182], werden im basischen Milieu Spaltungen der Siloxan-bindung beobachtet. Deshalb sind bei basisch katalysierten Kondensationsreaktionen bis zum Erreichen des Gelpunkts noch Monomere vorhanden [204].

Die unter 2.7.2 und 2.7.3 beschriebenen Reaktionen zeigen, dass schon durch geringe Veränderungen der Reaktionsparameter die Eigenschaften des Produkts wie Struktur, Dichte, Durchmesser und Lage der Poren beeinflusst werden können. Diese Veränderungen sind unterschiedlicher Natur und beinhalten des Verhältnis der einzelnen Reaktanten zueinander, den pH-Wert, Menge und Art des Katalysators sowie die Reaktionstemperatur [205].

3. Messmethoden

3.1 Infrarot-Spektroskopie

Auf Grund der schlechten Löslichkeit eines Großteils der synthetisierten Polymere in den gängigen, in der Kernresonanzspektroskopie verwendeten, deuterierten Lösemitteln, wurde die IR-Spektroskopie als Standard-Analysemethode zur Identifizierung der synthetisierten Polyimide genutzt. Als IR-Spektroskopie bezeichnet man das physikalische, optische Analyseverfahren, bei dem mit Licht im infraroten Bereich (800 nm – 1 mm) gearbeitet wird [206]. Abbildung 3.1 zeigt einen Ausschnitt aus dem Bereich der Strahlung mit Wellenlängen von λ = 0.01 pm bis λ = >1m.

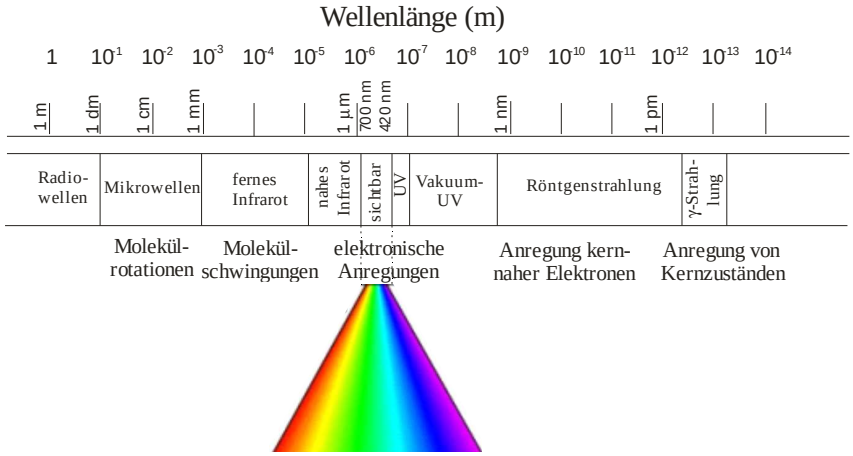


Abb. 3.1: Das elektromagnetische Spektrum und seine Einteilung in Spektralbereiche.

Da die IR-Strahlung energetisch im Bereich der Schwingungsniveaus von Molekülbindungen liegt, werden bei diesem spektroskopischen Verfahren mit Hilfe von IR-Strahlung das Molekül oder einzelne Teilbereiche davon zu charakteristischen Schwingungen angeregt. Man unterscheidet dabei zwischen dem nahen Infrarot (NIR; Wellenzahl: 12500 –4000 cm^{-1}; Wellenlänge: 0.8 – 2.5 µm), dem mittleren oder klassischen (normalen) Infrarot (MIR; Wellenzahl: 4000 – 400 cm^{-1} Wellenlänge: 2.5 – 25 µm) und dem fernen Infrarot (FIR; Wellenzahl: 400 – 10 cm^{-1}; Wellenlänge: 25 – 1000 µm). Je nach Wellenlänge finden verschiedene Anregungsprozesse in der Probe statt. Dabei führt eine Absorption von Strahlung im FIR-Bereich eher zur Rotation des gesamten Moleküls, wohingegen durch die Absorption von MIR- und NIR-Strahlung vorwiegend einzelne Atome bzw. Atomgruppen angeregt werden. So führt z.B. eine Absorption von Strahlung im NIR-Bereich zu den sogenannten Oberschwin-

gungen die im MIR-Bereich detektierbar sind (vor allem CH-, OH- und NH-Bindungen). Mittels IR-Spektroskopie können damit direkt Aussagen über das Vorhandensein Infrarot-aktiver Gruppen gemacht werden. Eine IR-aktive Gruppe liegt dann vor, wenn eine Wechselwirkung zwischen der Molekülgruppe und der elektromagnetischen Strahlung stattfindet. Dazu muss in der Molekülgruppe bewegte elektrische Ladung zur Verfügung stehen, entweder durch ein schon vorhandenes Dipolmoment oder durch ein während der Messung induziertes.

Bei der Absorption von IR-Strahlung treten im Molekül verschiedene Schwingungen auf. Es gibt drei verschiedene Arten von Schwingungen:

1. Die Valenz- oder Streckschwingungen: Diese Schwingung wirkt entlang der Bindungsachse zweier Atome oder Molekülteile. Die Bindung wird dabei gestaucht und gedehnt.
2. Die Deformationsschwingungen in der Ebene: Bei diesen Biege- oder Beugeschwingungen schwingt das Molekül unter Deformation des Bindungswinkels.
3. Die Deformationsschwingungen abseits der Ebene: Bei diesen Dreh- oder Kippschwingungen schwingt das Molekül unter Deformation des Bindungswinkels senkrecht zur Bindungsebene.

Durch die IR-Strahlung werden die unterschiedlichen funktionellen Gruppen im Molekül zu den oben aufgeführten Schwingungen angeregt und erzeugen dadurch ein detektierbares Signal. Stärkere chemische Bindungen und Atome kleinerer Masse verursachen im IR-Spektrum Absorptionsmaxima bei großen Wellenzahlen (entspricht hohen Energien), große Massen hingegen verursachen IR Absorptionsmaxima bei kleinen Wellenzahlen (entspricht niedrigeren Energien). Einzelne, sehr stark polare Gruppen wie z.B. -C=O, -OH oder auch
-CO-NH- ergeben besonders intensive Absorptionen.
Dieses Signal wird als Transmission gegen die Wellenlänge aufgetragen. Dafür werden die Schwingungs-Intensitäten I der Probe im Verhältnis zu dem vorher mit offenem Strahlungsgang ermittelten Hintergrundspektrum I_0 gesetzt. Für das Transmissionsspektrum T gilt dann:

$$T = \frac{I}{I_0} \qquad \text{(Gl. 10)}$$

Die Wellenlängen, bei denen eine Anregung der funktionellen Gruppe stattfindet, sind bei dieser Auftragung als Bande erkennbar und dienen somit der Detektion der einzelnen Gruppen. Üblicherweise wird die Transmission gegen die reziproke Wellenlänge, die sogenannte

Wellenzahl $\tilde{\nu}$ (in cm^{-1}) aufgetragen. Die Wellenzahl hat den Vorteil, dass sie der Frequenz der absorbierten Strahlung und damit der Energie ΔE direkt proportional ist. Es gilt:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{f}{c} \quad \text{und somit: } \Delta E = hf = \frac{hc}{\lambda} = hc\tilde{\nu} \qquad \text{(Gl. 11)}$$

Dabei ist *f* die Frequenz, $\tilde{\nu}$ die Wellenzahl, *c* die Lichtgeschwindigkeit und *h* das *Planck*'sche Wirkungsquantum ($6.6218 \cdot 10^{-34}$ Js).

Die bei der Synthese eines Polyimids als Monomer verwendeten Dianhydrid- oder Tetracarbonsäure-Moleküle zeigen im IR-Spektrum ein deutlich detektierbares Signal der jeweiligen funktionellen Gruppe. Während der Synthese des Polymers reagieren diese Gruppen unter Bildung von Amidbindungen, die dann im nächsten Schritt zu Imidbindungen reagieren. Auch diese beiden charakteristischen Gruppen sind IR-aktiv und erzeugen ein deutliches Signal. Die IR-Spektroskopie ermöglicht somit eine qualitative Analyse der Reaktion zur Bildung des Polyimids und einen eindeutigen Nachweis der vollständigen Umsetzung zum gewünschten Produkt. Eine quantitative Aussage über die Kinetik der Synthese ist durch die Auswertung von normierten zeitabhängigen Spektren ebenfalls möglich.

3.2 Elektronenmikroskopie

Die Elektronenmikroskopie wurde in der vorliegenden Arbeit zur Analyse der Partikelgröße der synthetisierten Polyimid-Nanopartikel genutzt. Mittels Auswertung der Transmissionselektronenmikroskopie-Bilder erfolgte die Bestimmung der Partikelgröße und der Polydispersität der Partikel. Die Elektronenmikroskopie als bildgebende Analysemethode wurde auch zur Analyse der Morphologie der unterschiedlichsten Polymerproben verwendet. Dabei wurde vor allem die Rasterelektronenmikroskopie genutzt. Beide Varianten beruhen auf dem Grundsatz der Elektronenmikroskopie: Die maximale Auflösung eines Mikroskops ist durch die Wellenlänge der verwendeten Quelle limitiert. Diese Abhängigkeit des Auflösungsvermögens δ wurde von *Abbé* formuliert:

$$\delta = \frac{\lambda}{2\eta \cdot \sin\alpha} \qquad \text{(Gl. 12)}$$

In dieser Gleichung steht λ für die verwendete Wellenlänge, $\eta \cdot sin\alpha$ für die numerische Apertur mit η = Brechzahl des Mediums und α = Akzeptanzwinkel des Objekts. Diese Gleichung zeigt, dass sowohl kurzwelliges Licht wie auch eine hohe numerische Apertur die Auflösung eines Mikroskops deutlich erhöhen. Der Welle-Teilchen-Dualismus ist die Grundlage für die Elektronenmikroskopie: Ein Elektron kann sich sowohl als Teilchen wie auch als Welle ver-

halten. Nach *de Broglie* gilt für die Abhängigkeit der Wellenlänge λ vom Impuls *p* des Teilchens:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{m_e v} \qquad \text{(Gl. 13)}$$

In der Gleichung steht *h* für das *Planck*'sche Wirkungsquantum ($6.6218 \cdot 10^{-34}$ Js), *p* für den Impuls der Elektronen und m_e für die Masse des Elektrons.

Um eine möglichst kleine Wellenlänge der Elektronen zu erreichen, werden diese beschleunigt. Zur Beschleunigen der Elektronen wird eine Spannung *U* angelegt. Diese Spannung *U* bewirkt eine Änderung der kinetischen Energie E_{kin} und somit eine Beschleunigung der Elektronen:

$$E_{kin} = \frac{1}{2} m_e \cdot v^2 = e \cdot U \qquad \text{(Gl. 14)}$$

Die Wellenlänge λ hängt von der Beschleunigungsspannung *U* folgendermaßen ab:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2 m_e \cdot e \cdot U}} \qquad \text{(Gl. 15)}$$

Bei einer angelegten Spannung *U* von 100 kV beträgt die Wellenlänge λ nach *de Broglie* ca. 0.004 nm. Verglichen mit dem normalen Lichtmikroskop können mit dem Transmissionselektronenmikroskop deshalb Objekte bis zum 100 000fachen vergrößert werden und bis zu 0,1 nm aufgelöst werden. Der generelle Aufbau eines Elektronenmikroskops unterscheidet sich nicht stark vom Aufbau eines Lichtmikroskops. Der größte Unterschied ist der Einsatz von Elektronenlinsen statt Glaslinsen zur Bündelung und Steuerung des Elektronenstrahls, da dieser durch Glaslinsen nicht abgelenkt und gesteuert werden kann. Als Elektronenlinsen dienen deshalb elektrostatische, elektromagnetische oder magnetische Felder, die den Strahl gezielt ablenken können.

3.2.1 Transmissionselektronenmikroskopie

Die Transmissionselektronenmikroskopie wird vor allem zur Aufklärung von Strukturen im Bereich von wenigen Nanometern bis hin zu Mikrometern benutzt.

In der Elektronenquelle, einer Glühkathode, werden durch thermische Emission Elektronen mit einer Spannung von einigen 100 kV beschleunigt und dann mittels mehrerer elektromagnetischer Linsen zu einem Strahl gebündelt. Dieser Strahl durchleuchtet die Probe, die deshalb sehr dünn sein muss (~100 nm), in Abhängigkeit der Massendicke (Dichte x Dicke) unterschiedlich stark und wird dabei an den Atomen der Probensubstanz gestreut. Dadurch wird auf dem Fluoreszenzschirm die Probe als Kontrast abgebildet [207]. Alternativ kann das

Beugungsbild der Elektronen auch mittels Photochip über eine Kamera auf einen Bildschirm sichtbar gemacht werden. Um keine Verfälschung durch Gas- oder andere Fremdmoleküle zu erhalten wird die gesamte Apparatur unter Hochvakuum betrieben. Die Kontrastfähigkeit einer Probe kann auch anhand der Ordnungszahl abgeschätzt werden. Je kleiner die mittlere Ordnungszahl der in der Probe vorhanden Atome ist, desto kleiner ist deren Streuvermögen und daraus folgend schlechter ist der Kontrast. Dieser Kontrast lässt sich u.a. auch dadurch erhöhen indem man die Probe durch verschiedene Chemikalien wie z.B. OsO_4 dotiert oder die gesamte Probe mit einem sehr dünnen Kohle- oder Platinfilm bedampft. Das maximale Auflösungsvermögen eines Transmissionselektronenmikroskops (TEM) beträgt bei den meisten gebräuchlichen Geräten bis zu 10 nm. Seit einigen Jahren gibt es auch neuartige hochauflösende Transmissionselektronenmikroskope (engl. „high resolution transmission electron microscope“, HRTEM), die eine Auflösung von weniger als 0.1 nm erreichen. In Abbildung 3.2 ist der schematische Aufbau eines TEM mit Strahlengang skizziert.

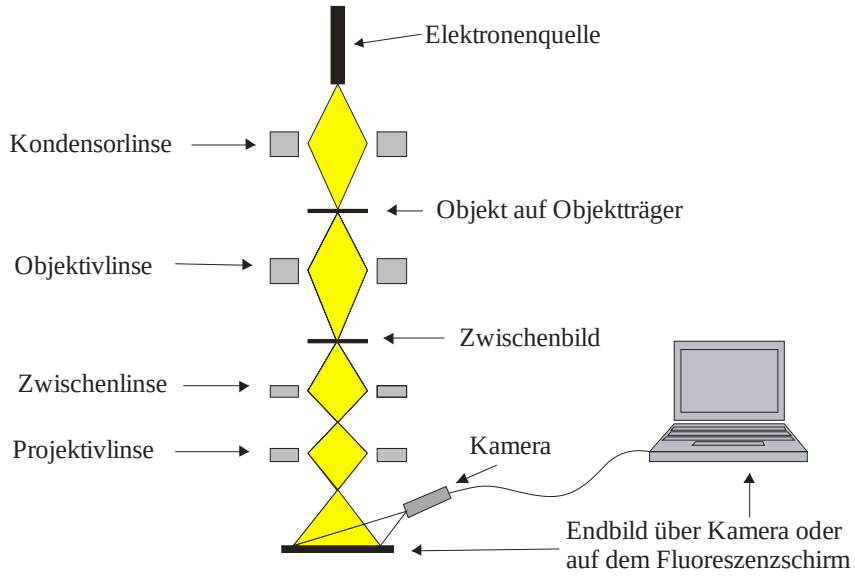


Abb. 3.2: Schematischer Aufbau eines TEM.

3.2.2 Rasterelektronenmikroskopie

Die Rasterelektronenmikroskopie wurde genutzt, um die Oberflächenstruktur der Polyimid- und Silica-Nanopartikel zu untersuchen. Im Gegensatz zu Licht- bzw. Transmissionselektronenmikroskopen, bei denen eine direkte, optische Abbildung der Probe erfolgt, wird die Abbildung im Rasterelektronenmikroskop (REM) durch das zeilenweise Abrastern der Probe erzeugt. Dadurch entsteht eine quasi dreidimensionale Abbildung der Oberflächen-

beschaffenheit. Dabei ist die Auflösung des Rasterelektronenmikroskopes nicht von der Wellenlänge der Elektronen sondern vom Durchmesser des Strahls abhängig. Es gilt: Je dünner der abrasternde Elektronenstrahl, desto besser ist die Auflösung.
Bei älteren REMs mit einer Spannung von ca. 10.0 kV traten bei der Untersuchung von Isolatoren (wie z.B. Polymeren) große Probleme durch Aufladungseffekte auf. Um diese Effekte zu vermeiden, wurden die isolierenden Materialien mit einer sehr dünnen Edelmetallschicht versehen, indem sie mit Platin o.ä. Edelmetallen besputtert oder mit Graphit bedampft wurden. Inzwischen gibt es eine neue Generation von Niederspannungs-REMs, die mit Spannungen um 0.5 kV arbeiten. Durch die Nutzung von niederenergetischen Primärelektronen besteht die Möglichkeit, nichtleitende Objekte auch ohne eine leitende Beschichtung abzubilden. Diese Analysemethode ist vor allem in der Polymeranalytik sehr verbreitet, da hier die meisten Proben aus nicht elektronisch leitenden Materialien bestehen. Trifft der Primär-Elektronenstrahl auf die Probe, wechselwirken diese Elektronen mit der Probe. Diese Wechselwirkungen sind ortsabhängig und generieren verschiedene Signale, die Informationen sowohl über die Struktur als auch über die Zusammensetzung der Probe enthalten. Durch das Abrastern erhält man so eine Abbildung der Oberflächenbeschaffenheit der Probe. Die unterschiedlichen Signale sind in Abbildung 3.3 aufgezeichnet.

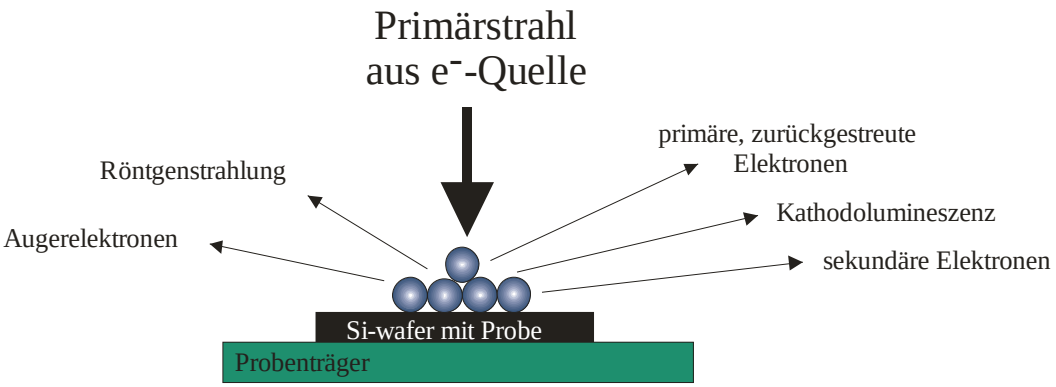


Abb. 3.3: Mögliche Wechselwirkungen des Elektronenstrahls bei einem REM.

Die unterschiedlichen Strahlungen können mittels geeigneter Detektoren erfasst und dargestellt werden. Die am häufigsten zur Bilddarstellung verwendete Strahlung sind die Sekundärelektronen. Diese haben eine Energie von einigen eV und werden von einer Szintillator-Photomultiplier-Kombination (*Everhart-Thornley*-Detektor) detektiert. Wegen ihrer im Vergleich eher niedrigen Energie stammen die Sekundärelektronen nur aus den obersten Nanometern der Proben und bilden somit deren Topografie exzellent ab. Da Sekundärelektronen

immer nur in einem sehr kleinen Bereich der Probe generiert werden, erlauben sie eine sehr hohe Auflösung von wenigen nm.

Die scheinbare dreidimensionale Abbildung wird durch die räumliche Anordnung des Detektors zur Probe erzeugt. Die Flächen der Probe, die zum Detektor geneigt sind, erscheinen durch die Emittierung von deutlich mehr Elektronen heller als Flächen, die vom Detektor abgewandt sind, der sogenannte Flächenneigungskontrast. Dadurch entsteht der Eindruck, als würde das Objekt von oben betrachtet, während es aus der Richtung des Detektors beleuchtet wird. Der schematische Aufbau eines REM ist in Abbildung 3.4 skizziert.

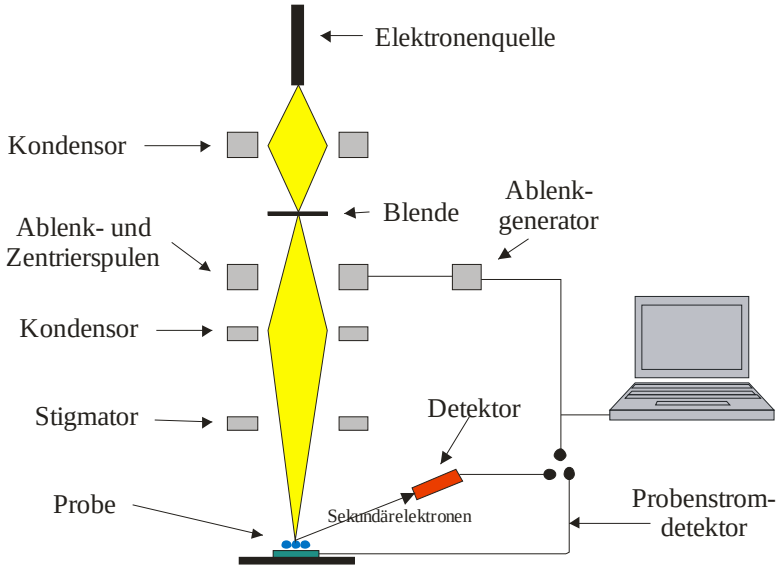


Abb. 3.4: Schematischer Aufbau eines REM.

Die Rasterelektronenmikroskopie wurde genutzt, um die Oberflächen-Morphologie von Polymer-Nanopartikeln zu untersuchen. Außerdem wurde durch die Auswertung mehrerer Rasterelektronenmikroskopiebilder die durchschnittliche Porengröße der SiO_2-Matrices ermittelt.

3.3 Thermogravimetrische Analyse

Bei der Thermogravimetrischen Analyse (TGA) wird die Massenänderung einer Probe in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Bei einer TGA-Messung liegt die zu analysierende Substanz in einem feuerfesten, inerten Tiegel vor und wird durch ein Temperaturprogramm erhitzt. Parallel dazu wird die Masse der Substanz mittels Mikrowaage gemessen. Beim Erhitzen gibt die Probe durch Zersetzungsreaktionen Komponenten ab und verursacht dadurch eine gravimetrisch detektierbare Veränderung der Masse. Um die thermische Belastbarkeit der

synthetisierten Polyimide und –aramide zu bestimmen, wurden mittels thermogravimetrischer Analysen die Zersetzungstemperaturen ermittelt. Auch die Zersetzungstemperatur der IF (EMI)Tf_2N wurde mittels TGA analysiert.

3.4 Dynamische Lichtstreuung

Die dynamische Lichtstreuung (DLS), oder auch Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS), ist ein Verfahren zur Charakterisierung von Teilchengrößen und Größenverteilungen von kolloidal gelösten Partikeln bzw. Tröpfchen [208]. Der Messbereich einer DLS-Messung liegt dabei zwischen 1 und ca. 2000 nm. In der vorliegenden Arbeit wurde die DLS benutzt, um die Größe der synthetisierten Polymer-Nanopartikel und die temperaturabhängige Größenänderung der PNIPAM-Partikel zu detektieren.

Bei einer DLS-Messung nutzt man die monochromatische, kohärente Strahlung eines Lasers als Lichtquelle. Dieser Lichtstrahl wird dann durch die kolloidale Probe geleitet, wodurch er an den in der Probe vorhandenen Teilchen gestreut wird. Die Intensität *I* dieses Streulichtes wird bei verschiedenen Winkeln ϑ mittels eines Photomultipliers gemessen. Da sich die Teilchen im kolloidalen System auf Grund der *Brown*schen Molekularbewegung bewegen, erfährt das Streulicht in Abhängigkeit von Geschwindigkeit und Richtung der Bewegung durch den *Doppler*effekt eine Frequenzverschiebung $\Delta\upsilon = \upsilon_{Gemessen} - \upsilon_0$. Durch dieses $\Delta\upsilon$ wird das gestreute Licht symmetrisch verbreitert. Die Halbwertsbreite Γ dieser Frequenzverbreiterung $\Delta\upsilon$ ist proportional zum translatorischen Diffusionskoeffizienten *D*. Da die Geschwindigkeiten der Teilchen in der Probe im Vergleich zur Lichtgeschwindigkeit sehr gering sind, lässt sich die Frequenzverbreiterung experimentell nicht direkt bestimmen. Allerdings enthält das gestreute und mittels Photomultiplier detektierte Licht die gesamten Informationen über die Bewegung der Partikel des kolloidalen Systems. Somit kann man die Informationen über Größe und Größenverteilung aus dem Streulicht gewinnen. Diese Informationen erlangt man durch das *Wiener-Chintchin*-Kriterium, das besagt, dass die Frequenzverteilung $I(\omega)$ die *Fourier*-Transformation der korrespondierenden Zeit- oder Autokorrelationsfunktionen $f(t)$ ist.

Das Prinzip der Methode beruht damit auf der Messung der Intensität des Streulichtes in Abhängigkeit der Zeit. Dabei wird eine Korrelationsfunktion *f* erstellt, bei der die Intensität *I* zum Zeitpunkt *t* mit der Intensität zu einem späteren Zeitpunkt $t+\tau$ verglichen wird. Die Kor-

relation gibt dann die Strecke an, um welche sich ein Teilchen im Zeitraum τ bewegt hat. Dabei gilt für das Teilchen und dessen Geschwindigkeit:

- Je größer das Teilchen, desto langsamer ist es, die Korrelation nimmt langsam ab.
- Je kleiner das Teilchen, desto schneller ist es, die Korrelation nimmt schnell ab.

Betrachtet man den Idealfall von monodispersen, kugelförmigen Partikeln, die in sehr großer Verdünnung und ohne gegenseitige Wechselwirkungen vorliegen, so gilt für die Korrelationsfunktion *f(t)* die einfache exponentielle Gleichung:

$$f(t) = A * exp\ (-q^2 D_T\, t\ ) \qquad \text{(Gl. 16)}$$

Dabei ist *A* der präexponentielle Faktor, *q* der Streulichtvektor, *t* die Zeit und D_T der translationale Diffusionskoeffizient. Aus diesem translationalen Diffusionskoeffizient kann der hydrodynamische Radius r_H eines Teilchens mittels der *Stokes-Einstein*-Gleichung berechnet werden:

$$r_H = \frac{k_B T}{6\pi\eta D_T} \qquad \text{(Gl. 17)}$$

Dabei ist r_H der hydrodynamischer Radius, k_B die *Boltzmann*-Konstante, *T* die Temperatur, η die dynamische Viskosität der kontinuierlichen Phase und D_T der translationale Diffusionskoeffizient.

Abbildung 3.5 zeigt den schematischen Aufbau eines DLS-Gerätes mit den einzelnen Komponenten.

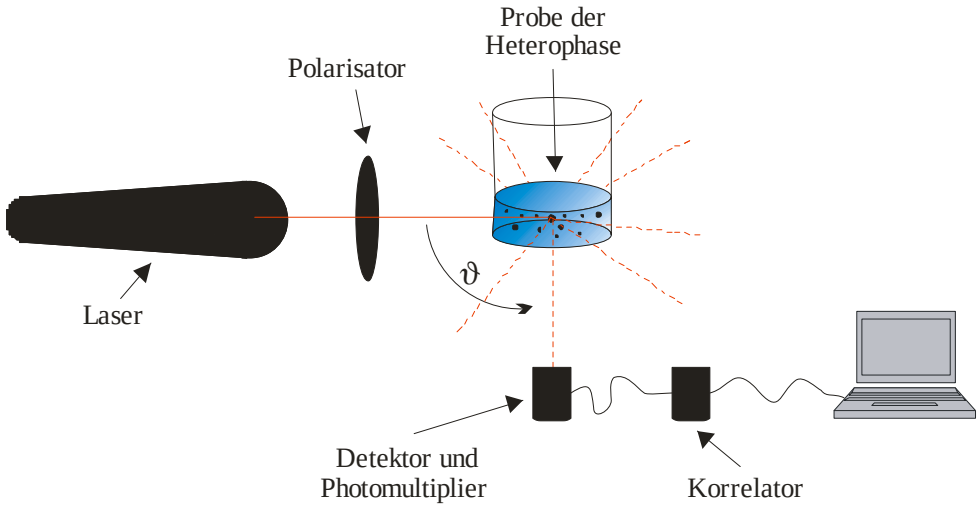


Abb. 3.5: Schematischer Aufbau eines DLS-Gerätes.

Der Winkel ϑ ist der Winkel zwischen Strahlungsquelle und Detektor, der Detektions- oder Streuwinkel. Der in der Abteilung Organische Chemie III an der Universität Ulm verwendete

Malvern Zetasizer besitzt bauartbedingt einen Detektionswinkel von 173°, der am Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz verwendete NICOMP Particle Sizer arbeitet mit einem Detektionswinkel von 90°. Die Zählrate (Anzahl der Photonen pro Zeiteinheit) ist der Intensität des Streulichts proportional und schwankt für jeden Streuwinkel ϑ statistisch um einen Mittelwert. Der Mittelwert der Zählrate nimmt mit steigendem Streuwinkel $\vartheta < 90°$ ab, da sich mit wachsendem Streuwinkel bis 90° das durch die Schnittfläche von Primärstrahl und gestreuten Sekundärstrahl definierte Streuvolumen verkleinert. Bei Winkeln von $\vartheta > 90°$ steigt die Zählrate wieder an, da auch das Streuvolumen wieder zunimmt. Dieser Sachverhalt wird in Abbildung 3.6 schematisch erläutert, das Streuvolumen ist in beiden Fällen rot gekennzeichnet.

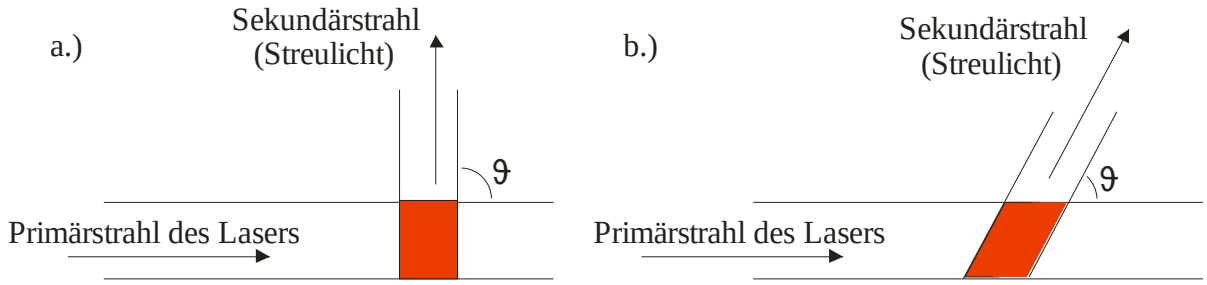


Abb. 3.6: a.) Streuwinkel $\vartheta = 90°$, kleines Streuvolumen; b.) Streuwinkel $\vartheta < 90°$, deutlich größeres Streuvolumen.

Aus dem zeitlichen Verlauf der Zählrate wird die bereits erwähnte Autokorrelationsfunktion $f(t)$ berechnet. Da die Korrelationszeit t_C umgekehrt proportional zum Streuvektor und somit zum Streuwinkel ϑ ist, fallen bei linearer Auftragung gegen t die exponentiellen Kurven der winkelabhängigen Autokorrelationsfunktionen immer steiler ab. Größere Streuwinkel führen deshalb zu kürzeren Korrelationszeiten und einer genaueren Bestimmung des translationalen Diffusionskoeffizienten. Deshalb sind Streuwinkel $\vartheta > 90°$ aufgrund des größeren Streuvolumens besser geeignet um uneinheitlichere Polymerlatices zu analysieren.

4. Resultate und Diskussion

4.1 Synthesen von hochtemperaturbeständigen Nanopartikeln

In diesem Abschnitt werden die Synthesen von hochtemperaturbeständigen Polyimid- und Polyaramid-Nanopartikeln beschrieben. Die Synthesen werden in der ionischen Flüssigkeit 1-Ethyl-3-methyl-imidazolium bis(trifluormethansulfonyl)imid (EMI)Tf_2N als kontinuierlicher Phase durchgeführt. Nach der Synthese werden die Polymere von der IF abgetrennt und charakterisiert. Zusätzlich wird die Synthese von zwei IF erläutert.

4.1.1 Synthesen der ionischen Flüssigkeiten

4.1.1.1 Synthese von (EMI)Tf_2N

Die in dieser Arbeit als Heterophase verwendete IF (EMI)Tf_2N wurde über eine 2-Stufen-Synthese hergestellt. Diese Art der Synthese wurde von *Bonhote et al.* ausführlich beschrieben [14]. Dabei wird im ersten Schritt über eine N-Alkylierung von 1-Methylimidazol mit Bromethan die Vorstufe 1-Ethyl-3-methylimidazolium bromid dargestellt. Im zweiten Schritt, der Anionen-Metathese, wird das Bromid-Anion dann gegen das gewünschte Tf_2N^--Anion ausgetauscht. Dieser Austausch findet in wässriger Umgebung durch die Zugabe von $LiTf_2N$ statt. Nach der Anionen-Metathese wird das überflüssige Ionenpaar LiBr entfernt und die erhaltene IF am Hochvakuum getrocknet. Der Schmelzpunkt von (EMI)Tf_2N wurde mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) ermittelt und liegt bei -2 °C.

4.1.1.2 Synthese von N-Propyl-1-azabicyclo[2.2.2]octan bis(trifluormethansulfonyl)imid (PrQuin)Tf_2N

Im Laufe der Doktorarbeit wurde die Löslichkeit von Polymeren in der IF (EMI)Tf_2N mittels NMR-Messungen analysiert. Durch die dabei gewonnenen Erkenntnisse wurde untersucht, ob ionische Flüssigkeiten auch für andere, in konventionellen Lösemitteln unlösliche Verbindungen wie z.B. diskotische Moleküle als Lösemittel in der NMR-Spektroskopie genutzt werden können. Solch eine IF sollte für NMR-Messungen bei 80 °C geeignet sein und im Bereich der aromatischen Protonen keine Signale zeigen. Als Grundkörper wurde 1-Azabicyclo[2.2.2]octan gewählt. Mittels N-Alkylierung durch Brompropan wurde der Propylrest eingeführt. Die Anionen-Metathese mit $LiTf_2N$ fand in wässriger Umgebung statt. Abbildung 4.1 zeigt schematisch die beiden Darstellungsschritte. Der Schmelzpunkt der synthetisierten IF (PrQuin)Tf_2N wurde mittels DSC bestimmt, er liegt bei $T_{Schmp.}$ = 65 °C. (PrQuin)Tf_2N

wurde für weitere Untersuchungen als potentielles Lösemittel der NMR-Spektroskopie-Abteilung übergeben.

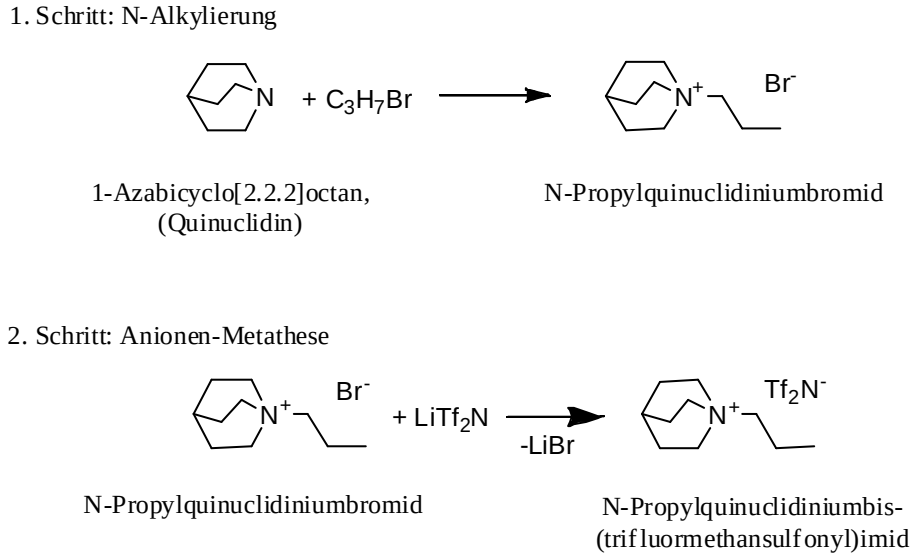


Abb. 4.1: 2-Stufen-Synthese der quinuclidinbasierenden ionischen Flüssigkeit (PrQuin)Tf_2N.

4.1.2 Polykondensationsreaktionen zur Synthese eines Polyaramids.

Als Polyaramide bezeichnet man die spezielle Unterklasse der Polyamide, bei der mindestens 85% der Amidgruppen direkt an aromatische Ringe gebunden sind. Polyaramide zeichnen sich durch sehr hohe Festigkeit, hohe Schlagzähigkeit, hohe Bruchdehnung, gute Schwingungsdämpfung sowie hervorragende Beständigkeit gegenüber Säuren und Laugen aus. So werden Polyaramide zum Beispiel als Material für Hochleistungs-Fasern im Motorsport, bei High-End-Segelbooten, in der Luft- und Raumfahrt und in kugelsicheren Westen eingesetzt. Die Darstellung eines Polyaramids erfolgt aus einem aromatischen Säuredichlorid und einem aromatischen Diamin. Die Reaktion wurde früher als Lösungspolykondensation in dem aprotischen Lösungsmittel Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) durchgeführt. Mittlerweile wird HMPT wegen seiner hochgradig kanzerogenen Wirkungen nicht mehr als Lösemittel eingesetzt. Die zeitgemäße Synthese eines Polyaramids verläuft als Polykondensation in einer Aufschlämmung von Calciumchlorid ($CaCl_2$) in NMP als Lösungsmittel. Das ionische $CaCl_2$ hat dabei die Aufgabe, die intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den einzelnen Amidgruppen aufzubrechen, und das organische NMP dient als Lösungsmittel für das aromatische Polymer. Während der Polymerisation wird das entstandene Polymer mit verdünnter Natronlauge gewaschen, um die als Nebenprodukt entstehende Salzsäure zu neutralisieren. Das zugesetzte $CaCl_2$, das entstandene NaCl und das NMP werden nach der Koagula-

tion und Extraktion des Polyaramids zurückgewonnen. Nach der Polymerisation wird das Polymer in konzentrierter Schwefelsäure gelöst und dann mittels Extrusions- und Spinnverfahren verarbeitet [209]. Durch die Zugabe dieser Hilfsreagenzien sind nach der konventionellen Synthese von Polyaramiden Aufreinigungs- und Isolierungsschritte nötig.

Die in dieser Arbeit beschriebene Synthese des Polyaramids *p*-Phenylenterephthalamid erfolgt ohne den Zusatz von Hilfsreagenzien und verläuft als Heterophasenpolykondensation. Als kontinuierliche Phase dient dabei (EMI)Tf_2N. Mit der Heterophasenpolykondensation wird ein Polymerisationsverfahren verwendet, bei dem eine Polymerdispersion mit Polyaramid-Nanopartikeln entsteht. Diese Nanopartikel können direkt zur Funktionalisierung von Oberflächen oder in anderen Anwendungen eingesetzt werden. Umständliche Verfahren zur Verarbeitung, wie sie bei konventionellen Polyaramiden nötig sind [210], entfallen. Nach der Polykondensation wird das gebildete Polymer aus der kontinuierlichen Phase durch Zentrifugation entfernt. Eventuell verbliebene Reste der ionischen Flüssigkeit werden durch nochmaliges Spülen des Polymers entfernt. Weitere Aufreinigungs- und Isolierungsschritte sind nicht erforderlich. Das in dieser Arbeit synthetisierte *p*-Phenylenterephthalamid **PAR 1** ist das einfachste AA-BB *p*-Polyaramid, bekannt ist es unter seinem Handelsnamen „Kevlar“. Die Darstellung erfolgt aus Terephthalsäuredichlorid und *p*-Phenylendiamin durch eine Heterophasenpolykondensation in (EMI)Tf_2N als kontinuierlicher Phase. Die Synthese von **PAR 1** aus den angegebenen Monomeren ist in Abbildung 4.2 schematisch dargestellt.

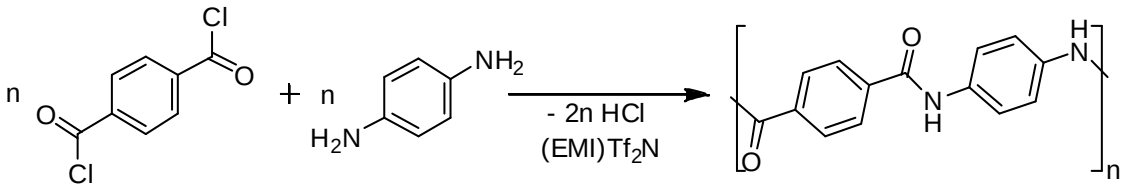


Abb. 4.2: Synthese von *p*-Phenylenterephthalaramid **PAR 1**.

Die Charakterisierung der isolierten und getrockneten Partikel erfolgte mittels IR-Spektroskopie. In Abbildung 4.3 ist das IR-Spektrum abgebildet.

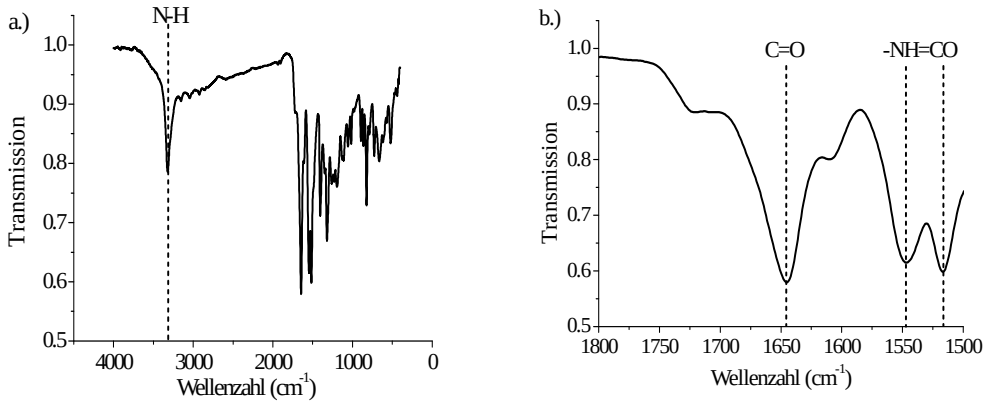


Abb. 4.3: IR-Spektren des Polyaramids **PAR 1**, a.) gesamtes Spektrum; b.) Bereich der charakteristischen Banden.

Die in den Abbildungen 4.3 a.) + b.) gezeigten Spektren zeigen sehr deutlich die für eine Amidbindung charakteristischen IR-Banden. Die jeweiligen Schwingungen sind in den Spektren gekennzeichnet: Bei 3318 cm^{-1} liegt die Bande der N-H-Schwingungen, bei 1645 cm^{-1} erscheint die Bande der C=O-Schwingung und bei 1516 und 1547 cm^{-1} liegt die Schwingung der -NHC=O-Gruppe. Zur Bestimmung der Partikelgröße wurden DLS-Messungen der Nanopartikel durchgeführt. Dazu wurden die Nanopartikel nach der oben beschriebenen Isolierung und Trocknung ohne den Zusatz eines Tensids mittels Ultraschallbad in Wasser redispergiert, der Feststoffgehalt dieser Dispersion betrug ~ 2%. Die Dispersion ist für 3 h stabil, dann beginnt die Sedimentation der Partikel. Die DLS-Messung ergab einen hydrodynamischen Partikeldurchmesser von 253 nm bei einer Standardabweichung von 10%. Zur Analyse der Struktur der Nanopartikel wurden TEM-Aufnahmen angefertigt, diese sind in Abbildung 4.4 gezeigt.

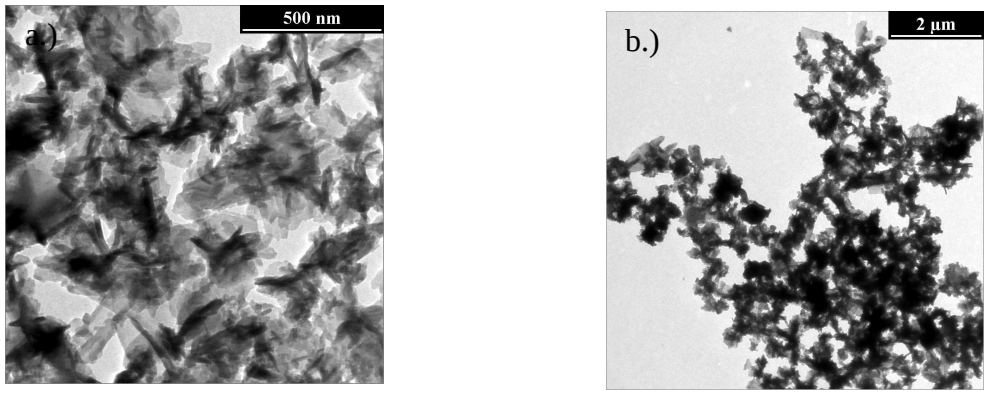


Abb. 4.4: a.) + b.) TEM-Aufnahmen der Polyaramidpartikel **PAR 1** bei unterschiedlicher Vergrößerung.

Auf den Abbildungen sind Nanopartikel in einem Größenbereich von ca. 200 bis 350 nm erkennbar. Außerdem kann man in Abb. 4.4 a.) deutlich kristalline Strukturen in Form von Nadeln und länglichen Plättchen erkennen. Zur Analyse der Morphologie dieser Partikel wurden REM-Aufnahmen der pulvrigen Polyaramidproben durchgeführt. Diese sind in Abbildung 4.5 aufgeführt.

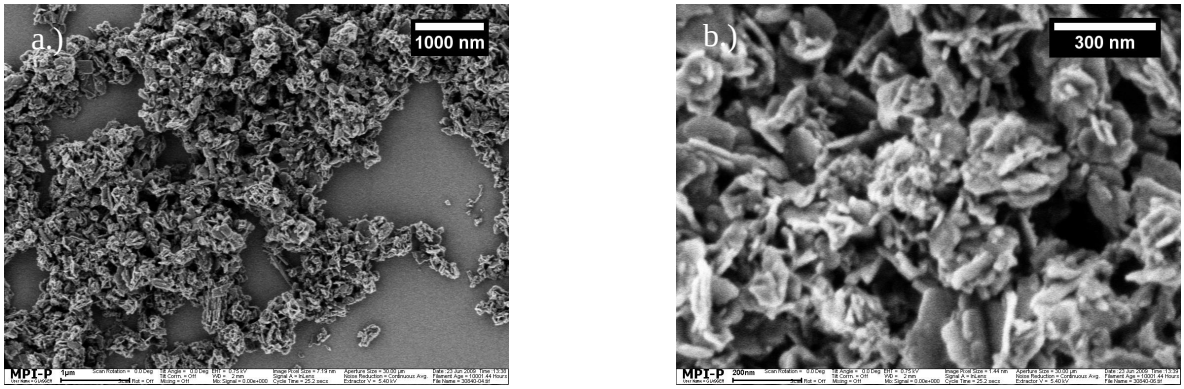


Abb. 4.5: a.) + b.) REM-Aufnahmen der Polyaramidpartikel **PAR 1** bei unterschiedlicher Vergrößerung.

Auch auf den beiden REM-Bildern ist deutlich die einheitliche Form der Partikel zu erkennen. In Abb. 4.5 b.) erkennt man, dass die einzelnen Polyaramidpartikel eine durchschnittliche Größe von ~ 250 nm besitzen und aus mehreren Plättchen aufgebaut sind. Diese Plättchen besitzen eine eher glatte Oberfläche und sind ca. 5-10 nm dick.

Die in den TEM- und REM-Aufnahmen erkennbare, regelmäßige Struktur der einzelnen Partikel wurde mittels Weitwinkel-Röntgenstreuung. (engl. „wide angle x-ray scattering“, WAXS) analysiert, um eventuell kristalline Bereiche in den Partikeln nachzuweisen. In Abbildung 4.6 a.) ist das Refraktogramm dargestellt.

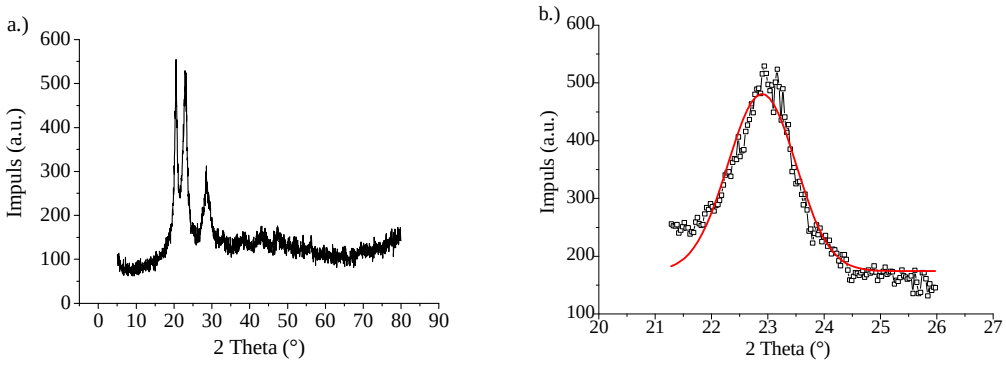


Abb. 4.6: a.) Refraktogramm der Weitwinkel-Röntgenstreu-Analyse des Polyaramids **PAR 1**; b.) Detaillierte Abbildung des Peaks bei 2θ = 22.89° mit gefittetem Verlauf.

Im Refraktogramm von **PAR 1** sieht man mehrere deutliche Peaks, welche sich vom Untergrundrauschen abheben. Somit bestätigt sich die durch die TEM/REM-Bilder gewonnene Erkenntnis, dass die Partikel partiell eine kristalline Struktur besitzen. Durch einen Literaturabgleich der einzelnen Peaks konnte der Peak bei 2θ = 20.53° der Netzebene 110 und der Peak bei 2θ = 22.89° der Netzebene 200 zugeordnet werden [211]. Der Peak bei 2θ = 22.89° ist in Abbildung 4.6 b.) nochmals detailliert abgebildet. Die Messwerte im Bereich von 2θ = 21.3° bis 2θ = 26° wurden mittels eines nichtlinearen Kurven-Fits durch die Anwendung der Gaußfunktion ($y = y_0 + \frac{A}{w\sqrt{\pi/2}} e^{-2\frac{(x-x_e)^2}{w^2}}$) gefittet. Der gefittete Verlauf ist in Abb. 4.6 b.) zusätzlich zu den schwarzen Messwerten als rote Linie eingezeichnet. Die ermittelte Halbwertsbreite des gefitteten Peaks beträgt 1.20°. Die durchschnittliche Kristallitgröße *L* senkrecht zur reflektierenden Netzebene lässt sich mit Hilfe der *Scherrer*-Gleichung berechnen:

$$L = \frac{K * \lambda}{B * \cos\theta} \qquad \text{(Gl. 18)}$$

λ ist die Wellenlänge des verwendeten $Cu_{K\alpha 1}$– Primärstrahls und beträgt λ = 1.54 Å. *K* ist eine dimensionslose Konstante, die von der Kristallform abhängt, deren Wert zwischen 0,89 und 1,39 liegt und in diesem Fall 0.9 beträgt. Werden die aus dem Refraktogramm ermittelten Werte in die Formel eingesetzt, ergibt sich für die durchschnittliche Korngröße *L* des Kristallits senkrecht zur 200-Netzebene ein Wert von *L* = 70.6 Å. Die Kristallitgröße liegt damit unter der in der Literatur erwähnten Kristallitgröße von bis zu 111 Å [211].
Die thermische Stabilität der Partikel wurde mittels einer TGA-Messung analysiert. Dabei ergab sich für das synthetisierte Polyaramid **PAR 1** eine Zersetzungstemperatur von ca. 550 °C. Damit ist die thermische Stabilität der mittels Heterophasenpolykondensation in (EMI)Tf_2N synthetisierten Polyaramidpartikel vergleichbar mit der thermischen Stabilität von konventionell hergestellten Polyaramiden. Deren thermische Zersetzung beginnt bei Temperaturen ab ~ 560 °C [211].

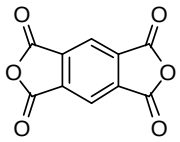
Das TGA-Ergebnis hat gezeigt, dass die thermische Stabilität der mittels Heterophasenpolykondensation synthetisierten Polyaramidpartikel mit der von konventionell erzeugtem Polyaramid vergleichbar ist. Die durch DLS ermittelte Größe der Partikel beträgt ~ 250 nm. Die TEM-Aufnahmen zeigen teilkristalline Partikel deren Feinstruktur mittels REM weiter untersucht wurde. Dabei zeigte sich, dass die einzelnen Partikel aus kleinen Plättchen bestehen. Somit ermöglicht die Heterophasenpolykondensation die Synthese von hochtemperatur-

beständigen Polyaramid-Nanopartikeln, die durch ihre durchschnittliche Partikelgröße von ~ 250 nm vielfältig eingesetzt werden können.

4.1.3 Polykondensationsreaktionen zur Synthese eines Polyimids.

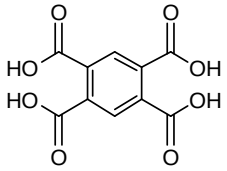
Nach der erfolgreichen Synthese eines Polyaramids wurde die Möglichkeit der Synthese eines Polyimids untersucht. Polyimide gehören zu den bekanntesten Vertretern der Klasse der hochtemperaturbeständigen Polymere. Wie in der Einleitung und im Theorieteil erwähnt, beinhaltet die konventionelle Synthese von Polyimiden den Einsatz von verschiedenen Hilfsreagenzien und Reaktionstemperaturen von teilweise mehr als 300 °C. Diese Bedingungen werden durch die Heterophasensynthese in (EMI)Tf_2N durch die in 2.1 und 2.3 erläuterten, spezifischen Eigenschaften einer ionischen Flüssigkeit hinfällig. Die Synthesen der einzelnen Polyimide sind nach den verwendeten Dianhydriden oder Tetracarbonsäuren gegliedert. Die einzelnen Polyimide werden durch die Kombination einer Zahl **1 - 6** und eines Buchstabens **a – e** gekennzeichnet. Die Nummer steht dabei für die Tetracarbonsäure-/ Dianhydrid-Komponente und der Buchstabe für die Diamin-Komponente. Eine Übersicht über alle verwendeten Tetracarbonsäure- oder Dianhydrid-Komponenten gibt Abbildung 4.7, über die verwendeten Diamin-Komponenten Abbildung 4.8.

Monomer **1**:



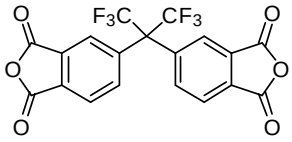
Benzol-1,2,4,5-tetracarbonsäuredianhydrid, (Pyromellitsäuredianhydrid)

Monomer **2**:



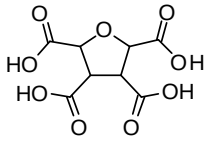
Benzol-1,2,4,5-tetracarbonsäure, (Pyromellitsäure)

Monomer **3**:



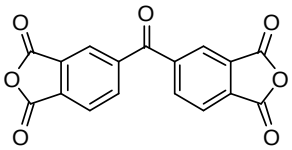
4,4'-Hexafluorisopropylidendi-(phthalsäureanhydrid), (6FDA)

Monomer **4**:



Tetrahydrofuran-2,3,4,5-tetracarbonsäure

Monomer **5**:



3,3',4,4'-Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid

Abb. 4.7: Übersicht über die in den Synthesen der Polyimide verwendeten Tetracarbonsäure- oder Dianhydrid-Komponenten.

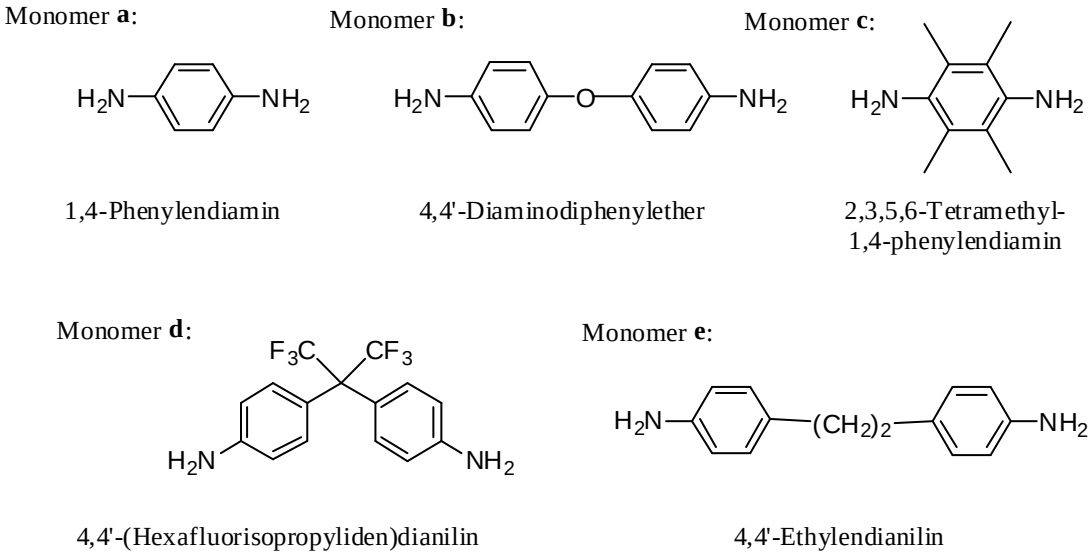


Abb. 4.8: Übersicht über die in den Synthesen der Polyimide verwendeten Diamin-Komponenten.

Die bei der Beschreibung der einzelnen Synthesen benutzten Trivialnamen oder Abkürzungen der verwendeten Monomere sind in Klammern ergänzt.

4.1.3.1 Synthesen von Polyimid-Nanopartikeln mit Pyromellitsäureanhydrid als Edukt.

Das einfachste aromatische Dianhydrid ist das Pyromellitsäuredianhydrid. Es diente als Edukt für eine Vielzahl von Polyimiden mit verschiedenen eingesetzten Diaminen. In Abbildung 4.9 wird das Schema der Polykondensation unter Beteiligung von Pyromellitsäuredianhydrid und eines Diamins gezeigt. Die Synthese der Polyimide verläuft analog der unter 4.1.2 beschriebenen Vorgehensweise bei der Synthese des Polyaramids.

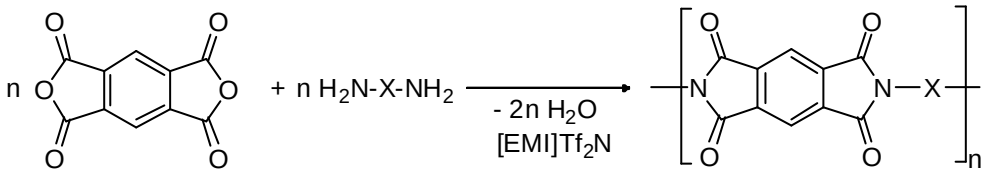


Abb. 4.9: Synthese eines Polyimids, basierend auf Pyromellitsäureanhydrid.

Während der Polykondensation findet keine Koagulierung des Produkts statt, das Polyimid liegt auch nach Ende der Synthese als stabile Heterophase in (EMI)Tf_2N vor. Zur Isolierung der Polyimid-Nanopartikel wird Aceton zugegeben und das darin unlösliche Polyimid mittels Zentrifugation abgetrennt. Die Charakterisierung der Partikel erfolgt mittels IR-Spektro-

skopie. Die für die Bildung eines Polyimidringes typischen Banden liegen bei 1785 cm^{-1} und 1725 cm^{-1}. Das Vorhandensein dieser Banden in Verbindung mit dem Verschwinden der Amidschwingungsbande –NHC=O bei 1516 cm^{-1} und 1547 cm^{-1} zeigt die vollständige Synthese des Polyimids an. In Abbildung 4.10 a.) sieht man das Spektrum des Polyamids **1a**, in Abb. 4.10 b.) wird der Bereich der charakteristischen Banden nochmals extra hervorgehoben.

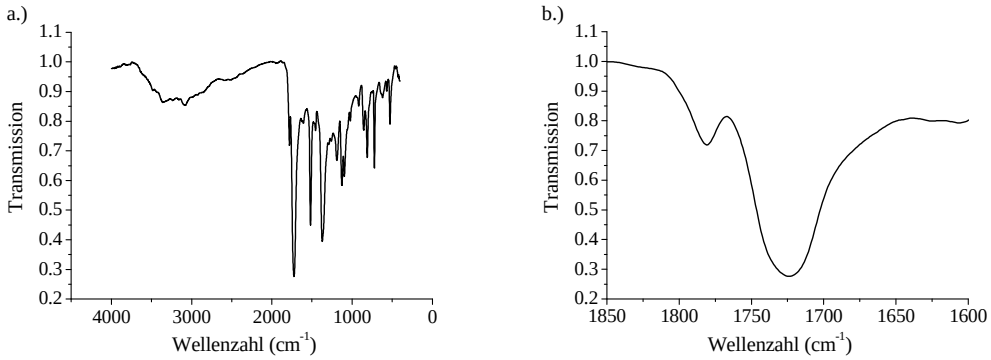


Abb. 4.10: IR-Spektrum des Polyimids **1a**, a.) komplettes Spektrum; b.) der Bereich der charakteristischen Banden.

In Abb. 4.10 b.) sind die beiden charakteristischen IR-Banden eines Polyimids bei 1725 cm^{-1} und 1781 cm^{-1} deutlich erkennbar. Die auf eine unvollständige Umsetzung hinweisende IR-Bande der Amidgruppe ist nicht mehr vorhanden.

Die Teilchengröße der verschiedenen Polyimid-Nanopartikel wurde durch DLS-Messungen ermittelt. Dazu wurde die jeweilige Probe ohne den Zusatz eines Tensids mittels Ultraschall in Wasser redispergiert, der Feststoffgehalt dieser Dispersion betrug ~ 2%. Die Dispersion ist für 2 h stabil, dann beginnen die Partikel zu sedimentieren. Die ermittelten Partikelgrößen der Proben sind in Tabelle 4.1 erfasst. Zusätzlich wird noch die Standardabweichung der jeweiligen Messung angegeben. Die Teilchengrößen der verschiedenen Polymerpartikel liegen bis auf eine Ausnahme mit 880 nm im Bereich von 360 bis 500 nm. Diese Varianz der Partikelgröße kann durch die verschiedene Polarität der verwendeten Diamine erklärt werden. Deshalb lagern sich die einzelnen Diamine unterschiedlich an der Grenzfläche zur IF an und beeinflussen dadurch das räumliche Ausmaß der Monomer-Domänen in der IF.

Tabelle 4.1: Übersicht über die mit DLS ermittelten Partikelgrößen.

Probe	hydrodyn. Partikelgröße (nm)	Standardabweichung (%)
1a	878	14.0
1b	384	11.8
1c	497	5.1
1d	366	11.3
1e	400	16.8

Die Temperatur, ab der eine Zersetzung des Polymers einsetzt, ist in der Klasse der Hochleistungspolymere eine wichtige Eigenschaft. Die thermische Belastbarkeit der auf Pyromellitsäuredianhydrid basierenden Polyimide wurde mittels TGA ermittelt. Die Ergebnisse der einzelnen Analysen sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst.

Tabelle 4.2: Übersicht über die Zersetzungstemperaturen der auf Pyromellitsäuredianhydrid basierenden Polyimide.

Probe	Zersetzungstemperatur (in °C)
1a	538
1b	575
1c	546
1d	570
1e	487

Die bis auf eine Ausnahme alle oberhalb von 530 °C liegenden Zersetzungstemperaturen der einzelnen Polyimide zeigen, dass die Synthese hochtemperaturbeständiger Polyimid-Nanopartikel mittels der Heterophasenpolykondensation in (EMI)Tf_2N möglich ist. Die vollständige Imidisierung der Partikel wurde durch IR-Spektroskopie untersucht. In den IR-Spektren der verschiedenen Polyimid-Proben sind keine Banden einer verbliebenen Amidgruppe bei 1516 und 1547 cm^{-1} mehr erkennbar. Die Teilchengrößen dieser synthetisierten Nanopartikel hängen von der Polarität des verwendeten Diamins ab und liegen zwischen 366 und 878 nm.

4.1.3.2 Synthesen von Polyimid-Nanopartikeln mit Pyromellitsäure als Edukt.

Nachdem die Synthese der von Pyromellitsäuredianhydrid ausgehenden Partikel erfolgreich war, wurde Pyromellitsäure als Edukt eingesetzt. Damit wurde gezeigt, dass die Synthese von Polyimid-Nanopartikeln, ausgehend von der einfachsten aromatischen Tetracarbonsäure, ebenfalls möglich ist. Dazu wurde der identische Ansatz zu **1b**, das Polyimid **2b**, synthetisiert. In Abbildung 4.11 ist schematisch die Synthese eines Polyimids, ausgehend von Pyromellitsäure, dargestellt. Die Synthese und Isolierung des Polyimids erfolgte laut der bereits beschriebenen Abfolge.

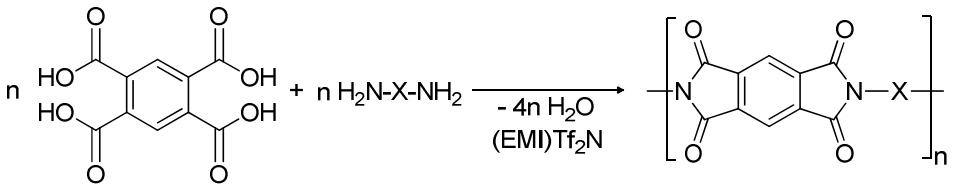


Abb. 4.11: Synthese eines Polyimids, ausgehend von Pyromellitsäure.

Nach Polymerisation und Isolierung wurde das Polyimid mittels IR-Spektroskopie charakterisiert, das Spektrum ist in Abbildung 4.12 a.) dargestellt, in Abb. 4.12 b.) wird der Bereich der charakteristischen Banden nochmals extra hervorgehoben.

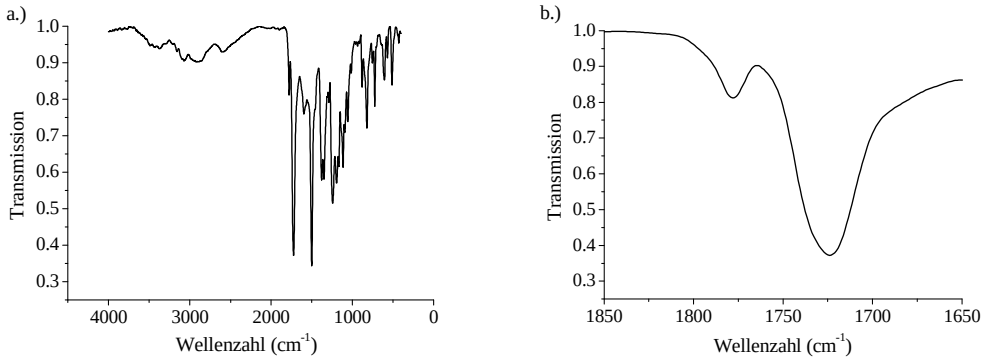


Abb. 4.12: IR-Spektrum des Polyimids **2b**, a.) komplettes Spektrum; b.) der Bereich der charakteristischen Banden.

In Abb. 4.12 b.) sind die beiden charakteristischen Imid-Banden bei 1723 cm^{-1} und 1779 cm^{-1} klar erkennbar. Das Polyimid **2b** konnte ohne den Zusatz eines Tensids mittels Ultraschall in Wasser redispergiert werden, der Feststoffgehalt betrug ~ 2%. Die Dispersion ist für 2 h stabil, danach setzt die Sedimentation ein. Mittels DLS wurde die Teilchengröße der so redisper-

gierten Nanopartikel bestimmt, sie liegt bei 218 nm bei einer Standardabweichung von 11.7%. Die Zersetzungstemperatur der Polyimid-Nanopartikel wurde mittels TGA ermittelt, die Messung ergab einen Wert von 580 °C.

Der übereinstimmende Vergleich der IR-Spektren der beiden Polyimide **1b** und **2b** zeigt deutlich, dass die Synthese des Polyimids, ausgehend von Pyromellitsäure, ebenfalls möglich ist. Auch die mittels TGA ermittelten Zersetzungstemperaturen stimmen überein. Die beiden Ergebnisse zeigen, dass für die Synthese von Polyimid-Nanopartikeln in (EMI)Tf_2N als Heterophase auch eine Tetracarbonsäure als Monomer verwendet werden kann. Weder die chemische Struktur noch die thermische Belastbarkeit des erhaltenen Polyimids werden durch die Wahl des Edukts beeinträchtigt.

4.1.3.3 Synthesen von Polyimid-Nanopartikeln mit 4,4'-Hexafluorisopropyliden-di(phthalsäureanhydrid) als Edukt.

Zur Synthese von funktionalisierten Polyimid-Nanopartikeln wurde als Monomer das Dianhydrid 4,4'-Hexafluorisopropylidendi(phthalsäureanhydrid) (6FDA) verwendet. Im Gegensatz zu den auf Pyromellitsäure basierenden aromatischen Polyimiden enthält das Polyimid durch die Verwendung von 6FDA pro AA/BB-Einheit zwei Trifluormethylgruppen. 6FDA wird bereits zur Synthese von funktionellen Membranen und als Monomer für vielseitig einsetzbare Polyimide verwendet [212-214]. Die schematische Synthese eines Polyimids mit 6FDA als Monomer wird in Abbildung 4.13 gezeigt.

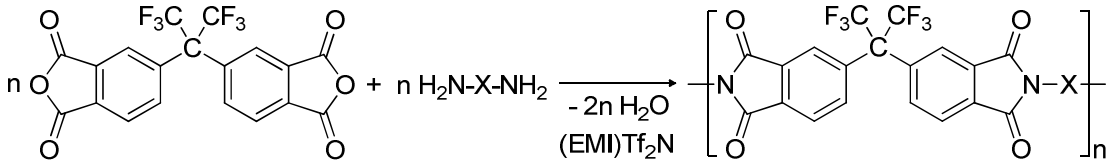


Abb. 4.13: Synthese eines Polyimids, ausgehend von 6FDA.

4.1.3.3.1 Synthese des Polyimids **3a** und Analyse der dabei auftretenden Phänomene.

Wie bei der Verwendung von Pyromellitsäuredianhydrid als Monomer wurden auch mit 6FDA verschiedene Polyimide durch die Kombination mit unterschiedlichen Diamin-Molekülen synthetisiert. Die Synthese und Isolierung der verschiedenen Polyimid-Nanopartikel verläuft dabei analog zu den oben erwähnten Polyimiden. Die Ausnahme ist die Synthese des Polyimids **3a**. Während der Polymerisationszeit von 5 Tagen ist am 3. Tag die Heterophase nicht mehr erkennbar, der Reaktionsansatz liegt als leicht gelbe, transparente Phase vor. In

Abbildung 4.14 wird diese visuelle Veränderung des Reaktionsansatzes anhand zweier Bilder gezeigt.

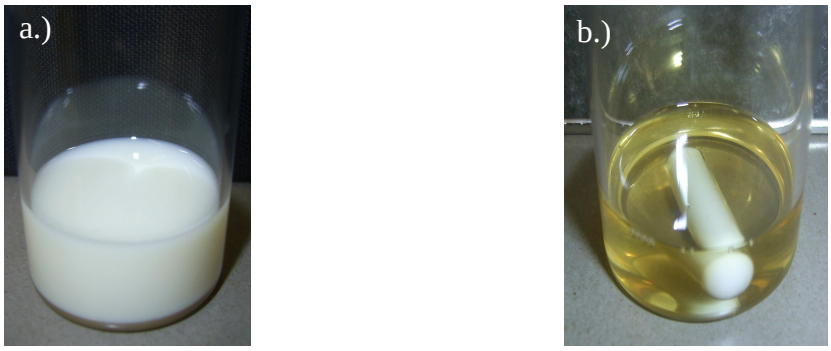


Abb. 4.14: Bilder des Ansatzes zur Synthese von **3a**, a.) homogene Heterophase nach 1. Tag; b.) transparente Phase nach 3 Tagen.

In Bild 4.14 a.) ist die weiße, homogene Heterophase sichtbar. Es sind keine Verklumpungen oder sonstige Inhomogenitäten in der Heterophase erkennbar. In Abbildung 4.14 b.) ist diese Heterophase nicht mehr sichtbar, der Reaktionsansatz ist transparent. Zur Analyse des transparenten Reaktionsansatzes wurden mehrere Methoden angewendet. Zunächst wurde mittels NMR-Spektroskopie untersucht, ob das entstandene Polyimid wirklich gelöst vorliegt oder ob durch mehrere einzelne, unabhängig voneinander ablaufende Reaktionen ein isorefraktives System entsteht. Parallel dazu wurde mittels DLS die Partikelgröße analysiert. Zusätzlich wurden noch Cryo-TEM-Aufnahmen gemacht, um eventuell vorhandene Partikel in der transparenten Phase zu detektieren. Cryo-TEM wurde genutzt, da diese Methode eine minimalinvasive Analyse des Systems ohne den Zusatz eines zusätzlichen Lösungsmittels ermöglicht.

Die NMR-Spektroskopie wurde als Lösungs-NMR durchgeführt. Dadurch sollte geklärt werden ob bewegliche ^{1}H- oder ^{19}F-Atome detektiert werden können. Das würde bedeuten, dass zumindest ein Teil des Polymerstranges gelöst in der IF vorliegt. Es wurden ein ^{1}H- und ein ^{19}F-NMR-Spektrum des transparenten Systems von **3a** in (EMI)Tf_2N und die Vergleichsspektren der reinen IF (EMI)Tf_2N aufgenommen. Abbildung 4.15 zeigt einen Ausschnitt aus den beiden ^{1}H-Spektren, die beiden ^{19}F-Spektren sind in Abbildung 4.16 abgebildet.

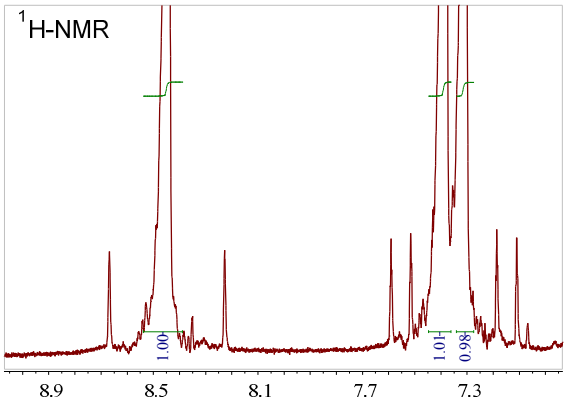


Abb. 4.15: a.) ^{1}H-NMR von reinem (EMI)Tf_2N.

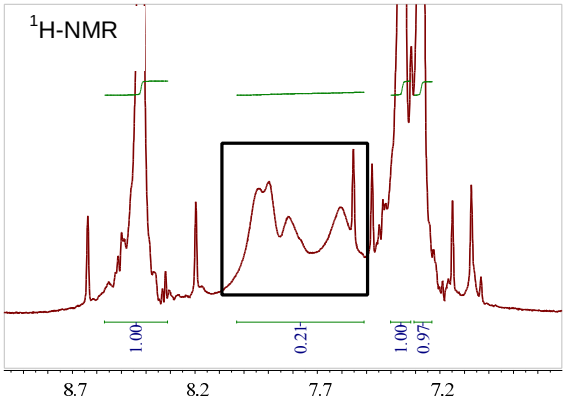


Abb. 4.15: b.) ^{1}H-NMR des transparenten Systems von **3a**.

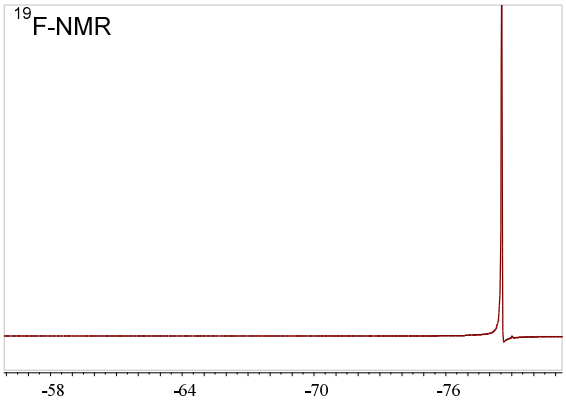


Abb. 4.16: a.) ^{19}F-NMR von reinem (EMI)Tf_2N.

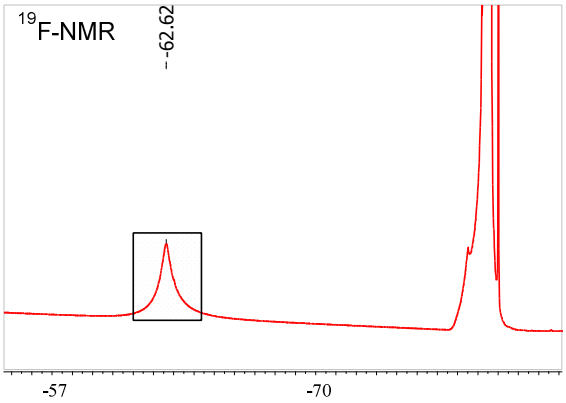


Abb. 4.16: b.) ^{19}F-NMR des transparenten Systems von **3a**.

Sowohl im ^{1}H- als auch im ^{19}F-Spektrum des transparenten Systems von **3a** sind zusätzliche Signale des Polymers erkennbar. Das bedeutet, dass zumindest ein Teil des Polymers in der ionischen Flüssigkeit löslich ist. Nur diese gelösten, relativ frei beweglichen Atome des Polymers können ein Signal in den beiden Lösungs-NMR-Spektren erzeugen.

Die Signale aus den beiden ^{1}H-NMR-Spektren wurden genutzt, um den in der ionischen Flüssigkeit solvatisierten Anteil des Polyimids zu bestimmen. Dafür geht man von der Annahme aus, dass im Extremfall, der vollständigen Lösung des Polyimids, das Verhältnis der integrierten Peaks $A_{(H,\ \text{ionische Flüssigkeit})}$ und $A_{(H,\ \text{Polyimid})}$ identisch mit dem Anfangsverhältnis des Monomers zur kontinuierlichen Phase sein muss. Diese Annahme gilt bei vollständigem Umsatz. Der Peak bei 8.45 ppm im ^{1}H-NMR-Spektrum ist dem H-Atom an der C_2-Position des Imidazolium-Kations der IF zugeordnet. Das Integral dieses Peaks wird auf 1 normiert. Dann wird das Signal des Polyimids im Bereich 7.5 – 8.1 ppm ebenfalls integriert, man erhält den Wert 0.22. Eine Wiederholungseinheit des Polyimids besitzt 10 H-Atome, somit hat ein H-

Atom den Wert 0.022. Um nun den Solvatisierungsgrad *x* zu bestimmen, werden die beiden Integrale und der Molenbruch ins Verhältnis gesetzt, man erhält Gleichung 19:

$$\frac{1}{0.022} = \frac{n_{IL}}{x \cdot n_{PI}} \qquad \text{(Gl. 19)}$$

Durch das Einsetzen der Stoffmengen der ionischen Flüssigkeit n_{IL} und des erhaltenen Polyimids n_{PI} erhält man einen Solvatisierungsgrad von x = 0.30. Somit sind ca. 30% der Polyimid-Polymerkette in der ionischen Flüssigkeit löslich und dadurch mittels ^{1}H- und ^{19}F-NMR-Spektroskopie detektierbar. Die Berechnung mit den einzelnen Zwischenschritten wird in Kapitel 5.3 ausführlich erläutert.

Alternativ könnte die Bildung des transparenten Systems auch durch eine Änderung der Brechungsindizes von Polymer und kontinuierlicher Phase ausgelöst werden. Wenn sich im Laufe der Reaktion der Brechungsindex des entstehenden Polyimids und der Brechungsindex der ionischen Flüssigkeit ähneln, bildet sich ein isorefraktives System und die beiden Phasen sind nicht mehr unterscheidbar. In der Literatur gibt es Berichte über eine Veränderung des Brechungsindexes des entstehenden Polyimids während der Ringschlussreaktion [215]. Zusätzlich zu diesem Effekt tritt ein zweiter Effekt auf, der ebenfalls in der Literatur beschrieben wird. Das während der Reaktion als Kondensationsprodukt entstehende Wasser wird in der ionischen Flüssigkeit gelöst und verändert deren Brechungsindex ebenfalls [216]. Der Einfluss von Wasser auf den Brechungsindex von (EMI)Tf_2N wurde durch die schrittweise Zugabe von Wasser zu hochvakuumgetrockneten (EMI)Tf_2N untersucht. In Abbildung 4.17 ist die resultierende Kurve der Auftragung des Brechungsindexes gegen den Prozentsatz an zugegebenem Wasser aufgeführt.

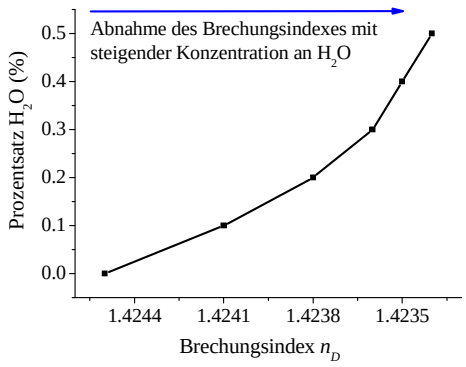


Abb. 4.17: Abhängigkeit des Brechungsindexes von (EMI)Tf_2N von der zugegebenen Menge an Wasser.

Die resultierende Kurve aus den einzelnen Messpunkten in Abb. 4.17 zeigt, dass durch die Zugabe von Wasser sich der Brechungsindex des Systems (EMI)Tf_2N/Wasser ändert: Er nimmt mit zunehmender Konzentration an Wasser ab. Der Brechungsindex eines reinen, teilfluorierten Polyimids mit 6FDA-Fragment liegt bei ca. 1.52. Durch die Aufnahme von Wasser entfernt sich der Brechungsindex der kontinuierlichen Phase demnach vom Wert des Polyimids, die Bildung eines reinen isorefraktiven Systems ist auf Grund dieses Analyseergebnisses daher eher unwahrscheinlich.

Zur weiteren Analyse des transparenten Reaktionsansatzes wurden mehrere Cryo-TEM-Aufnahmen durchgeführt. Cryo-TEM wurde verwendet, da dadurch eine Analyse der transparenten Phase ohne den Zusatz eines zusätzlichen Lösemittels oder eines anderen Eingriffs in das System möglich ist. Die Bilder sind in Abbildung 4.18 abgebildet. Die Polyimid(PI)-Partikel sind in den beiden Abbildungen durch Pfeile gekennzeichnet.

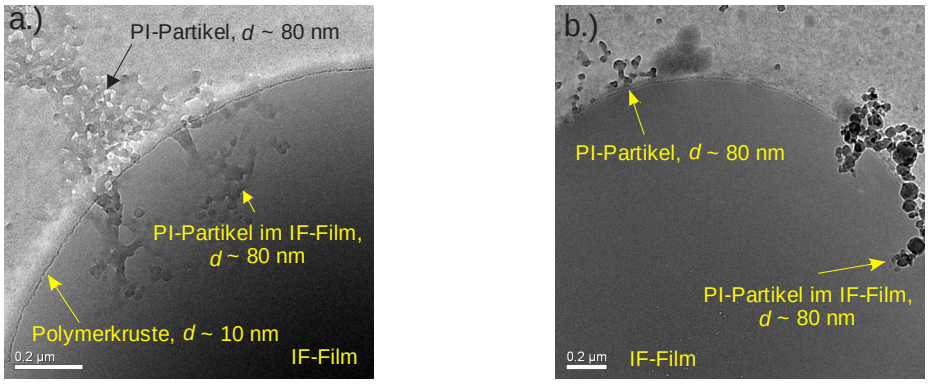


Abb. 4.18: a.) + b.) Cryo-TEM-Aufnahmen der transparenten Phase des Ansatzes **3a**.

Auf beiden Cryo-TEM-Aufnahmen in Abb. 4.18 sind eindeutig Nanopartikel in einem Größenbereich von ca. 80 – 100 nm erkennbar. Die Partikel liegen sowohl im Film der ionischen Flüssigkeit als auch auf dem Kohle-Präparatträger vor. Die Cryo-TEM-Aufnahmen zeigen, dass in der transparenten Phase immer noch reichlich Nanopartikel vorhanden sind. Zusätzlich dazu bildet sich teilweise eine dünne Polymerkruste am Rand des Präparateträgers. Das zur Bildung dieser Kruste gelöst vorliegende Polyimid und eventuell teilweise gequollene Polyimid-Nanopartikel verursachen die oben erwähnten Signale in den ^{1}H- und ^{19}F-NMR-Spektren der Probe.

Da sowohl die Ergebnisse der NMR-Messungen als auch die Cryo-TEM-Aufnahmen auf ein Heterophasensystem mit teilweise gelöstem Polymer hinweisen, wurden weitere TEM-Aufnahmen angefertigt und DLS-Messungen durchgeführt. Für die DLS-Messungen wurden ein paar Tropfen der transparenten Phase in Ethanol gegeben, wobei (EMI)Tf_2N in Ethanol löslich ist. DLS-Messungen in der reinen ionischen Flüssigkeitsphase sind nicht möglich, da im Gegensatz zur Literatur nur eine sehr schwache Streuintensität gemessen wurde [217]. Durch die Zugabe von Ethanol bildet sich ein farbloses, leicht trübes System das über längere Zeit stabil ist und keine Anzeichen von Verklumpungen zeigt. Die DLS-Messung ergab eine Partikelgröße von 69 nm bei einer Standardabweichung von 10.5%. Durch die Zugabe des Ethanols können die in der ionischen Flüssigkeit teilweise aufgequollenen Partikel (siehe Ergebnisse der NMR-Messungen) wieder geschrumpft sein und dadurch kleiner als im reinen (EMI)Tf_2N vorliegen. Die Partikelgröße wurde parallel noch aus TEM-Bildern (Abbildung 4.19) der isolierten Nanopartikel ermittelt. Dazu wurden die getrockneten Partikel in Ethanol redispergiert und bildeten wiederum eine stabile Heterophase. Es gab keine Verklumpung oder andere Indizien einer Instabilität.

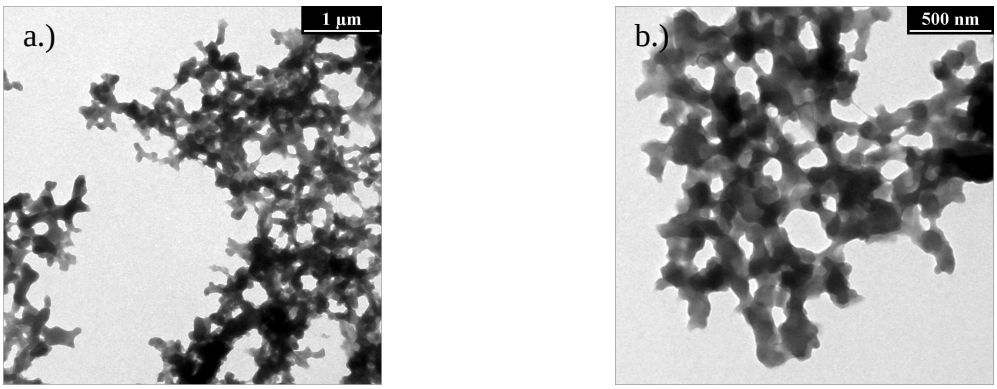


Abb. 4.19: a.) + b.) TEM-Aufnahmen der Partikel von **3a** bei verschiedenen Vergrößerungen.

Beide TEM-Aufnahmen in Abb. 4.19 zeigen partikuläre Strukturen im Größenbereich von ca. 70 nm. Teilweise sind auf den Bildern Agglomerationen von mehreren Partikeln erkennbar, diese werden wahrscheinlich durch Trocknungsphänomene oder den Gebrauch von Ethanol zur Präparation verursacht.

Durch die Zusammenfassung der Erkenntnisse der Untersuchungen mittels ^{1}H- und ^{19}F-NMR-Spektroskopie, DLS und Refraktometrie und der Auswertung der Cryo-TEM- und TEM-Aufnahmen kann die auftretende Transparenz des Ansatzes bei der Synthese von **3a** erklärt wer-

den. Die in den ^{1}H- und ^{19}F-NMR-Spektren auftretende Signale des Polymers in Kombination mit den auf den Cryo-TEM-Aufnahmen erkennbaren Polymerablagerung am Rand des Präparatträgers lassen die Schlussfolgerung zu, dass ein Teil des entstehenden Polyimids in der kontinuierlichen Phase (EMI)Tf_2N löslich ist. Diese Änderung der Löslichkeit wird höchstwahrscheinlich durch die mit dem Ringschluss zum Imid verbundene Änderung der Polarität des Polymers verursacht. Ein Großteil der bei der Reaktion entstehenden Polyimid-Nanopartikel liegt aber weiterhin als Nanopartikel vor, wie in den Cryo-TEM-Aufnahmen deutlich zu erkennen ist. Diese Erklärung wird auch durch die Ergebnisse der Analysen der Brechungsindices gestützt. Diese haben ergeben, dass die Bildung eines isorefraktiven Systems als Grund für die auftretende Transparenz nicht verantwortlich ist.

4.1.3.3.2 Charakterisierung der Polyimide **3a-d**.

Die Synthese und anschließende Isolierung der anderen auf 6FDA basierenden Polyimide **3 b**–**d** verläuft ohne besondere Beobachtungen oder Ereignisse. Die Charakterisierung der synthetisierten Polyimid-Nanopartikel erfolgt mittels IR-Spektroskopie. In Abbildung 4.20 werden stellvertretend für die Polyimide **3a-d** die IR-Spektren von **3a** und **3c** dargestellt.

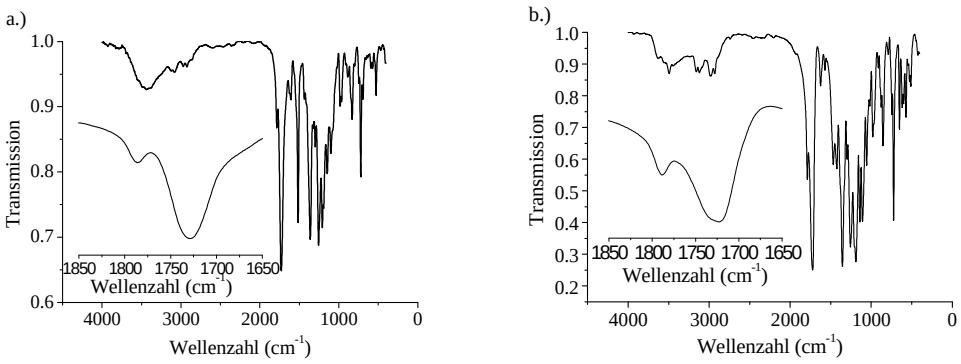


Abb. 4.20: a) IR-Spektrum des Polyimids **3a**; b) IR-Spektrum des Polyimids **3c**.

Auch in diesen Spektren sind die beiden für die Bildung einer Imidbindung charakteristischen Peaks bei 1731 cm^{-1} und 1785 cm^{-1} vorhanden.

4.1.3.3.3 GPC-Analyse der Polyimide **3a** und **3c**.

Durch eine geeignete Wahl der Edukte können mittels der Heterophasenpolykondensation in (EMI)Tf_2N Polyimid-Nanopartikel synthetisiert werden, die in einem polaren, organischen Lösungsmittel löslich sind. Die Polyimide der Zusammensetzung **3a** und **3c** sind in THF löslich. Dadurch ist es möglich das Molekulargewicht dieser beiden Polymere zu ermitteln. Dafür wurden Proben der hochvakuumgetrockneten Polymere in THF gelöst und mittels GPC analysiert. Die Kalibrierung der Messapparatur erfolgt dabei durch einen Polystyrolstandard. Die Elugramme der beiden gelösten Polyimide sind in Abbildung 4.21 abgebildet. Die Analyse ergibt für **3a** eine monomodale Verteilung mit $M_w = 2.0 \cdot 10^4$ g·mol^{-1} und $M_n = 1.0 \cdot 10^4$ g·mol^{-1}. Somit ergibt sich für die Polydispersität von **3a** ein Wert von 2.0. Die theoretische Polydispersität einer Stufenwachstumsreaktion wurde bereits 1953 von *Flory* berechnet. Wird eine mögliche Cyclisierung der einzelnen Polymerketten durch „Backbiting", was eine Verbreiterung der Molekulargewichtsverteilung verursacht, vernachlässigt, ergibt sich nach *Flory* für eine Stufenwachstumsreaktion die Polydispersität von 2.0 [218]. Die Analyse von **3c** ergibt ein deutlich höheres Molekulargewicht mit $M_w = 1.3 \cdot 10^5$ g·mol^{-1} und $M_n = 2.9 \cdot 10^4$ g·mol^{-1}. Die Polydispersität erreicht hier den Wert 4.5, in Verbindung dazu wird auch eine multimodale Verteilung mit Maximalwerten von $M_w > 1 \cdot 10^6$ g·mol^{-1} gemessen. Die mögliche Erklärung für diese ungleichen Ergebnisse liegt in der unterschiedlichen Hydrophobizität der beiden verwendeten Diamine. Das im Ansatz **3c** verwendete 1,4-Diamino-2,3,5,6-tetramethylbenzol besitzt eine höhere Hydrophobizität als das in **3a** verwendete 1,4-Diaminobenzol und löst sich deshalb noch schlechter in der ionischen Flüssigkeit. Da alle in den Synthesen verwendeten Diamine nur sehr schlecht in (EMI)Tf_2N löslich sind, könnte dieser kleine Unterschied bereits eine Veränderung des Molekulargewichtes bewirken.

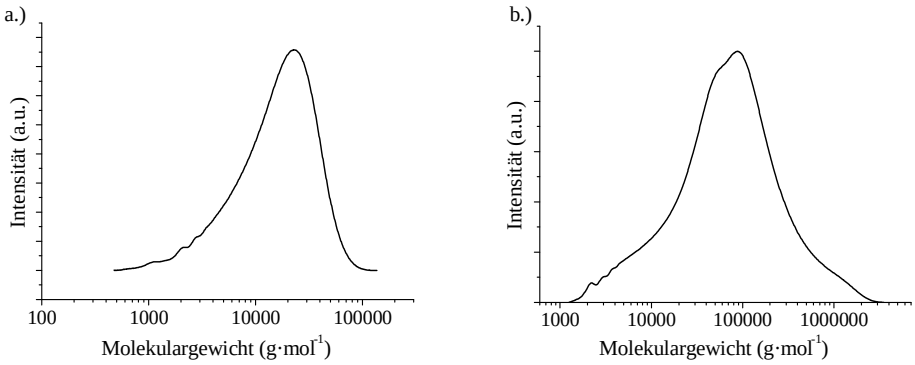


Abb. 4.21: a) Molekulargewichtsverteilung des THF-löslichen Polyimids **3a**; b) Molekulargewichtsverteilung des THF-löslichen Polyimids **3c**.

4.1.3.3.4 Untersuchungen zur Reaktionskinetik der Polykondensation von **3a**.

Um die Kinetik der Polykondensation zu analysieren, wurde aus einem Ansatz zur Synthese des Polyimids **3a** über einen Zeitraum von 5 Tagen pro Tag jeweils 1 Probe genommen. Zu Beginn der Polykondensation liegt der Ansatz noch als Heterophase vor, zur Isolierung wird dem System Aceton zugegeben, der Polymer-Niederschlag abzentrifugiert und getrocknet. Nach 3 Tagen wird dieser Ansatz transparent (siehe Abb. 4.14), das Polymer wird durch die Zugabe von Methanol ausgefällt, ebenfalls abzentrifugiert und getrocknet. Alle so erhaltenen Proben wurden dann mittels IR-Spektroskopie analysiert. In den normierten Absorptionsspektren wurden dann zwei Bereiche mit festgelegten Grenzen definiert. Der erste Bereich (A_1) mit den Grenzen 1625 cm^{-1} bis 1696 cm^{-1} beinhaltet die Bande der freien Carboxylgruppe bei 1645 cm^{-1}. Im zweiten Bereich (A_2) 1696 cm^{-1} bis 1796 cm^{-1} liegt die Bande der Polyimidgruppe mit dem Maximum bei 1725 cm^{-1}. Die Fläche unter den Banden in den jeweiligen Grenzen wurden für jeden Tag integriert, das Verhältnis $R_1 = (A_2/A_1)$ gebildet und gegen die Reaktionszeit aufgetragen. Diese Auftragung wird in Abbildung 4.22 gezeigt und stellt den allgemeinen Trend der Reaktion dar. Nachdem der Ansatz transparent wurde, bemerkt man einen deutlichen Anstieg des Verhältnisses R_1. Dieser Anstieg zeigt den Beginn der Ringschlussreaktion an, bei der das Polyimid gebildet wird und wodurch das Polymer durch dessen Polaritätsänderung in (EMI)Tf_2N löslich wird. Das Spektrum des 6. Tages zeigt im Bereich A_1 keine Carboxyl-Bande mehr, die Fläche ergibt sich nur aus dem Hintergrundsignal.

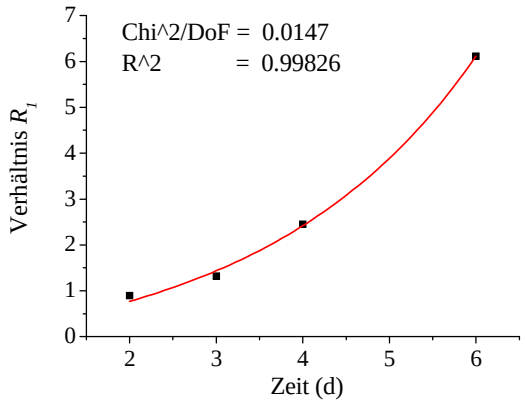


Abb. 4.22: Verhältnis $R_1 = (A_2/A_1)$ gegen Reaktionszeit für den Ansatz **3a** mit gefittetem Verlauf für eine Reaktion 2. Ordnung.

In die Auftragung der Messwerte für R_1 in Abb. 4.22 ist zusätzlich noch der gefittete Verlauf einer Folgereaktion 2. Ordnung eingezeichnet. Die experimentellen Werte und der theoretische Verlauf zeigen eine große Übereinstimmung, der Determinationskoeffizient ist R^2 =

0.99826. Eine detailliertere Analyse der gefitteten Kurve ist nicht möglich, da uns die Energien der entsprechenden Schwingungsübergänge unbekannt sind. Somit kann die Polykondensationsreaktion zur Bildung eines Polyimids in Heterophase qualitativ als eine Folgereaktion 2. Ordnung der Art A → B → C beschrieben werden. Im ersten Schritt reagieren die Edukte zur Polyamidsäure aus der im zweiten Schritt über die Ringschluss-Reaktion dann das Polyimid gebildet wird.

4.1.3.3.5 Analysen der Partikeldurchmesser der Polyimid-Nanopartikel **3a-d**.

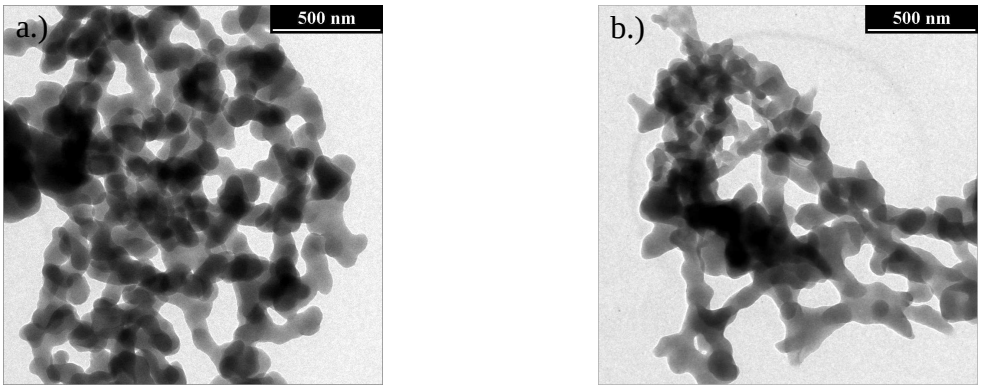
Zur Analyse der Partikelgrößen wurden DLS-Messungen der in Wasser redispergierten Nanopartikel durchgeführt und die TEM-Bilder der unterschiedlichen Proben ausgewertet. Als Ergänzung zu den DLS-Werten wurden noch drei TEM-Bilder ausgewertet. Dazu wurden je TEM-Bild die Partikeldurchmesser von mindestens hundert Partikeln vermessen. Die Ergebnisse dieser beiden Auswertungen sind in Tabelle 4.3 erfasst.

Tabelle 4.3: Übersicht über die ermittelten Partikelgrößen der Polyimid-Nanopartikel.

	Ergebnisse der DLS-Messung		**Ergebnisse der TEM-Auswertung**	
Probe	**Durchmesser (nm)**	**Std.abweichung (%)**	**Durchmesser (nm)**	**PD***
3a	103	13.4	97	0.108
3b	98	6.3	101	0.136
3c	72	6.8	49	0.11
3d	437	41.6	--	--

*PD ist definiert als Standardabweichung dividiert durch den gemittelten Durchmesser.

Die zur Ermittlung der Partikelgröße verwendeten TEM-Bilder sind in Abbildung 4.23 dargestellt.



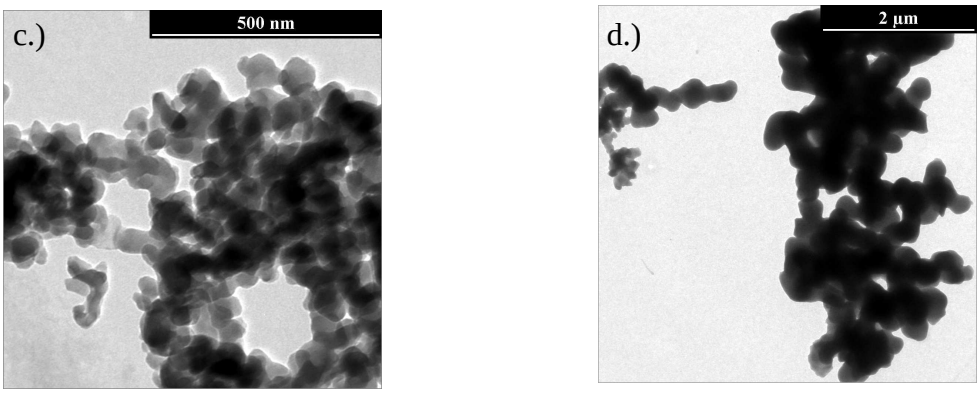


Abb. 4.23: TEM-Aufnahmen der Polyimid-Nanopartikel von a.) **3a**; b.) **3b**; c.) **3c**; d.) **3d**.

Die Partikelgrößen der Proben **3a**, **b** und **c** liegen alle im Bereich < 100 nm. Die Nanopartikel der Probe **3d** hingegen liegen mit einem durchschnittlichen Durchmesser von ca. 300 nm deutlich über diesem Wert. Die Ursache dafür liegt wahrscheinlich in der Kombination der beiden Monomere. Diese besitzen beide jeweils eine Hexafluorisopropyliden-Gruppe. Das Diamin 4,4'-Hexafluorisopropylidendianilin besitzt bei 90 °C in (EMI)Tf_2N eine sehr geringe Löslichkeit. Dadurch verändert sich auch das Heterophasensystem, wodurch möglicherweise die deutlich größeren Nanopartikel gebildet werden. Die Probe zeigt auch schon bei der Präparation für die DLS-Messung Anzeichen von Agglomerationen, wahrscheinlich verursacht durch die starke Hydrophobizität der beiden Hexafluorisopropyliden-Gruppen. Durch Zusammenlagerung von einzelnen Partikeln kommt dann eventuell auch die in Tabelle 4.3 aufgeführte sehr breite Größenverteilung im Ergebnis der DLS-Messung zustande.

4.1.3.3.6 Analysen der Oberflächenmorphologie der Nanopartikel mittels REM.

Die erhaltenen Nanopartikel wurden mittels eines REM auf ihre Oberflächenmorphologie hin untersucht. Exemplarisch für die verschiedenen Polyimide wird in Abbildung 4.24 eine Aufnahme der Probe **3a** gezeigt.

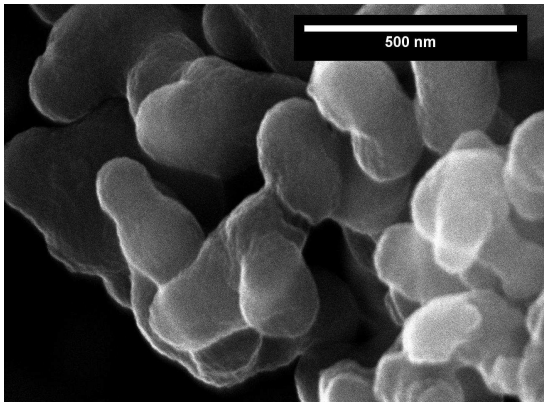


Abb. 4.24: REM-Aufnahme von **3a**.

In Abb. 4.24 erkennt man die Oberflächenstrukturierung der Nanopartikel. Die Partikel sind nicht vollkommen glatt, sondern zeigen eine Strukturierung in Form kleiner, reliefartiger Vertiefungen auf der Oberfläche. Beim Vergleich mit Polyimid-Nanopartikeln, die von *Lin et al.* mittels Fällung aus einer H_2O/NMP-Lösung erhalten wurden, zeigen sich deutliche Unterschiede in der Oberflächenmorphologie. Diese Nanopartikel besitzen eine sehr glatte Oberfläche ohne Strukturierung [219]. Die durchschnittliche Teilchengröße der von *Lin et al.* ausgefällten Nanopartikel beträgt dabei ca. 500 nm und kann durch die Wahl der Edukte variiert werden. Diese Größenänderung hat aber keinen Einfluss auf die Morphologie der Partikeloberfläche. Das zeigt, dass über die Synthesebedingungen die Morphologie der Nanopartikel beeinflusst werden kann. Zusätzlich zeigt sich, dass die Wahl der Imidisierungsreaktion ebenfalls einen Einfluss auf die Oberflächenmorphologie der Partikel hat. *Basset et al.* verglichen die Morphologie der Oberfläche von Polyimid-Nanopartikeln, die in Lösung thermisch imidisiert wurden mit chemisch imidisierten Nanopartikeln [220]. Dabei zeigte sich, dass nur thermisch imidisierte Partikel eine strukturierte Oberfläche besitzen. Die in Abb. 4.25 abgebildeten, ebenfalls thermisch imidisierten Polyimid-Nanopartikel bestätigen diese Erkenntnis.

4.1.3.3.7 Analyse der thermischen Belastbarkeit der verschiedenen Polyimide **3a-d**.

Die getrockneten Polyimide wurden im nächsten Schritt mittels TGA auf ihre Zersetzungstemperatur analysiert. In Abbildung 4.25 ist am Beispiel von Polyimid **3a** der Verlauf der thermischen Zersetzung eines Polyimids aufgetragen.

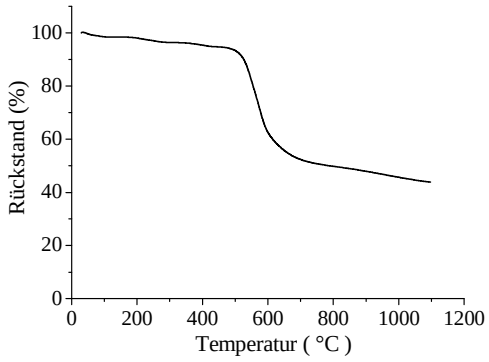


Abb. 4.25: Messkurve der thermischen Zersetzung des Polyimids **3a**.

In Abbildung 4.25 liegt der Wendepunkt der Zerfallskurve bei 570 °C. Die Zersetzungstemperaturen der anderen Polyimide sind in Tabelle 4.4 aufgelistet.

Tab. 4.4: Zersetzungstemperaturen der Polyimid-Proben **3a-d**.

Probe	$T_{\text{Zersetzung}}$ **(°C)**
3a	570
3b	561
3c	557
3d	540

Die Messwerte der Zersetzungstemperaturen der einzelnen Polyimide zeigen, dass die Synthese hochtemperaturbeständiger Polyimid-Nanopartikel mit 6FDA als Dianhydrid durch eine Heterophasenpolykondensation in (EMI)Tf_2N möglich ist. Die vollständige Imidisierung der unterschiedlichen Polyimide wurde mittels IR-Spektroskopie bestätigt. Die durchschnittliche Teilchengröße der erhaltenen Partikel wurde mittels DLS-Messungen der redispergierten Partikeldispersionen ermittelt und beträgt in Abhängigkeit der verwendeten Edukte ca. 100 nm. Die Reaktionskinetik der Polykondensation wurde durch zeitabhängige IR-Spektroskopie ermittelt und ergab eine Folgereaktion 2. Ordnung wodurch der 2-Stufen-Mechanismus der Kondensation bestätigt wurde. Die Struktur der Nanopartikel wurde mittels TEM und REM analysiert. Die durch DLS-Messungen erhaltenen Teilchengrößen wurden durch die TEM-Abbildungen bestätigt, die sphärische Struktur der einzelnen Partikel ist in den Abbildungen klar erkennbar. Die REM-Aufnahmen zeigen eine fein strukturierte Oberfläche wie sie für thermisch imidisierte Polyimid-Nanopartikel erwartet wird. Auf keiner der TEM-Aufnahmen wurden Anzeichen für kristalline Domänen beobachtet.

4.1.3.4 Synthese von Polyimid-Nanopartikeln mit Tetrahydrofuran-2,3,4,5-tetracarbonsäure als Edukt.

Nachdem Heterophasenpolykondensationen zur Synthese von Polyimid-Nanopartikeln in (EMI)Tf_2N mit drei unterschiedlichen Dianhydrid- oder Tetracarbonsäure-Monomeren in Kombination mit verschiedenen Diaminen erfolgreich durchgeführt wurden, erfolgte die Verwendung von zwei weiteren Monomeren. Als erstes wurde die Umsetzung von Tetrahydrofuran-2,3,4,5-tetracarbonsäure mit 1,4-Phenylendiamin untersucht. Die Präparation und Durchführung der Synthese verlief wie bei den bereits oben beschriebenen Ansätzen. Das Schema dieser Reaktion ist in Abbildung 4.26 dargestellt.

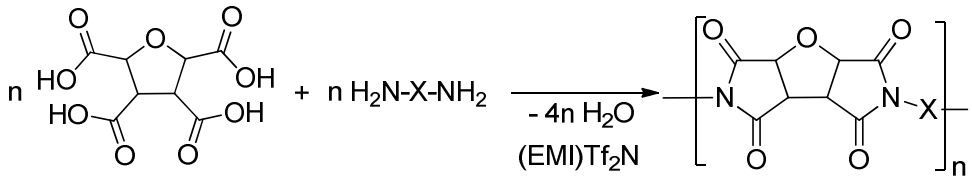


Abb. 4.26: Synthese eines Polyimids mit Tetrahydrofuran-2,3,4,5-tetracarbonsäure.

Auch bei dieser Synthese findet eine Heterophasenpolykondensation statt, die Isolierung des erhaltenen Polymers erfolgt analog der bereits beschriebenen. Die Charakterisierung des Polymers erfolgt mittels IR-Spektroskopie (Abb. 4.27).

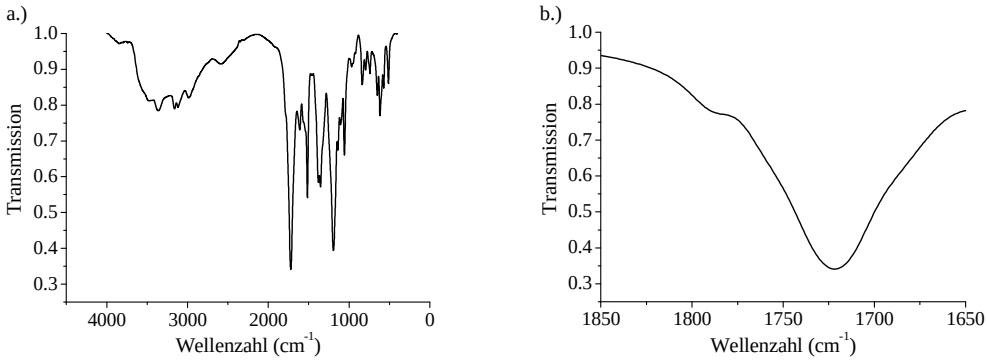


Abb. 4.27: IR-Spektrum des Polyimids **4a**, a.) komplettes Spektrum; b.) der Bereich der charakteristischen Banden.

Das Polyimid **4a** wurde mittels Ultraschall in einer 1.6 Gew%igen wässrigen Lutensol AT50-Tensidlösung redispergiert. Die Dispersion ist für 10 h stabil, danach setzt langsam die Sedimentation ein. Mittels DLS wurde die Partikelgröße von **4a** bestimmt, sie liegt bei 357 nm bei einer Standardabweichung von 14.7%. Die Zersetzungstemperatur des Polyimids **4a** wurde mittels TGA bestimmt und ergab einen Wert von 657 °C. Die Form der Partikel wurde mittels TEM untersucht. In Abbildung 4.28 sind zwei TEM-Aufnahmen des Polyimids **4a** abgebildet.

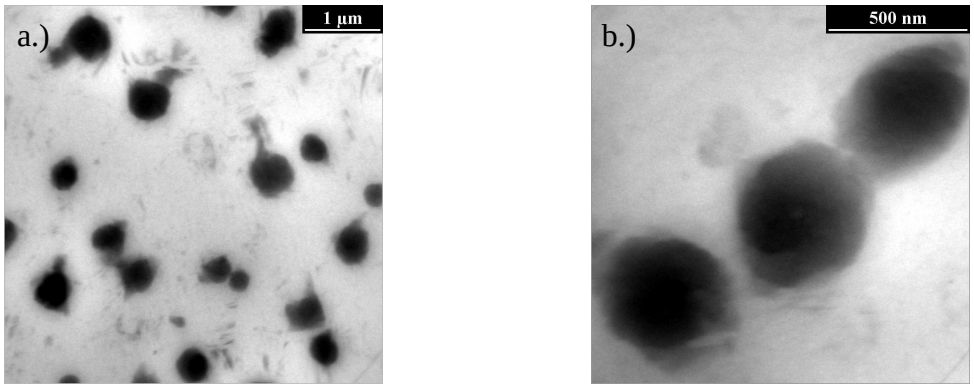


Abb. 4.28: a.) + b.) TEM-Aufnahmen des Polyimids **4a** bei unterschiedlicher Vergrößerung.

Die Abbildung 4.28 zeigt sphärische Partikel. Der aus Abb. 4.28 b.) ermittelte durchschnittliche Durchmesser der Partikel liegt mit 405 nm deutlich über dem Wert der DLS-Messung. Allerdings wird aus Abb. 4.28 a.) ersichtlich, dass generell eine eher uneinheitliche Größenverteilung der Partikel vorliegt. Auch zeigt der Vergleich mit den in Kapitel 4.3.3.4 ermittelten Größen der auf 6FDA-basierenden Polyimid-Nanopartikel eine deutliche Steigerung der Partikelgröße. Die Ursache für die Erhöhung der Partikelgröße und die Uneinheitlichkeit liegt in der Verwendung des Monomers Tetrahydrofuran-2,3,4,5-tetracarbonsäure. Die bisher verwendeten Monomere enthalten alle zumindest eine aromatische Struktureinheit. Im Gegensatz dazu ist das bei der Synthese von **4a** verwendete Monomer Tetrahydrofuran-2,3,4,5-tetracarbonsäure durch die Furan-Einheit deutlich polarer und besitzt keine aromatische Struktureinheit. Diese geänderte Polarität des Monomers hat einen Einfluss auf die Bildung der Heterophase und beeinflusst dadurch auch die Struktur der entstehenden Partikel.

4.1.3.5 Synthese von Polyimid-Nanopartikeln mit 3,3',4,4'-Benzophenontetra-carbonsäure-dianhydrid als Edukt.

Als zweites Monomer wurde 3,3',4,4'-Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid verwendet. Die Umsetzung mit 4,4'-Diaminodiphenylether erfolgte analog den vorherigen Ansätzen, Abbildung 4.29 zeigt die schematische Reaktion.

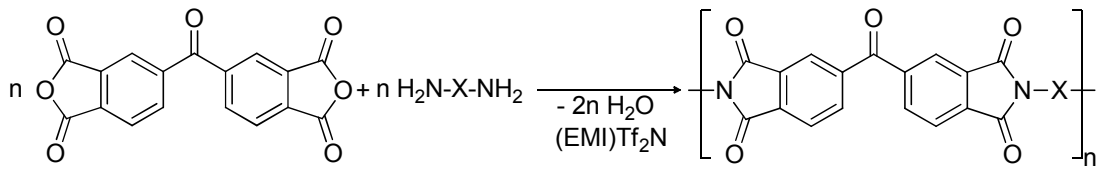


Abb. 4.29: Synthese eines Polyimids mit 3,3',4,4'-Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid.

Auch dieses Polyimid wurde nach der Isolierung mittel IR-Spektroskopie charakterisiert. In Abbildung 4.30 ist das Spektrum des Polyimids **5b** abgebildet.

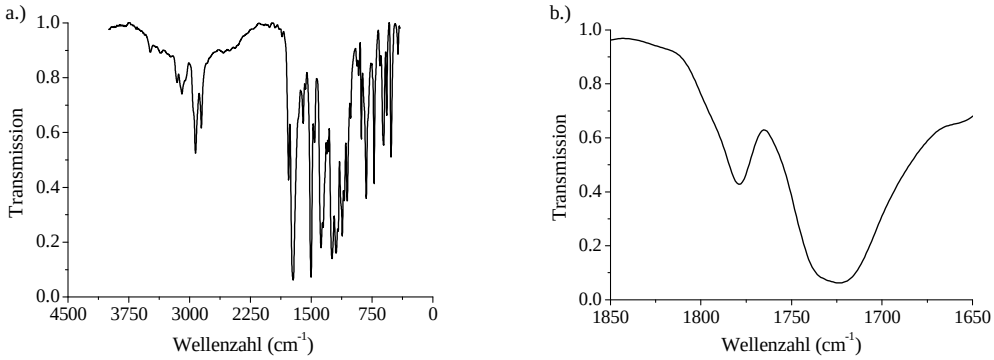


Abb. 4.30: IR-Spektrum des Polyimids **5b**, a.) komplettes Spektrum; b.) der Bereich der charakteristischen Banden.

Eine DLS-Messung zur Ermittlung der Partikelgröße war bei Polyimid **5b** nicht möglich, da das in einer wässrigen Lutensol AT50-Tensidlösung redispergierte Polymer schon nach 5 min mit der Sedimentation begann. Zur weiteren Charakterisierung wurde deshalb direkt nach der Redispergierung die erhaltene Suspension auf ein TEM-Grid aufgetragen und mittels TEM untersucht. Abbildung 4.31 zeigt die TEM-Aufnahmen von mehreren Partikeln.

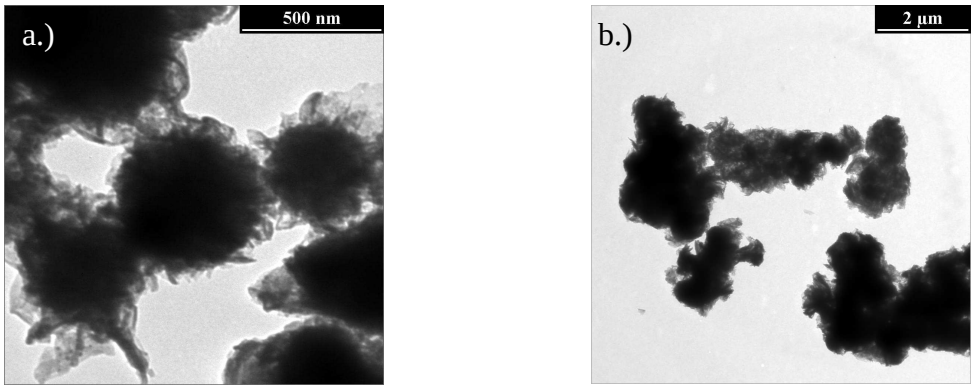


Abb. 4.31: a.) + b.) TEM-Aufnahmen des Polyimids **5b** bei unterschiedlicher Vergrößerung.

Mit Hilfe der Abb. 4.31 lässt sich eine grobe Bestimmung der Teilchengröße durchführen. Bei der Synthese des Polyimids **5b** entstehen demnach Nanopartikel mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von ~ 500 nm. Die Zersetzungtemperatur der Polyimid-Nanopartikel der Probe **5b** wurde ebenfalls ermittelt und liegt bei einem Wert von 602 °C. Die Zersetzungstemperatur des Polyimids **5b** liegt leicht über dem in der Literatur erwähnten Wert. Zusätzlich zeigen

diese von *Ghatge et al*. durch die Polykondensation von 3,3',4,4'-Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid mit 3,3'-Sulfonylbis(phenylisocyanat) erhaltenen Polyimide bei der TGA-Messung schon bei niedrigeren Temperaturen einen verhältnismäßig hohen Substanzverlust [221].

Die beiden mit 3,3',4,4'-Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid und Tetrahydrofuran-2,3,4,5-tetracarbonsäure synthetisierten Polyimide besitzen beide eine durch TGA ermittelte Zersetzungstemperatur von $T_{\text{Zersetzung}} > 600$ °C. Mittels der Heterophasenpolykondensation in (EMI)Tf_2N konnten also auch aus diesen Monomeren erfolgreich hochtemperaturbeständige Polyimid-Nanopartikel synthetisiert werden. Durch die Verwendung dieser beiden Monomere können Polyimide mit einem Sauerstoff als Heteroatom im Polymerstrang synthetisiert werden. Die durchschnittliche Teilchengröße der erhaltenen Partikel beträgt $d_{\mathbf{4a}}$ = 375 nm und $d_{\mathbf{5b}}$ ~ 500 nm. Diese deutliche Zunahme gegenüber den 6FDA-basierenden Polyimid-Nanopartikeln lässt sich durch die Änderung der Polarität der Monomere erklären. Die TEM-Aufnahmen der Polyimid-Nanopartikel zeigen in beiden Fällen sphärische Partikel.

4.1.3.6 Synthese von Polyimid-Nanopartikeln mit 4-Aminophthalsäure als Edukt.

Auf die in den vorherigen Kapiteln beschriebenen erfolgreichen Synthesen von Polyimid-Nanopartikeln aus den verschiedensten AA- und BB-Monomeren folgte eine auf einem AB-Monomer basierende Synthese. Als Monomer wurde die einfachste aromatische Amino-Dicarbonsäure-Verbindung, 4-Aminophthalsäure, eingesetzt. Die Polykondensation von 4-Aminophthalsäure ist in Abbildung 4.32 schematisch dargestellt.

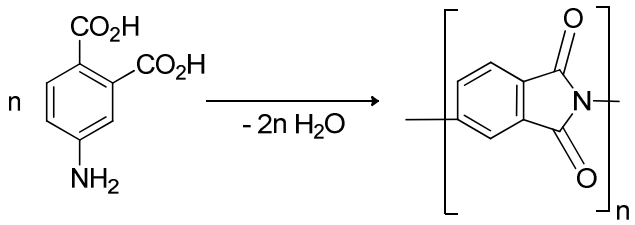


Abb. 4.32: Schematische Darstellung eines Polyimids aus 4-Aminophthalsäure.

Die Synthese erfolgte analog der in den vorherigen Kapiteln beschriebenen Synthese aus AA- und BB-Monomeren. Auch bei der Verwendung von 4-Aminophthalsäure ist die Heterophase über die gesamte Dauer der Darstellung stabil. Nach der Isolierung der Partikel wurden diese ebenfalls mittels IR-Spektroskopie charakterisiert. In Abbildung 4.33 ist das gesamte IR-

Spektrum des Polyimids **6** dargestellt, die charakteristischen Banden bei 1725 cm^{-1} und 1788 cm^{-1} sind wieder gesondert hervorgehoben. Beide Peaks sind deutlich erkennbar, die Heterophasenpolykondensation von 4-Aminopthalsäure in (EMI)Tf_2N zur Bildung von Polyimid-Nanopartikeln ist ebenfalls möglich.

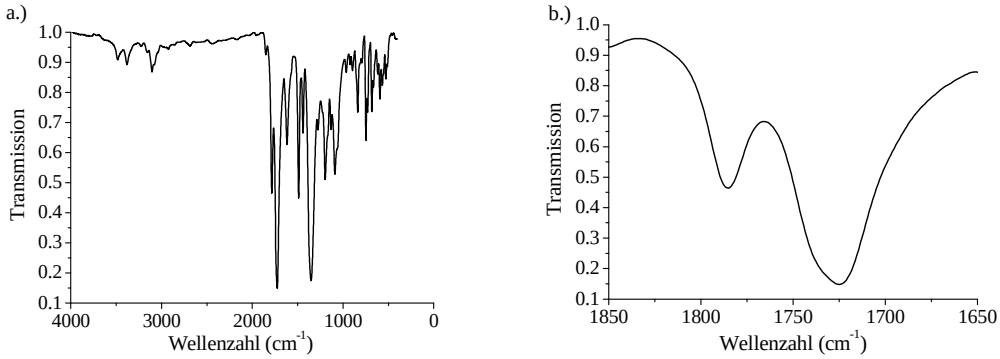


Abb. 4.33: IR-Spektrum des Polyimids **6**, a.) komplettes Spektrum; b.) der Bereich der charakteristischen Banden.

Zur Analyse der Partikelgröße wurden DLS-Messungen der in Wasser redispergierten Nanopartikel durchgeführt Die Polyimid-Nanopartikel wurden ohne den Zusatz eines Tensids in Wasser redispergiert, der Feststoffgehalt dieser Dispersion betrug ~ 1%. Die Suspension ist für 2 h stabil, dann beginnt die Sedimentation der Partikel. Die DLS-Messungen ergaben einen Partikeldurchmesser von 651 nm. Die in Wasser redispergierten Teilchen wurden auch auf ein TEM-Grid aufgebracht, um mittels TEM die Struktur der Nanopartikel zu untersuchen. In Abbildung 4.34 sind zwei der TEM-Aufnahmen abgebildet.

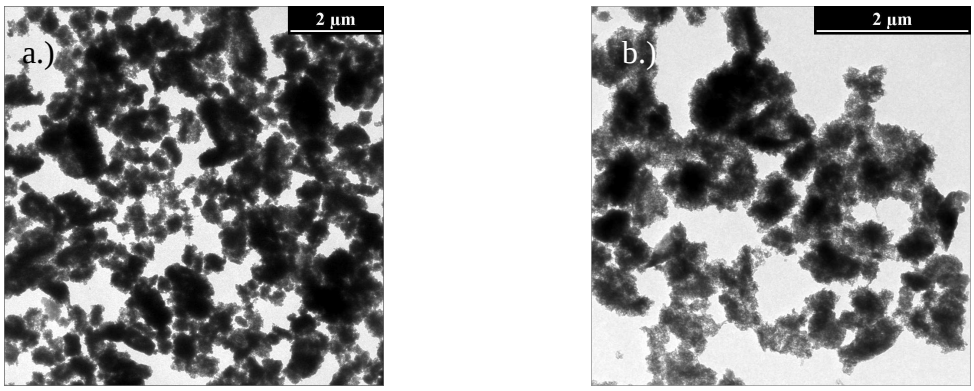


Abb. 4.34: a.) + b.) TEM-Aufnahmen des Polyimids **6** bei unterschiedlichen Vergrößerungen.

Zur Untersuchung der Morphologie der einzelnen Polyimid-Nanopartikel wurden REM-Aufnahmen der pulvrigen Probe durchgeführt. Diese Aufnahmen sind in Abbildung 4.35 abgebildet.

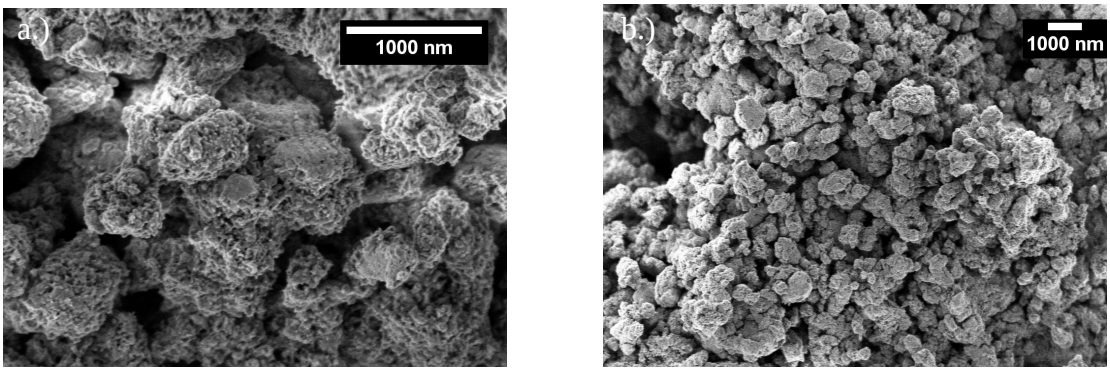


Abb. 4.35: a.) +b.) REM-Aufnahmen des Polyimids **6** bei unterschiedlichen Vergrößerungen.

Auf den TEM-Aufnahmen der Polyimid-Nanopartikel erkennt man scharfkantige und feinstrukturierte Bereiche. Die Partikel besitzen keine einheitliche, glatte Oberfläche wie sie bei der Verwendung von 6FDA als Edukt entsteht. Diese Beobachtung bestätigt sich beim Betrachten der REM-Aufnahmen. In Abb. 4.35 a.) wird die feine Strukturierung der einzelnen Partikel sichtbar. Diese zeigen teilweise eine mesoporöse Oberflächenstruktur. Teilweise sind auch ebene Plättchen erkennbar. Wie bereits bei den Polyaramid-Nanopartikeln (siehe 4.1.2) wurde auf Grund dieser Beobachtungen eine Weitwinkel-Röntgenstreuung zur Detektion des eventuell vorhandenen kristallinen Anteils der Partikel durchgeführt. Das erhaltene Refraktogramm ist in Abbildung 4.36 a.) dargestellt, Abbildung 4.36 b.) zeigt einen detaillierten Ausschnitt aus dem Refraktogramm.

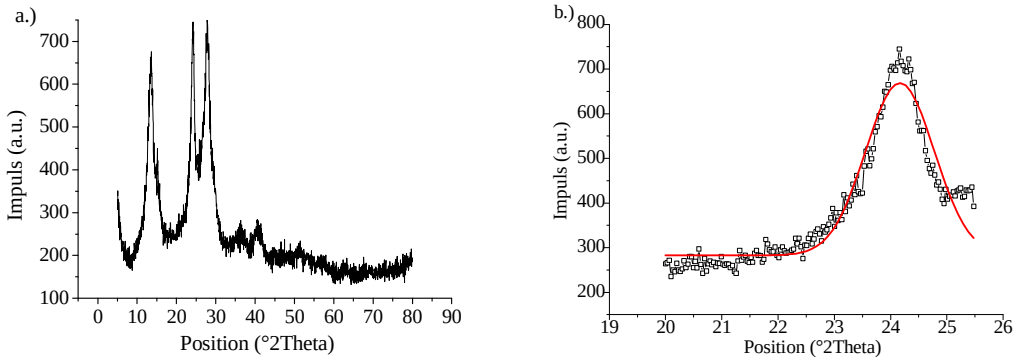


Abb. 4.36: a.) Refraktogramm der Weitwinkel-Röntgenstreu-Analyse des Polyimids **6**;
b.) Detaillierte Abbildung des Peaks bei 2θ = 24.189° mit gefittetem Verlauf.

Im Refraktogramm des Polyimids **6** (Abb. 4.36 a.)) sieht man mehrere deutliche Signale, welche sich vom Untergrundrauschen abheben. Somit bestätigt sich der Eindruck durch die TEM-Bilder, die Partikel besitzen kristalline Domänen. Durch einen Literaturabgleich konnten die einzelnen Peaks ihrer Netzebene zugeordnet werden [222]. Der Peak bei $2\theta = 13.398°$ wurde der Netzebene 010, der Peak bei $2\theta = 24.189°$ der Netzebene 100 und der Peak bei $2\theta = 27.981°$ der Netzebene 013 zugeordnet. Der Peak bei $2\theta = 24.189°$ ist in Abb. 4.36 b.) nochmals detailliert abgebildet. Die Messwerte im Bereich $2\theta = 20°$ bis $2\theta = 25.5°$ wurden mittels eines nichtlinearen Kurven-Fits durch die Anwendung einer Gaußfunktion gefittet. Der gefittete Verlauf ist in Abb. 4.36 b.) zusätzliche zu den schwarzen Messwerten als rote Linie eingezeichnet. Die ermittelte Halbwertsbreite des gefitteten Peaks beträgt 1.22°. Die durchschnittliche Kristallitgröße *L* der Probe lässt sich mit Hilfe der *Scherrer*-Gleichung berechnen. Werden die aus dem Refraktogramm ermittelten Werte eingesetzt, ergibt sich für die durchschnittliche Kristallitgröße *L* senkrecht zur 100-Netzebene des Polyimids **6** ein Wert von *L* = 69.6 Å.

Die thermische Belastbarkeit des Polyimids **6** wurde mittels TGA ermittelt, in Abbildung 4.37 ist die erhaltene Messkurve abgebildet. Der Wendepunkt der Zerfallskurve liegt bei 626 °C.

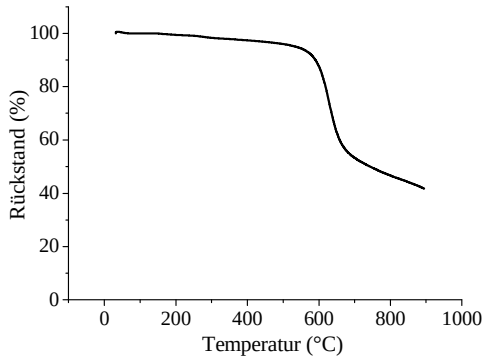


Abb. 4.37: TGA-Messkurve des Polyimids **6**.

Die Charakterisierung der synthetisierten Nanopartikel mittels IR-Spektroskopie ergab, dass die Darstellung von Polyimid-Nanopartikeln auch mit einem bifunktionellen AB-Monomer möglich ist. Am Beispiel der einfachsten aromatischen Amino-Dicarbonsäure-Verbindung 4-Aminophthalsäure wurde gezeigt, dass bei der Heterophasenpolykondensation in (EMI)Tf_2N Nanopartikel mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von 651 nm entstehen. Die Struktur dieser Nanopartikel wurde mittels TEM-Aufnahmen untersucht. Diese zeigen sphärische Partikel mit einer teilweise geordneten, kristallinen Partikelstruktur. Die zur Untersuchung der

Oberflächenmorphologie durchgeführten REM-Analysen bestätigten diese Beobachtung. Die teilkristallinen Bereiche der Partikel wurden mittels Weitwinkel-Röntgenstreuung analysiert. Die Peaks des dabei erhaltenen Refraktogramms konnten durch einen Literaturabgleich einzelnen Netzebenen zugeordnet werden. Damit konnte über die *Scherrer*-Gleichung der Wert L ~ 70 Å für die durchschnittliche Korngröße L des Kristallits senkrecht zur 100-Netzebene berechnet werden. Die Zersetzungstemperatur dieser Partikel liegt mit 626 °C ebenfalls im Bereich der literaturbekannten aus 4-Aminophthalsäure synthetisierten Polyimide [222].

4.1.4 Hochtemperatursynthesen zur Bildung von Polyimid-Nanopartikeln.

Die unter Punkt 4.1.3.1 bis 4.1.3.6 erwähnten Synthesen der verschiedenen Polyimide fanden alle bei Reaktionstemperaturen zwischen 90 °C und 100 °C statt. Die durchschnittliche Reaktionsdauer betrug dabei 5 Tage. Um den Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Kinetik der Polykondensation in ionischen Flüssigkeiten zu untersuchen, wurden verschiedene Ansätze bei deutlich höheren Temperaturen synthetisiert und die so erhaltenen Polyimide mit denen bei 90 °C synthetisierten verglichen. In einer IF sind diese Hochtemperatur-Polykondensationen problemlos möglich, (EMI)Tf_2N ist thermisch stabil bis ca. 450 °C. Da selbst bei diesen hohen Temperaturen wegen des verschwindend geringen Dampfdrucks der IF der entstehende Dampf kein Problem darstellt, konnten die Synthesen auch weiterhin in einem handelsüblichen Schraubdeckelglas durchgeführt werden. Um den Einfluss einer deutlich erhöhten Reaktionstemperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit und die Struktur der gebildeten Polyimid-Nanopartikel zu untersuchen, wurden die Synthesen der bereits bekannten Polyimide **1a** und **3a** bei 190 °C durchgeführt. Die Bezeichnung der beiden Polyimide bleibt dabei gleich, zur Unterscheidung wird die Zahlen-Buchstabenkombination durch die Abkürzung **H**och-**T**emperatur ergänzt.

4.1.4.1 Synthese des Polyimids 3a HT.

Als erste Synthese wurde die Reaktion zur Bildung von **3a** untersucht. Bei einer Reaktionstemperatur von 190 °C wird der Reaktionsansatz bereits nach 15 min transparent und nicht wie bei 90 °C beobachtet erst nach 3 Tagen. Nach der Synthese wird das Polymer durch die Zugabe von Methanol ausgefällt und analog zur 90 °C-Synthese isoliert. Das erhaltene Polymer wurde getrocknet und mittels IR-Spektroskopie analysiert. In Abbildung 4.38 ist das IR-Spektrum des ausgefällten Polymers nach 10 h Reaktionszeit bei 190 °C aufgeführt.

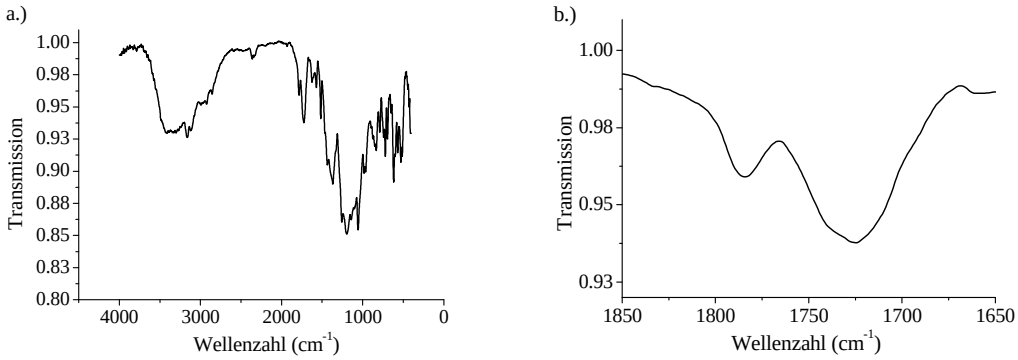


Abb. 4.38: IR-Spektrum des Polyimids **3a HT**, a.) komplettes Spektrum; b.) der Bereich der charakteristischen Banden.

Schon nach einer Reaktionszeit von 10 h bei 190 °C zeigt das in Abbildung 4.40 abgebildete IR-Spektrum die charakteristischen Banden des Polyimidringes bei 1725 cm^{-1} and 1785 cm^{-1}. Es treten keine Banden in dem für freie Carboxylgruppen typischen Bereich um 1645 cm^{-1} mehr auf. Im nächsten Schritt wurden die synthetisierten Polyimid-Nanopartikel auf ihre Größe untersucht. Dazu wurde eine Probe des Polyimids **3a HT** ohne den Zusatz eines Tensids mittels Ultraschall in Wasser redispergiert, der Feststoffgehalt dieser Dispersion betrug ~ 2%. Die Messung der Partikelgröße mittels DLS ergab einen Durchmesser von 134 nm mit einer Standardabweichung von 11.5%. Die thermogravimetrische Analyse zur Bestimmung der Zersetzungstemperatur des Polyimids **3a HT** ergab eine Zersetzungstemperatur von 562 °C.

4.1.4.2 Synthese des Polyimids 1a HT.

Die zweite Synthese ist die Reaktion von Pyromellitsäureanhydrid und 1,4-Phenylendiamin bei 190 °C zur Darstellung des Polyimids **1a HT**. Bei dieser Reaktion bleibt das entstehende Polyimid bei 190 °C komplett unlöslich in der kontinuierlichen Phase (EMI)Tf_2N. Nach 10 h wurde eine Probe entnommen und wie unter 4.1.3.1 beschrieben isoliert. Das Spektrum des Polyimids ist in Abbildung 4.39 abgebildet. Auch in diesem Spektrum sieht man deutlich die beiden charakteristischen Banden des Imidrings bei 1725 cm^{-1} und 1785 cm^{-1}. Im Bereich der freien Carboxylgruppen und der Amidbindung wurden keine Banden mehr detektiert.

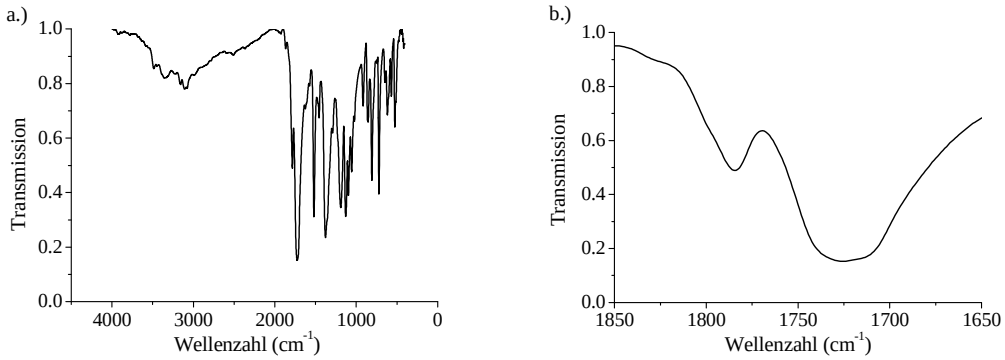


Abb. 4.39: IR-Spektrum des Polyimids **1a HT**, a.) komplettes Spektrum; b.) der Bereich der charakteristischen Banden.

Die Teilchengröße der synthetisierten Polyimid-Nanopartikel wurde mittels DLS bestimmt. Dazu wurde eine Probe von **1a HT** ohne den Zusatz eines Tensids mittels Ultraschall in Wasser redispergiert, der Feststoffgehalt dieser Dispersion betrug ~ 2%. Die DLS-Messung ergab eine durchschnittliche Teilchengröße von 112 nm bei einer Standardabweichung von 13.5%. Die thermogravimetrische Analyse des Polyimids **1a HT** ergab eine Zersetzungstemperatur von 650 °C. Wenn die beiden Spektren von **1a HT** (Abb. 4.39) und **1a** (Abb. 4.10) verglichen werden, zeigen sich keine Unterschiede.

Die Charakterisierung der Produkte der beiden Hochtemperatur-Synthesen ergab, dass die IR-Spektren von **1a HT** und **3a HT** nach einer Reaktionszeit von 10 h keine Banden mehr im Bereich der freien Carboxylgruppen und der Amidbindung besitzen. Es wurden jeweils nur die beiden charakteristischen Banden des Imidrings bei 1725 cm^{-1} und 1785 cm^{-1} detektiert. Das beweist, dass durch die Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 190 °C eine Polyimid-Synthese in 10 h möglich ist und dadurch die Reaktionszeit gegenüber der Synthese bei 90 °C drastisch verkürzt wird. Die mittels DLS ermittelte Teilchengröße der Polyimid-Nanopartikel liegt in beiden Ansätzen zwischen 110 und 130 nm. Die Zersetzungstemperatur beträgt für **3a HT** $T_{Zersetzung}$ = 562 °C und für **1a HT** $T_{Zersetzung}$ = 650 °C. Damit ist die thermische Belastbarkeit der beiden Polyimide mit den Werten der Synthesen bei 90 °C vergleichbar.

4.1.4.3 Synthese des Polyimids 6 HT.

Nach den beiden AA-/BB-Polymeren wurde die Synthese des auf dem AB-Monomer 4-Aminophthalsäure basierenden Polyimids **6** bei einer Reaktionstemperatur von 210 °C durchgeführt. Nach der Isolierung des Polymers nach 10 h wurde auch für diesen Ansatz das Polyimid **6 HT** mit dem bei der Standardtemperatur synthetisiertem Polyimid **6** verglichen.Die Abbildung 4.40 zeigt den Vergleich des kompletten Spektrums und den des charakteristischen Ausschnitts. In beiden Abbildungen sind die jeweiligen Spektren der Polyimide **6** und **6 HT** identisch.

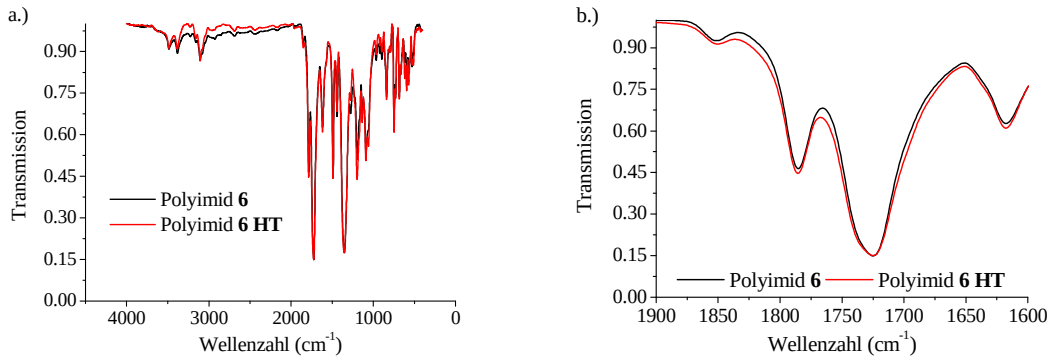


Abb. 4.40: Vergleich der IR-Spektren der synthetisierten Polyimide **6** und **6 HT**, a.) die beiden kompletten Spektren; b.) der Bereich der charakteristischen Banden.

Die Teilchengröße der synthetisierten Polyimid-Nanopartikel wurde mittels DLS bestimmt. Dazu wurde eine Probe von **6 HT** ohne den Zusatz eines Tensids mittels Ultraschall in Wasser redispergiert, der Feststoffgehalt dieser Dispersion betrug ~ 1%. Die DLS-Messung ergab eine durchschnittliche Teilchengröße von 608 nm bei einer Standardabweichung von 7.3%. Der Vergleich der Teilchengrößen von $d_{\mathbf{6}}$ = 651 nm und $d_{\mathbf{6\ HT}}$ = 608 nm zeigt keinen großen Unterschied, die bei der Heterophasenpolymerisation entstehenden Partikel haben eine ähnliche Größe. Die Zersetzungstemperatur des Polyimids **6 HT** wurde mittel TGA analysiert und ergab einen der Synthese bei 100 °C ähnlichen Wert von $T_{\text{Zersetzung}}$ = 583 °C. Eine wie bei dem Polyimid **6** vorkommende partielle Kristallinität der synthetisierten Polyimid-Nanopartikel wurde durch REM-Aufnahmen untersucht, die Aufnahmen sind in Abbildung 4.41 abgebildet.

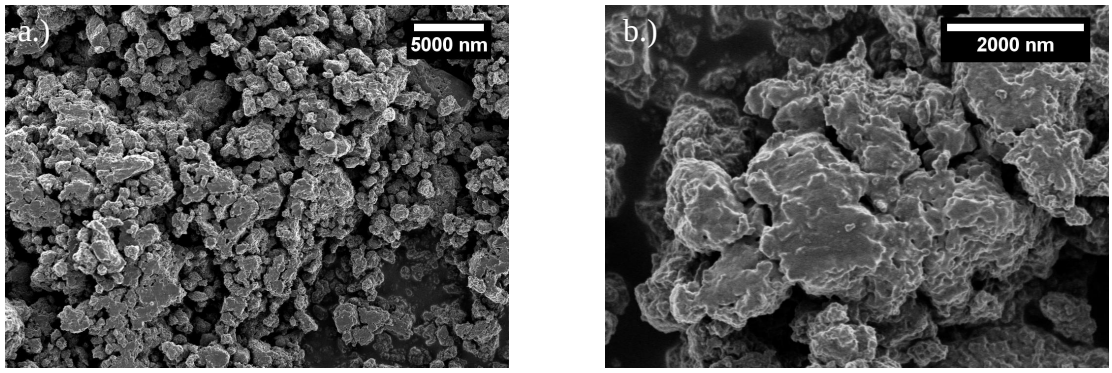


Abb. 4.41: a.) + b.) REM-Aufnahmen des Polyimids **6 HT** bei unterschiedlicher Vergrößerung.

Der Vergleich der IR-Spektren der beiden Polyimide **6** und **6 HT** zeigt, dass die Synthese eines Polyimids, basierend auf dem einfachsten aromatischen AB-Monomer, auch bei einer Temperatur von 210 °C möglich ist. Wie bereits bei den AA-/BB-Polyimiden erläutert, verringert sich die Reaktionszeit durch die Temperaturerhöhung drastisch. Der Vergleich der Partikeleigenschaften zeigt keine großen Veränderungen. Die REM-Aufnahmen in Abbildung 4.41 a.) + b.) zeigen Partikel mit einer strukturierten Oberfläche. Auf Abbildung 4.41 b.) sind zudem wiederum plattenartige Strukturen zu erkennen. Wie beim Polyimid **6** besitzen auch die bei 210 °C synthetisierten Polyimid-Nanopartikel kristalline Domänen.

4.1.5 Synthese eines Polyimids durch Mikrowellenstrahlung.

Bei allen bis jetzt erläuterten Polyimid-Synthesen wurde die Reaktionstemperatur durch Heizen mittels Ölbad erzeugt. Eine weitere Polymerisation sollte klären, ob Mikrowellenstrahlung als alternative Hitzequelle ebenfalls einsetzbar ist. Es gibt mehrere Veröffentlichungen, die einen aktivierenden Einfluss der Kombination ionische Flüssigkeit/Mikrowellen auf die Polymerisation erwähnen. So laufen z.B. die ringöffnende Polymerisation von ε-Caprolactam oder 2-Phenyloxazolin oder die freie radikalische Polymerisation von Methylmethacrylat in einer ionischen Flüssigkeit unter Mikrowellenstrahlung deutlich schneller ab [223-224]. Ob ein solcher Effekt auch bei der Synthese der Polyimide auftritt, sollte durch eine Synthese ermittelt werden. Als Vergleichssystem diente wieder die Synthese des Polyimids **3a**. Als Temperatur wurde 160 °C gewählt, die Präparation des Ansatzes erfolgte wie bisher. Während der Polymerisation ermittelt ein Temperaturfühler in der Heterophase die aktuelle Temperatur und regelt die Leistung der Mikrowelle je nach Vorgabe nach. Die Bezeichnung des Polyimids bleibt gleich, zur Unterscheidung wird die Probenbezeichnung durch die Abkürzung **M**ikro**W**elle ergänzt.

4.1.5.1 Synthese des Polyimids 3a MW.

Die Darstellung von **3a MW** erfolgt ebenfalls unter den gleichen Bedingungen wie die Synthese von **3a**. Bei einer Reaktionstemperatur von 160 °C in der Mikrowelle wird der Ansatz bereits nach 12 min transparent und nicht wie bei 90 °C beobachtet erst nach 3 Tagen. Nach der Synthese wird das Polymer durch die Zugabe von Methanol ausgefällt und analog zur 90 °C-Synthese isoliert. Das gebildete Polymer wird mittels IR-Spektroskopie charakterisiert. Die erhaltenen Spektren sind in Abbildung 4.42 dargestellt.

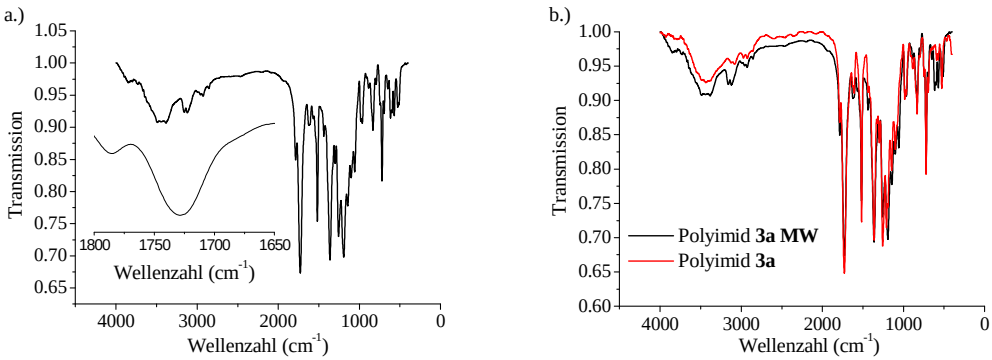


Abb. 4.42: a.) IR-Spektrum des synthetisierten Polyimids **3a MW**; b.) Vergleich der IR-Spektren von **3a** und **3a MW**.

Beim Vergleich der beiden Spektren von **3a** und **3a MW** (Abb. 4.42 b.) sind in den charakteristischen Bereichen keine Abweichungen zwischen den beiden Spektren erkennbar. In Abbildung 4.44 a.) sind die beiden charakteristischen Banden bei 1725 cm^{-1} und 1785 cm^{-1} vorhanden. Die Ermittlung der Partikelgröße mittels einer DLS-Analyse der in Wasser redispergierten Polyimid-Nanopartikel ergab eine durchschnittliche Partikelgröße von 196 nm mit einer Standardabweichung von 41%. Um die strukturellen Gemeinsamkeiten der Polyimide **3a** und **3a MW** zu untersuchen, wurden mehrere TEM-Aufnahmen gemacht. Diese sind in Abbildung 4.43 abgebildet. Auf den TEM-Bildern sind gleichmäßige, sphärische Partikel ohne Anzeichen für teilkristalline Domänen zu sehen. Sie stimmen in Form und Struktur mit den TEM-Bildern von **3a** in Abb. 4.23 a.) überein. Zusätzlich zu den TEM-Aufnahmen wurden zur Analyse der Oberflächenmorphologie der Polyimid-Nanopartikel noch REM-Aufnahmen angefertigt. Diese sind in Abbildung 4.44 zu sehen.

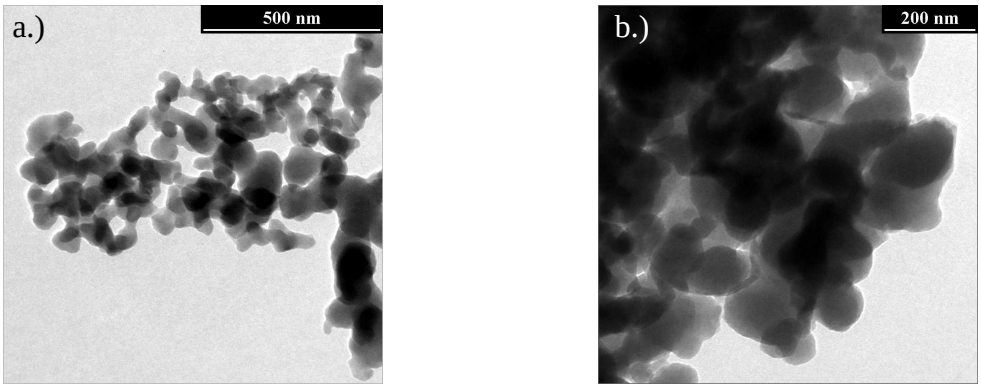


Abb. 4.43: a.) + b.) TEM-Aufnahmen des Polyimids **3a MW** bei unterschiedlicher Vergrößerung.

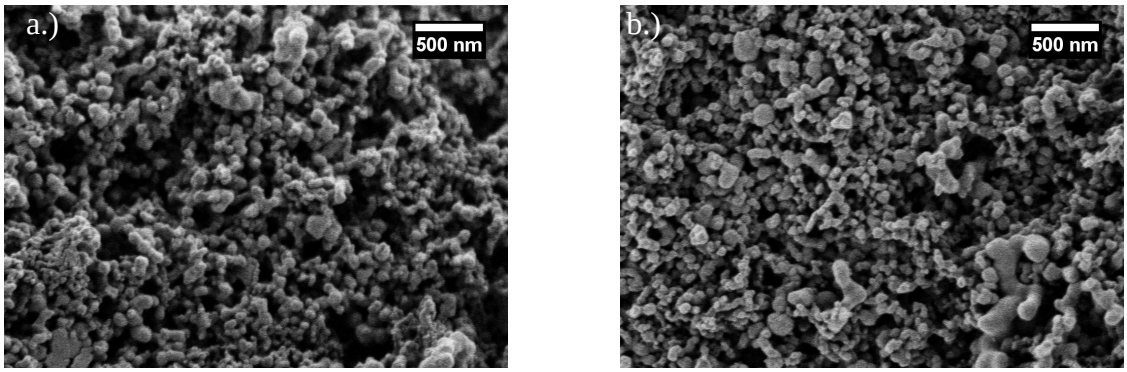


Abb. 4.44: a.) + b.) REM-Aufnahmen des Polyimids **3a MW** bei gleicher Vergrößerung.

Der Vergleich der IR-Spektren der Polyimide **3a** und **3a MW** hat gezeigt, dass auch durch die Nutzung einer Mikrowelle die Synthese der Polyimid-Nanopartikel **3a MW** erfolgreich durchgeführt werden konnte. Die Analyse der Teilchengröße mittels DLS ergab einen Wert von $d_{\mathbf{3a\ MW}}$ = 196 nm. Der Vergleich mit $d_{\mathbf{3a}}$ = 103 nm und $d_{\mathbf{3a\ HT}}$ = 134 nm zeigt, dass die Partikel der Mikrowellensynthese einen größeren durchschnittlichen Teilchendurchmesser besitzen. Allerdings ergab die DLS-Messung eine Standardabweichung von 41% und auch die beiden TEM-Aufnahmen in Abb. 4.44 zeigen sphärische Partikel mit einer breiten Größenverteilung. Durch die höhere Temperatur der Synthesen bei 190 °C und bei 160 °C in der Mikrowelle erfolgt eine sehr viel stärkere Teilchenbewegung innerhalb der Heterophase wodurch die Homogenität der einzelnen entstehenden Partikel gestört wird. Dieser destabilisierende Effekt auf die Heterophase erklärt das Anwachsen der Partikelgröße und die Verbreiterung der Partikelverteilung. Die REM-Aufnahmen zeigen Polyimid-Nanopartikel, wie sie bereits bei **3a** und **3a HT** beobachtet wurden, mit einer regelmäßigen Oberfläche ohne Anzeichen von geordneten, kristallinen Domänen.

4.2 Synthesen von strukturierten mesoporösen Silica-Matrices.

In diesem Kapitel wird die Synthese von mesoporösen Silica-Matrices beschrieben. Diese werden mittels des Sedimentations-Aggregations-Verfahrens hergestellt, dabei dienen PNIPAM-Nanopartikel mit unterschiedlichem Gehalt an Styrol als strukturgebende Template. Die Synthese und Charakterisierung dieser Nanopartikel wird ebenfalls beschrieben. Durch die Verwendung von thermosensitiven Templatpartikeln bei verschiedenen Reaktionstemperaturen wird die Möglichkeit der Einflussnahme auf die Porengröße der entstehenden Silica-Matrices untersucht.

4.2.1 Synthese von Poly-NIPAM-Nanopartikeln.

Die Synthese der PNIPAM-Nanopartikel erfolgt nach Art einer Miniemulsionspolymerisation. Wegen der guten Löslichkeit des Monomers NIPAM in Wasser ähnelt die Polymerisation zu Beginn eher einer Fällungspolymerisation wie sie z.B. bei der radikalischen Polymerisation von Acrylnitril in Wasser auftritt. Die Löslichkeit beträgt ~ 22.5 Gew% bei 25 °C. Zusätzlich ist NIPAM aber auch in organischen Lösemitteln löslich [225]. Da die Polymerisationstemperatur aber deutlich über der LCST des entstehenden Polymers liegt, sind schon die bei der Polymerisation entstehenden Oligomere hydrophob und bilden dadurch die Heterophase. In Abbildung 4.45 ist schematisch die direkte Miniemulsionspolymerisation zur Synthese von PNIPAM dargestellt.

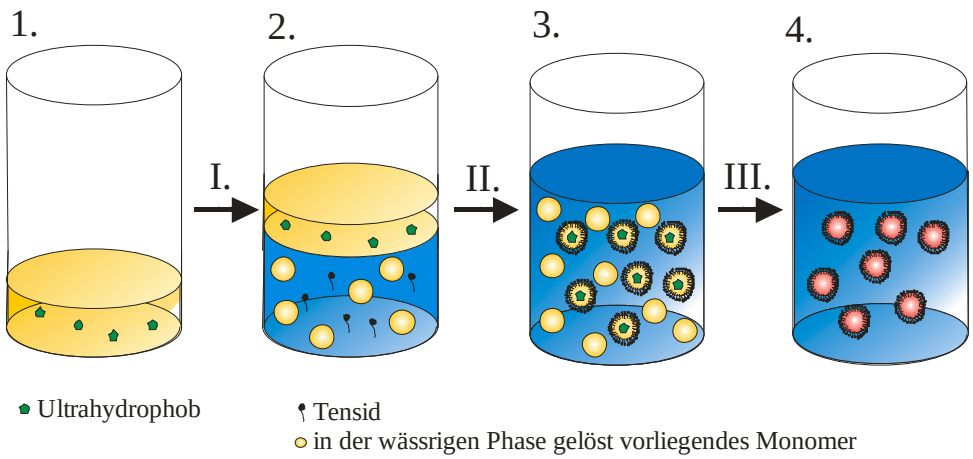


Abb. 4.45: Schematischer Ablauf der radikalischen Polymerisation von NIPAM.

Im ersten Schritt wird die disperse Phase, bestehend aus NIPAM und dem Ultrahydrophob Hexadecan eingewogen. Dazu wird die kontinuierliche Phase, bestehend aus Wasser und dem Tensid Natriumdodecylsulfat (SDS) gegeben. Der Vernetzer wird in Abhängigkeit seiner

Löslichkeit entweder der kontinuierlichen oder der dispersen Phase zugegeben. Die beiden Phasen werden dann für 1 h stark gerührt. Da sich ein Teil des Monomers in der kontinuierlichen Phase löst, besteht die disperse Phase des Ansatzes aus dem Ultrahydrophob Hexadecan und dem nicht gelösten Anteil des Monomers, es bildet sich eine „dünne“ Makroemulsion. Bei einigen Ansätzen werden statt des hydrophilen Vernetzers N,N'-Methylenbisacrylamid (MBA) auch die hydrophoben Vernetzer 1,4-Butandioldimethacrylat (BDDMA) oder 1,6-Hexandioldimethacrylat (HDDMA) verwendet, die sich dann ebenfalls in der dispersen Phase befinden. Nach der Homogenisierung mittels Ultraschall wird die Polymerisation durch Zugabe des wasserlöslichen Initiators Kaliumperoxodisulfat (KPS) gestartet. Der anfänglich nur leicht trübe Ansatz zeigt schon ca. 10 min nach Initiatorzugabe eine starke weiße Trübung, verursacht durch Bildung der hydrophoben PNIPAM-Vorstufenpartikel. Der Vorteil der Synthese der Polymerpartikel mittels direkter Miniemulsionspolymerisation ist die Möglichkeit der Zugabe eines hydrophoben Comonomers wie Styrol oder Butylmethacrylat. Dadurch kann ein Copolymer synthetisiert werden, dessen (thermosensitive) Eigenschaften durch die Beimengung des Comonomers gezielt beeinflusst werden. Wird der dispersen Phase ein hydrophiler Fluoreszenzfarbstoff beigesetzt, so wird dieser während der Polymerisation in die entstehenden Partikel inkorporiert. Es entsteht ein Polymerpartikel mit fluoreszierenden Eigenschaften der in Experimenten leicht detektiert werden kann.

4.2.2. Synthese von PNIPAM-Partikeln mittels Emulsionspolymerisation.

Um für die mittels der Miniemulsionspolymerisationstechnik erzeugten PNIPAM-Nanopartikel ein Vergleichssystem zu erstellen, wurden PNIPAM-Nanopartikel mittels tensidfreier Emulsionspolymerisation nach *Duracher et al.* synthetisiert [226]. Ein Vorteil der tensidfreien Emulsionspolymerisation ist die Abwesenheit von Tensiden, die so synthetisierten Partikel besitzen keine durch ionische Tenside verursachte Oberflächenladung. Nur die auf der Partikeloberfläche verbliebenen Initiatorfragmente verursachen eine leicht negative Teilchenladung. Ein weiterer Vorteil gegenüber anderen radikalischen Polymerisationen ist die bei einer Emulsionspolymerisation deutlich geringere Viskosität des Reaktionsansatzes. Dadurch ist eine gute Wärmeabfuhr möglich und eine bessere Temperaturkontrolle der Polymerisation gewährleistet. Generell entstehen bei Emulsionspolymerisationen große, eng verteilte Molekularmassen bei einer hohen Reaktionsgeschwindigkeit. Ein Nachteil dieser Synthese ist, dass es mittels wässriger, tensidfreier Emulsionspolymerisation nur sehr schwer möglich ist, durch die Zugabe eines hydrophoben Comonomers ein statistisches Copolymer zu synthetisieren.

Bei der tensidfreien Emulsionspolymerisation eines Ansatzes mit NIPAM, Styrol und dem Vernetzer MBA erhielten *Hellweg et al.* Core-Shell-Partikel [85].

Bei der Präparation von **Gel 1** wurden NIPAM und der Vernetzer MBA zur wässrigen Phase gegeben. Nach 30 min starken Rührens mittels KPG-Rührer wurde der Ansatz auf 72 °C erhitzt und durch die Zugabe von KPS gestartet. Der anfangs nur leicht trübe Reaktionsansatz zeigte innerhalb von 15 min eine starke Trübung. Die synthetisierten Hydrogelpartikel wurden nach der Synthese auf ihr thermosensitives Verhalten analysiert. Dazu wurde die Partikelgröße bei verschiedenen Temperaturen mittels dynamischer Lichtstreuung ermittelt. Die Partikelgröße zeigt die erwartete Abnahme bei einer Erhöhung der Temperatur. Bei 20 °C betrug die hydrodynamische Teilchengröße d = 620 nm, bei einer Erhöhung auf 55 °C nahm diese bis auf d = 370 nm ab. Im Gegensatz zur Literatur zeigen die Messwerte allerdings keinen konstanten Verlauf der Größenabnahme und auch die LCST ist nicht deutlich als Trendwende erkennbar.

In Abbildung 4.46 sind TEM-Aufnahmen von **Gel 1** abgebildet. Die Präparation der Proben erfolgte bei 23 °C, die Partikel wurden als Polymerlatex direkt auf das TEM-Grid aufgetragen.

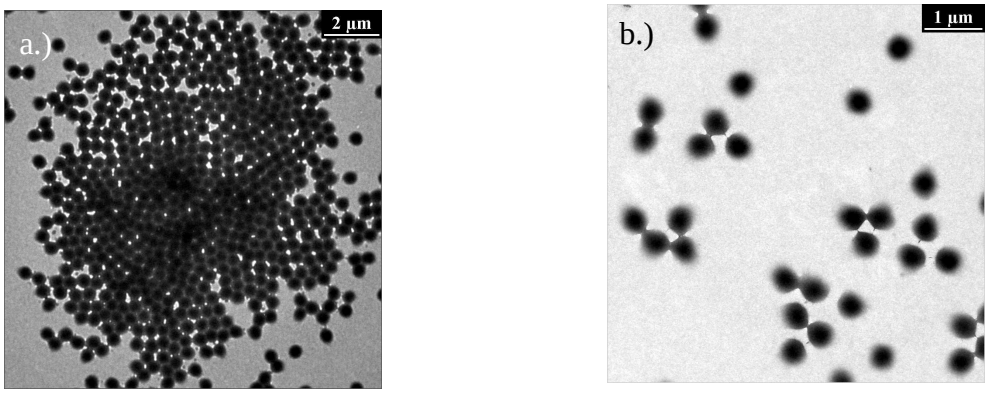


Abb. 4.46: a.) + b.) TEM-Aufnahmen der Hydrogelpartikel von **Gel 1** bei unterschiedlicher Vergrößerung.

Die temperaturabhängige Änderung der Partikelgröße und die TEM-Aufnahmen (Abb. 4.46) zeigen, dass die Synthese von thermosensitiven Hydrogelpartikeln im Größenbereich von ~ 600 nm (bei 20 °C) durch eine tensidfreie Emulsionspolymerisation möglich ist. Die TEM-Aufnahme in Abb. 4.46 a.) zeigt die sehr hohe Monodispersität dieser Partikel. Wie bereits erwähnt zeigen diese Hydrogelpartikel aber keinen konstanten Abnahme der Partikelgröße bei Temperaturerhöhung.

4.2.3 Synthese von PNIPAM-Partikeln mittels direkter Miniemulsionspolymerisation

Bei der Synthese von Hydrogelpartikeln mittels direkter Miniemulsionspolymerisation erfolgt die Präparation des Ansatzes gemäß Abb. 4.45. Bei der Präparation von **Gel 2** wurde das Monomer NIPAM gemeinsam mit dem Ultrahydrophob Hexadecan vorgelegt und die kontinuierliche Phase, bestehend aus Wasser, dem Tensid SDS und dem Vernetzer MBA, zugegeben. Die Präparation der beiden Phasen erfolgte bei 23 °C. Nach der Homogenisierung durch Ultraschall wurde die Polymerisation durch die Zugabe des Initiators KPS initiiert. In Abbildung 4.47 ist die Abnahme der Teilchengröße von **Gel 2** bei Temperaturerhöhung aufgetragen.

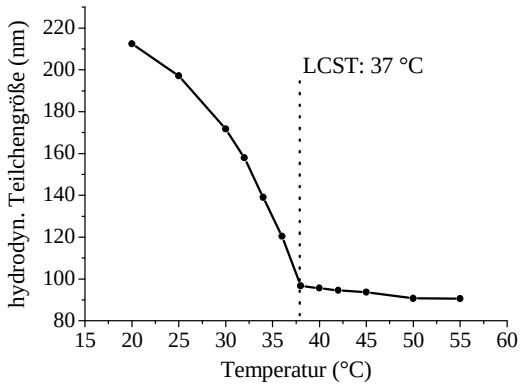


Abb. 4.47: Änderung der Teilchengröße von **Gel 2** bei Temperaturerhöhung.

In Abb. 4.47 erkennt man sehr gut die stetige Abnahme der Teilchengröße bis zum Erreichen der LCST. An diesem Punkt liegt das Hydrogel als fester, globulärer Partikel vor, dessen Volumen sich deshalb auch bei einer weiteren Temperaturerhöhung nicht mehr signifikant verändert.

Die Reproduzierbarkeit dieser durch die Temperaturerhöhung induzierten Größenänderung der Hydrogelpartikel konnte gezeigt werden, indem die Partikelgröße des Ansatzes **Gel 2** in sieben Messzyklen mittels DLS ermittelt wurde, während die Probe von 25 °C auf 45 °C erhitzt und wieder abkühlt wurde. Die Messwerte sind in Abbildung 4.48 dargestellt.

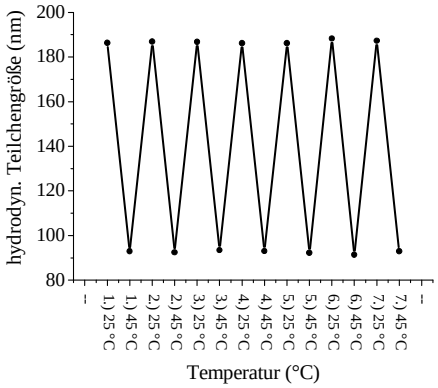


Abb. 4.48: Reproduzierbarkeit der thermoresponsiven Größenänderung von **Gel 2** über sieben Messzyklen.

Die Messwerte zeigen für alle Messzyklen fast identische Partikelgrößen. Diese Reproduzierbarkeit dient als Beweis für die chemische Vernetzung des Hydrogels durch kovalente Bindungen zwischen den einzelnen Polymersträngen. Ein nur physikalisch vernetztes Hydrogel würde beim erneuten Übergang von der kolloidalen Konformation zum gequollenen Zustand in die einzelnen Polymerstränge zerfallen.

Da der Reaktionsansatz, wie unter 4.2 beschrieben, durch die Löslichkeit des Monomers zu Beginn deutlich von der klassischen, direkten Miniemulsion abweicht, wurde eine reaktionskalorimetrische Messung durchgeführt. Dadurch sollte der Ablauf der Polymerisation genauer analysiert werden. Wie im Theorieteil bei der Charakterisierung der Miniemulsion beschrieben, ist einer der Hauptunterschiede zur Emulsionspolymerisation das Ausbleiben des durch die Monomerdiffusion geprägten Intervalls II. Deshalb wurde die Polymerisation des Hydrogel-Ansatzes **Gel 3** auf diesen Unterschied hin reaktionskalorimetrisch untersucht. **Gel 3** setzt sich analog zu **Gel 2** aus einer dispersen Phase mit NIPAM und Hexadecan und einer kontinuierlichen Phase, bestehend aus Wasser, dem Tensid SDS und dem Vernetzer MBA, zusammen. Der Ansatz wurde durch die Zugabe einer wässrigen KPS-Lösung gestartet. Das Ergebnis der reaktionskalorimetrischen Analyse ist in Abbildung 4.49 dargestellt.

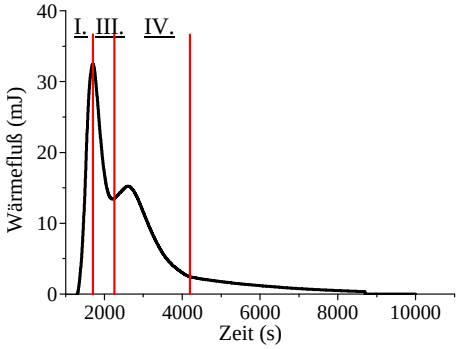


Abb. 4.49: Reaktionskalorimetrische Messung der Polymerisation von **Gel 3**.

Abb. 4.49 zeigt als Ergebnis der reaktionskalorimetrischen Analyse den Verlauf des Wärmeflusses über die Zeit. Der Verlauf der Messung zeigt, dass ca. 95 % des Umsatzes nach spätestens 100 min erreicht sind. Zur besseren Übersicht ist der Verlauf der Reaktion in drei Segmente unterteilt. Dadurch können Vergleiche mit den einzelnen Intervallen der direkten Miniemulsionspolymerisation gezogen werden. Das Teilchenbildungs-Intervall I ist die zum Erreichen der Gleichgewichtskonzentration an Radikalen pro Tröpfchen nötige Zeit. Bei der klassischen Miniemulsionspolymerisation reagieren Initiatorradikale mit den zu einem geringen Anteil in der kontinuierlichen Phase befindlichen Monomermolekülen, und die dabei entstehenden, hydrophoben Oligoradikale diffundieren in die Mizellen, bis sich im Mittel genau $\bar{n} = 0.5$ Radikale pro Partikel befinden. Da die Löslichkeit von NIPAM in Wasser verglichen mit klassischen Monomeren deutlich höher ist, werden in diesem ersten Intervall nach der Zugabe des Initiators sofort sehr viele Vorstufenpartikel gebildet. Bei den während der Polymerisation herrschenden Temperaturen sind diese Vorstufenpartikel hydrophob und diffundieren deshalb ebenfalls in die freien Mizellen. Da durch die Löslichkeit des Monomers in Wasser keine großen Monomerdepottropfen wie bei der Emulsionspolymerisation gebildet werden können, gibt es auch keine Monomerdiffusion aus diesen in die aktiven Mizellen. Das Intervall II mit seiner charakteristischen konstanten Reaktionsgeschwindigkeit findet analog zur Miniemulsionspolymerisation nicht statt. Im Intervall III findet die Polymerisation in den Mizellen weiterhin statt. Im Segment IV zeigt sich analog zur Miniemulsionspolymerisation ein Gelpeak. Durch Rekombination der einzelnen Vorstufenpartikel und der damit verbundenen Viskositätserhöhung kann die durchschnittliche Anzahl an Radikalen pro Mizelle einen Wert $\bar{n} > 0.5$ erreichen, bevor die Polymerisation dann langsam ausläuft. Der zeitliche Ablauf der Polymerisation und die Unterteilung in drei klar voneinander abgegrenzte Segmente analog zur Miniemulsionspolymerisation stützen die These, dass trotz der recht guten Löslichkeit des

Monomers in der kontinuierlichen Phase die radikalische Polymerisation bei 72 °C nach dem Schema einer direkten Miniemulsionspolymerisation abläuft.

4.2.3.1 Abhängigkeit der Partikelgröße von der Konzentration an Tensid

Nachdem bei der reaktionskalorimetrischen Analyse der Polymerisation von NIPAM Parallelen zum Verlauf einer direkten Miniemulsionspolymerisation festgestellt werden konnten, sollte in den nächsten Experimenten untersucht werden, ob bei der Polymerisation von PNIPAM eine generelle Abhängigkeit der Partikelgröße von der Konzentration an Tensid besteht. Dieser Zusammenhang ist bekannt und wird vor allem bei Partikeln aus Miniemulsions- und Emulsionspolymerisationen beobachtet [227].

Zur Analyse des Einflusses von unterschiedlichen Tensid-Konzentrationen auf die Partikelgröße wurden mehrere Ansätze (**Gel 4 - 14**) mit einem unterschiedlichen Gehalt an SDS synthetisiert. Als Vernetzer wurde in allen Ansätzen 22 mg MBA eingesetzt. Der SDS- Gehalt und die mittels DLS ermittelten hydrodynamischen Partikeldurchmesser $d_{25\,°C}$ und $d_{45\,°C}$ von **Gel 4 - 14** sind in Tabelle 4.5 dargestellt. Die zugegebene Menge an SDS liegt, mit Ausnahme von **Gel 9**, unterhalb der cmc von 8.059 mmol/l [228].

Tabelle 4.5: SDS-Konzentration von **Gel 4 – 14** und deren Partikelgröße $d_{25\,°C}$ und $d_{45\,°C}$.

Gel	$c_{(SDS)}$ (mmol/l)	$d_{25\,°C}$ (nm)	$d_{45\,°C}$ (nm)
4	6.1	208	103
5	6.22	193	109
6	6.91	188	90
7	7.39	179	87
8	7.78	169	81
9	8.16	167	83
10	5.78	185	100
11	5.36	212	113
12	8.7	191	97
13	5.02	234	141
14	4.63	217	126

Die in Tabelle 4.5 aufgelisteten Ergebnisse der DLS-Messung der einzelnen Hydrogele sind in Abbildung 4.50 zusätzlich graphisch dargestellt.

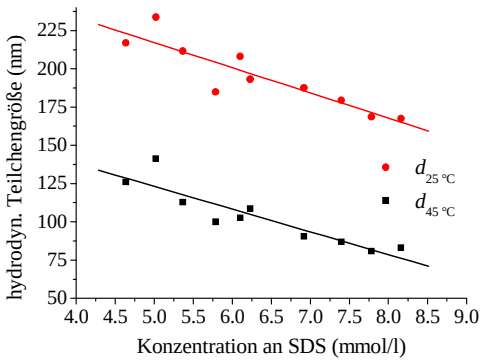


Abb. 4.50: Abhängigkeit der Partikelgröße der einzelnen Hydrogele bei 25 und 45 °C von der Konzentration an SDS.

In Abbildung 4.50 wird deutlich, dass mit steigendem Gehalt an Tensid die Partikelgröße der synthetisierten Latices sowohl bei einer Messung bei 25 °C als auch bei 45 °C linear abnimmt. Für Partikel, die mittels Miniemulsionpolymerisation synthetisiert wurden, wurde dagegen eine eher exponentielle Abhängigkeit beobachtet [227]. Bei der Homogenisierung des Miniemulsionsansatzes kann durch eine größere Menge an Tensid auch eine größere Gesamtoberfläche aller Tröpfchen stabilisiert werden. Es gilt: Je größer die Gesamtoberfläche aller Tröpfchen ist, desto kleiner ist das einzelne Tröpfchen.
McPhee et al. konnten die Abhängigkeit der Partikelgröße von der zugegebenen Tensidmenge auch bei der Emulsionspolymerisation von NIPAM mit MBA in Wasser durch die Zugabe unterschiedlicher Mengen an SDS zeigen [229]. Die Synthese der Hydrogelpartikel erfolgt über die Bildung von Vorstufenpartikeln. Da diese bei der tensidfreien Emulsionspolymerisation keine Tensidmoleküle und nur sehr wenige ionische Initiatorfragmente auf ihrer Oberfläche haben, können sie dadurch in einem frühen Stadium der Polymerisation nicht elektrostatisch stabilisiert werden und aggregieren mit weiteren, bereits gebildeten Vorstufenpartikeln oder durch Einfangen noch wachsender Oligoradikale oder Monomermoleküle. Wird durch die Zugabe eines ionischen Tensids wie SDS die kolloidale Stabilität der Vorstufenpartikel deutlich erhöht, können diese schon in einem früheren Stadium der Reaktion stabilisiert werden, es werden kleinere Hydrogelpartikel gebildet. Die ermittelten Teilchengrößen und die Zusammensetzung der Ansätze **Gel 4 – 14,** an denen die lineare Abhängigkeit der Partikelgröße von der Menge an Tensid beobachtet wird, stimmen mit denen der Ansätze von *McPhee et al.* überein. Somit konnte eine direkte Abhängigkeit der Partikelgröße von der zugegebenen Menge an Tensid bewiesen werden, die Partikelgröße nimmt mit zunehmender Konzentration

linear ab. Diese lineare Abnahme ist untypisch für Partikel einer Miniemulsionspolymerisation und deutet eher auf eine Emulsionspolymersation hin.

4.2.3.2 Analysen der Oberflächenspannung von verschiedenen Ansätzen.

Um den Beitrag des Monomers NIPAM zur der Bildung der dispersen Phase zu analysieren, wurden zwei **Gel 8**-analoge identische Ansätze **Gel 8.1** und **8.2** präpariert. Diese unterschieden sich nur durch die Zugabe des Monomers. Während bei **Gel 8.1** NIPAM zugegeben wurde, erfolgte die Präparation von **Gel 8.2** ohne den Zusatz von NIPAM. Direkt nach der Homogenisierung mittels Ultraschall wurde die Größe der gebildeten, tensidstabilisierten Tröpfchen bei 23 °C mittels DLS bestimmt. Bei **Gel 8.1** betrug die durchschnittliche Tröpfchengröße $d_{\text{Gel 8.1}}$ = 114 nm, bei **Gel 8.2** dagegen $d_{\text{Gel 8.2}}$ = 206 nm. Zur Analyse von eventuell vorliegendem nicht adsorbiertem Tensid wurde die Oberflächenspannung der beiden Ansätze **Gel 8.1** und **8.2** mittels eines Ringtensiometers nach *du-Noüy* bestimmt. Bei 23 °C betrug die Oberflächenspannung von **Gel 8.1** $\sigma_{\text{Gel 8.1}}$ = 43.46 mN/m, für **Gel 8.2** ergab sich ein Wert von $\sigma_{\text{Gel 8.2}}$ = 40.95 mN/m. Bei **Gel 8.1** ist weniger nicht adsorbiertes Tensid vorhanden, da nicht das gesamte Monomer gelöst in der kontinuierlichen Phase vorliegt, sondern ein Teil des Monomers sich gemeinsam mit dem Ultrahydrophob auch in tensidstabilisierten Tröpfchen befindet. Der Tröpfchendurchmesser beträgt $d_{\text{Gel 8.1}}$ = 114 nm. Der fast doppelt so große Wert $d_{\text{Gel 8.2}}$ = 206 nm wurde sehr wahrscheinlich durch Koaleszenz zwischen den sehr kleinen, während der Homogenisierung gebildeten Hexadecantröpfchen verursacht.

Werden die Erkenntnisse über die Tensidabhängigkeit der Teilchengröße, die mittels DLS ermittelte Tröpfchengröße der Ansätze mit und ohne Monomer und deren Oberflächenspannung kombiniert, lässt sich daraus folgern, dass ein Teil des Monomers analog zur Miniemulsionspolymerisation nach der Homogenisierung in tensidstabilisierten Tröpfchen vorliegt. In diese Tröpfchen diffundieren dann die nach der Zugabe des Initiators gebildeten, hydrophob werdenden, aktiven Vorstufenpartikel. Die Abhängigkeit der Partikelgröße von der zugegebenen Menge an Tensid wird durch eine Kombination der beiden genannten Eigenschaften verursacht: Einerseits werden die, durch die Polymerisation der in der wässrigen Phase löslichen Monomere gebildeten, Vorstufenpartikel durch die Zugabe des Tensid schon als kleinere Partikel stabilisiert, andererseits findet in den Tröpfchen eine analog der Miniemulsionspolymerisation ablaufende Polymerisation statt. Diese wird durch die Diffusion von aktiven, hydrophoben Vorstufenpartikeln in die Tröpfchen initiiert.

4.2.3.3 Abhängigkeit der Partikelgröße von der Konzentration an Vernetzer.

Nachdem durch den Vergleich der Oberflächenspannungen der Ansätze **Gel 8.1** und **Gel 8.2** gezeigt werden konnte, dass ein Teil des Monomers nach der Homogenisierung in tensid-stabilisierten Tröpfchen vorliegt, wurde im nächsten Schritt das Volumen der dispersen Phase durch die Zugabe des hydrophoben Vernetzers BDDMA vergrößert. Dessen Löslichkeit in Wasser ist < 0.1%. Die Menge an zugegebenem Vernetzer wurde variiert um einen eventuellen Einfluss auf die Partikelgröße zu analysieren. Die Menge an SDS war in allen Ansätzen gleich und betrug 6.5 mmol/l. Der BDDMA-Gehalt und die mittels DLS ermittelten hydrodynamischen Partikeldurchmesser $d_{25\,°C}$ und $d_{45\,°C}$ von **Gel 15 - 20** sind in Tabelle 4.6 dargestellt.

Tabelle 4.6: BDDMA-Gehalt der Ansätze **Gel 15 – 20** und deren Partikelgröße bei 25 °C und 45 °C.

Gel	BDDMA (Gew.%)	$V(n_{Vernetzer}/n_{Monomer})$	$d_{25\,°C}$ (nm)	$d_{45\,°C}$ (nm)
15	3.97	0.0147	528	83
16	2.95	0.0168	497	92
17	3.36	0.0232	551	99
18	4.64	0.0160	486	96
19	3.21	0.0190	576	95
20	3.80	0.0161	497	86

Die Messwerte der Partikelgröße bei 25 und 45 °C sind in Abb. 4.51 graphisch dargestellt.

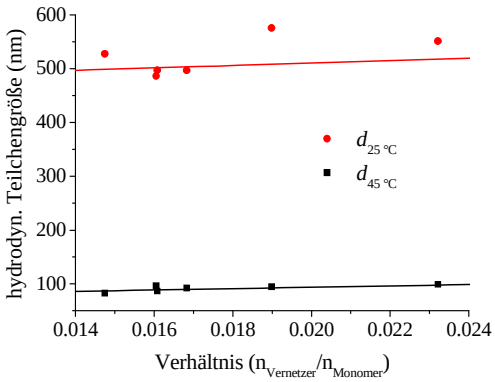


Abb. 4.51: Verlauf der Partikelgröße der einzelnen Hydrogele bei 25 und 45 °C in Abhängigkeit von deren Konzentration an BDDMA.

Die Menge an zugegebenem BDDMA liegt zwischen 2.9 Gew% und 4.6 Gew% pro Ansatz. Innerhalb dieser Grenzen hat eine Variation der Menge an Vernetzer fast keinen Einfluss auf die Partikelgröße, die Messwerte zeigen nur eine sehr leicht ansteigende Tendenz. Alle Partikel besitzen einen deutlich größeren Partikeldurchmesser als Partikel aus vergleichbaren Synthesen mit MBA als Vernetzer. Wie bereits im Theorieteil erwähnt, untersuchten *Wu et al.* die Polymerisationsgeschwindigkeit von MBA im Vergleich zu NIPAM [79]. Dabei zeigte sich bei T_{Poly} = 70 °C eine schnellere Umsetzung von MBA. Daraus ergibt sich die Folgerung, dass die Verteilung dieser beiden Monomere im Polymer nicht homogen ist, es entstehen Zonen höherer Vernetzung. Diese Inhomogenitäten des Netzwerks erleichtern wie unter 2.2.1 beschrieben die Diffusionsprozesse des Wassers und können somit eine schnelle Reaktion des Netzwerks auf unterschiedliche externe Stimuli ermöglichen. Durch seine Hydrophobizität liegt BDDMA nach der Homogenisierung in der dispersen Phase vor. Durch die Diffusion von radikalischen Vorstufenpartikeln in die Tröpfchen findet auch dort eine Polymerisation statt, der Vernetzer wird in die Polymerkette eingegliedert. Parallel zu dieser Polymerisation im Tröpfchen wachsen in der kontinuierlichen Phase Vorstufenpartikel weiter an, bevor sie aufgrund der wachsenden Hydrophobizität ebenfalls in die Tröpfchen diffundieren und dort mit dem Vernetzer oder vernetzerreichen Vorstufenpartikeln reagieren. Die so gebildeten Hydrogelpartikel weisen ebenfalls eine große Inhomogenität bezüglich der Vernetzung auf. Um die enorme Steigerung der Partikelgröße im Vergleich zur Verwendung von MBA zu erklären, muss die Rolle der beiden verwendeten Vernetzer genauer analysiert werden. *Kabiri et al.* untersuchten den unterschiedlichen Einfluss von MBA und BDDMA bei der Synthese eines vernetzten Polyacrylsäure-Superabsorbers [230]. Sie analysierten mittels REM die Morphologie verschiedener Proben des Superabsorbers. Dabei erkannten sie, je nach verwendetem Vernetzer, Unterschiede in der Porosität. Bei der Verwendung von MBA wurde nur eine geringe Porosität festgestellt, bei der Verwendung von BDDMA als Vernetzer wurden dagegen deutlich größere und vor allem uneinheitlichere Poren entdeckt. Diese Unregelmäßigkeiten verursachen eine Vergrößerung der Oberfläche des Superabsorbers. Auch beim Vergleich der durch gravimetrische Analysen ermittelten Quellraten der beiden Superabsorber fiel der Einfluss der Vernetzer auf. Der mit BDDMA vernetzte Superabsorber zeigte eine deutlich schnellere Quellrate als der MBA-vernetzte Absorber. Die enorme Steigerung der Partikelgröße bei der Verwendung von BDDMA gegenüber der mit MBA vernetzten Partikel resultiert damit aus einer Veränderung der Morphologie des Netzwerks.

Am Beispiel von **Gel 19** wird die Größenänderung eines mit BDDMA vernetzten Hydrogels bei Temperaturerhöhung nochmals illustriert. Die durch DLS ermittelten Messwerte sind in Abbildung 4.52 aufgetragen.

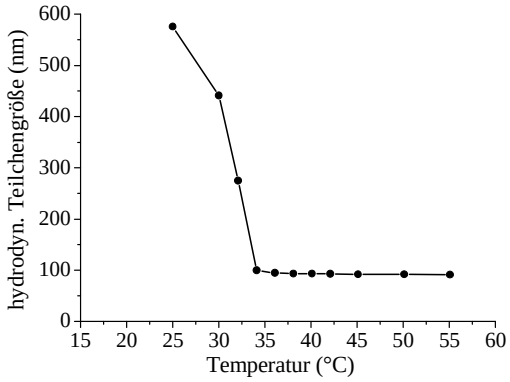


Abb. 4.52: Änderung der Partikelgröße von **Gel 19** bei Temperaturerhöhung.

Während die Partikelgröße bei 25 °C noch ~ 570 nm beträgt, sinkt diese bei Temperaturerhöhung bis auf ~ 100 nm ab. Beim Vergleich mit **Gel 2** (MBA als Vernetzer, Abb. 4.47) fällt neben der deutlichen Zunahme der Partikelgröße zusätzlich die veränderte Lage der LCST auf. Bei MBA als Vernetzer liegt die LCST bei 37 °C während sie beim Einsatz von BDDMA auf ~ 34 °C sinkt. Wie von *Xue et al.* gezeigt, hängt diese Verlagerung der LCST mit der unterschiedlichen Hydrophobizität der beiden Vernetzer zusammen [231]. Während MBA eher hydrophil ist und dadurch die Polymer-Solvens-Wechselwirkungen unterstützt, ist BDDMA durch die Butylkette hydrophob. Somit überwiegen innerhalb des Hydrogels bereits bei niedrigeren Temperaturen die Polymer-Polymer- und Solvens-Solvens-Wechselwirkungen, die LCST des Hydrogels sinkt ab.

4.2.3.4 Abhängigkeit der Partikelgröße von der Konzentration an Butylmethacrylat oder Styrol.

Zusätzlich zum Vernetzer wurde der Einfluss zweier hydrophober Comonomere auf die Partikelgröße und das thermosensitive Verhalten des Hydrogelpartikels untersucht. Dazu wurden mehrere Ansätze mit unterschiedlichen Mengen an Styrol (**Gel 21 - 23**) und Butylmethacrylat (BMA) (**Gel 24**) als Comonomer synthetisiert. Dabei wurde NIPAM vor der Zugabe der kontinuierlichen Phase im flüssigen Comonomer gelöst und dann gemeinsam mit dem Ultrahydrophob als disperse Phase eingesetzt. Dadurch sollte das Monomer NIPAM nach der Homogenisierung in den tensidstabilisierten Tröpfchen des Comonomers gehalten werden, um dann die Miniemulsionspolymerisation durchzuführen. Durch die Polymerisation bildeten

sich statistische PNIPAM-*co*-PS und PNIPAM-*co*-PBMA-Copolymere, die ebenfalls auf ihre thermosensitive Größenänderung hin untersucht wurden. Die Zusammensetzung der Ansätze **Gel 21 -24** ist in Tabelle 4.7 dargestellt, dabei variierte nur der in Gew% angegebene Gehalt an Comonomer, die Konzentration aller anderen Reaktanten blieb konstant, als Vernetzer diente MBA.

Tabelle 4.7: Ansätze **Gel 21 - 24** mit unterschiedlichem Gehalt an hydrophobem Comonomer.

Gel	Comonomer	Gew% Comonomer	$d_{25°C}$ (nm)	$d_{45°C}$ (nm)
21	Styrol	10	268	121
22	Styrol	20	225	121
23	Styrol	35	105	82
24	BMA	10	256	131

In Abbildung 4.53 sind die Ergebnisse der DLS-Messungen von **Gel 21 - 23** bei unterschiedlichen Temperaturen abgebildet.

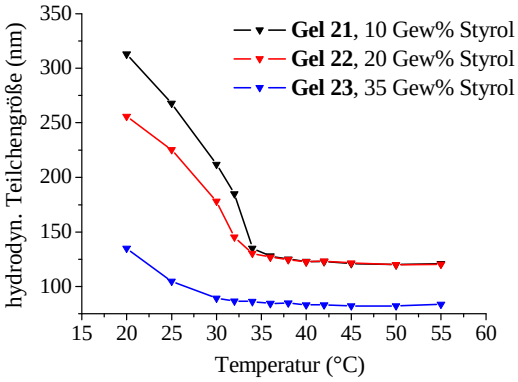


Abb. 4.53: Thermosensitive Größenänderung der Hydrogel-Nanopartikel in Abhängigkeit des unterschiedlichen Styrolgehalts.

In Abb. 4.53 ist die Auswirkung des steigenden Gehalts an Styrol im Polymer auf die thermosensitive Größenänderung des Hydrogels ersichtlich. Während die Kurve von **Gel 21** mit einem Gehalt von 10 Gew% Styrol noch die für ein thermosensitives PNIPAM-Hydrogel typische rasche Abnahme der Partikelgröße bei Temperaturerhöhung und einen klar definierten LCST-Punkt zeigt, ist die LCST von **Gel 22** mit 20 Gew% Styrol nicht mehr klar zu erkennen. Steigt der Styrolgehalt abermals, sinkt die Teilchengröße ab was in der Kurve von **Gel 23** mit 35 Gew% Styrol deutlich wird. Hier liegt die Teilchengröße bei nur 140 nm bei 25 °C und

verringert sich bei steigender Temperatur auf 60 nm bei 45 °C. Außerdem zeigt die Kurve einen deutlich veränderten Verlauf, die LCST ist nicht mehr klar erkennbar. Beim Zusatz von 10 Gew% Styrol bilden sich nur wenig SDS-stabilisierte Styrol/NIPAM-Tröpfchen, die radikalischen PNIPAM-Vorstufenpartikel diffundieren aus der wässrigen Phase in diese Tröpfchen und polymerisieren mit den wenigen in diesen Tröpfchen vorhandenen Monomeren. Durch den großen Überschuss an NIPAM überwiegt bei den synthetisierten Nanopartikeln der Hydrogel-Charakter. Wird der Gehalt an hydrophobem Comonomer erhöht, befindet sich auch mehr NIPAM in den SDS-stabilisierten Styrol/NIPAM-Tröpfchen, die wiederum radikalisch polymerisiert werden. Der wachsende Anteil an hydrophobem Comonomer im so synthetisierten Hydrogel hat die oben beschriebenen Veränderungen des thermosensitiven Verhaltens zur Folge. Somit lassen sich durch den Gehalt an hydrophobem Comonomer die Eigenschaften eines Hydrogel-Nanopartikels wie Partikelgröße und thermosensitives Verhalten ganz gezielt beeinflussen und verändern. Um die Reproduzierbarkeit dieses Konzepts zu testen, wurde ein anderes, ebenfalls hydrophobes Comonomer verwendet. Dazu wurde **Gel 24** mit 10 Gew% BMA als Comonomer synthetisiert. Dessen thermosensitive Größenänderung bei Temperaturerhöhung ist in Abbildung 4.54 zum Vergleich gegen **Gel 21** aufgetragen.

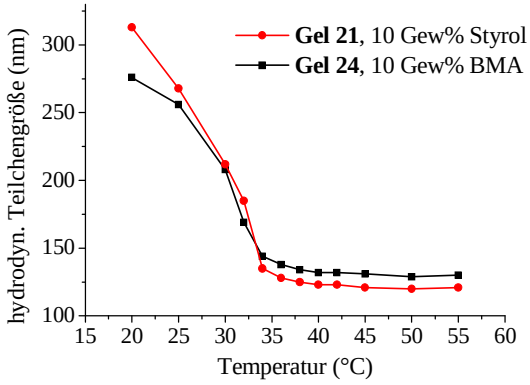


Abb. 4.54: Vergleich der thermosensitiven Größenänderung der Hydrogel-Nanopartikel mit Styrol und BMA als Comonomer.

Die beiden Kurven zeigen einen übereinstimmenden Verlauf bei ähnlicher Partikelgröße. Somit ist auch die Copolymerisation von BMA und NIPAM mittels Miniemulsions-polymerisation möglich.

Um die Möglichkeit auszuschließen, dass bei der Copolymerisation statt des Copolymers mit einer eher statistischen Verteilung der beiden Monomere ein Block-Copolymer PNIPAM-*b*-

PS gebildet wurde, wurden Proben der verschiedenen Copolymere **Gel 21 - 24** gefriergetrocknet und das jeweilige Copolymer mittels DSC auf die Lage der Glasübergangstemperatur (T_g) hin untersucht. Wenn die beiden Monomere ein Copolymer mit statistischer Verteilung gebildet haben, sollte nur ein einzelner Glasübergang in der DSC-Analyse zu erkennen sein. Für den Fall von unabhängig voneinander vorliegenden großen Blöcken wären im DSC-Diagramm die Glasübergänge der beiden Blöcke einzeln zu erkennen. Falls nur ein Glasübergang erkennbar ist, sollte dessen Temperatur unterhalb der von reinem PNIPAM liegen.

Zuerst wurde die T_g von reinem PNIPAM (**Gel 25**) ermittelt, sie beträgt T_g = 135 °C. Der Wert von reinem PS liegt bei T_g = ~ 100 °C. Die Ergebnisse der DSC-Analysen zur Bestimmung der T_gs der einzelnen Gele sind in Tabelle 4.8 aufgelistet.

Tabelle 4.8: Ansätze **Gel 21 - 25** mit unterschiedlichem Gehalt an Styrol oder BMA als Comonomer und deren durch DSC ermittelte T_gs.

Gel	**Comonomer**	**Gew% Comonomer**	**T_g (2nd heat) (°C)**
21	Styrol	10	111
22	Styrol	20	118
23	Styrol	35	97
24	BMA	10	122
25	-	-	135

Man erkennt bei den Messwerten eine deutliche Abnahme der Glastemperatur mit steigendem Gehalt an Styrol. In allen Messungen wurde jeweils immer nur ein klar erkennbarer T_g ermittelt. Der Wert für das BMA-haltige **Gel 24** wurde ebenfalls ermittelt, er liegt bei T_g = 122 °C und somit unter dem Wert für reines PNIPAM. Der Vergleich der einzelnen T_gs deutet darauf hin, dass die jeweiligen Comonomere eher statistisch verteilt vorliegen.

4.2.3.5 Abhängigkeit der Partikelgröße von der Konzentration an 2-Aminoethylmethacrylat.

Im nächsten Schritt wurde anstatt Styrol oder BMA das Comonomer 2-Aminoethylmethacrylat (2-AEMH) eingesetzt, um dadurch eine Amino-Funktionalisierung der Partikel zu erhalten. Die Verwendung von 2-AEMH zur Funktionalisierung von mittels Miniemulsionspolymerisation synthetisierten Partikeln ist bekannt und wurde u.a. von *Lorenz et al.* beschrieben [232]. Die Präparation der einzelnen Ansätze erfolgte wie beim Einsatz von reinem NIPAM, das hydrophile 2-AEMH wird der kontinuierlichen Phase zugegeben. Als Ver-

netzer diente das hydrophobe 1,6-Hexandioldimethacrylat HDDMA, als Tensid SDS. Es wurden drei Ansätze **Gel 26 - 28** mit unterschiedlichen Mengen an 2-AEMH synthetisiert. Der Anteil an 2-AEMH und die mittels dynamischer Lichtstreuung ermittelten hydrodynamischen Partikeldurchmesser $d_{25\,°C}$ und $d_{45\,°C}$ von **Gel 26 - 28** sind in Tabelle 4.9 dargestellt.

Tabelle 4.9: Ansätze **Gel 26 - 28** mit unterschiedlichem Gehalt an 2-AEMH als Comonomer und deren Partikelgröße bei 25 °C und 45 °C.

Gel	Comonomer	V($n_{Comonomer}/n_{Monomer}$)	$d_{25\,°C}$ (nm)	$d_{45\,°C}$ (nm)
26	2-AEMH	0.53	375	116
27	2-AEMH	1.00	416	138
28	2-AEMH	1.53	464	164

Es ist ersichtlich, dass mit steigendem 2-AEMH-Anteil auch die Teilchengröße zunimmt. Im Partikel und an dessen Oberfläche sind die kationischen Aminogruppen des verwendeten Comonomers vorhanden. Die zur Stabilisierung des Partikels beitragenden SDS-Moleküle sind mit ihrer anionischen, hydrophilen Kopfgruppe in Richtung der wässrigen, kontinuierlichen Phase ausgerichtet. Ein Teil der anionischen SDS-Moleküle wechselwirkt mit den kationischen Aminogruppen des Comonomers, die SDS-Moleküle orientieren sich mit dem anionischen Kopf in Richtung des Kations und stehen somit nicht mehr zur Stabilisierung der dispersen Phase zur Verfügung. Dadurch nimmt die effektive Konzentration an Tensid ab und die Partikelgröße steigt an.

4.2.4 Experimente zur Zellaufnahme von Hydrogelpartikeln

In der Medizintechnik wurden in letzter Zeit erhebliche Anstrengungen zur Entwicklung von kolloidalen Wirkstofftransportern („Drug-Delivery“) unternommen. Durch diese Transporter sollen Wirkstoffe und Gene zuverlässig an den Wirkort gebracht werden. Durch die Funktionalisierung der als Wirkstofftransporter eingesetzten Partikel sollen diese die Fähigkeit zum gezielten Ansteuern des Wirkortes bekommen. Ein guter Wirkstofftransporter sieht laut *Marucci et al*. folgendermaßen aus [233]:

1. Er sollte den Wirkstoff nur zum Wirkort transportieren,
2. Er sollte den Wirkstoff nur dort freisetzen,
3. Er sollte keine Immunreaktion auslösen,
4. Er sollte abbaubar sein, dabei sollten keine toxischen Abbauprodukte entstehen.

Neben Liposomen werden vor allem Polymer-Nanopartikel auf ihre Tauglichkeit als Transporterpartikel untersucht. Die am häufigsten untersuchten Polymerpartikel basieren auf Poly(milchsäure-co-glycolsäure) (PLGA) [234], aber auch PNIPAM-Partikel stehen wegen ihrem thermoresponsiven Verhalten im Fokus der Forschung.

Um die Partikel bei der Analyse der Zellaufnahme detektieren zu können, wurden die Partikel mittels eines Fluoreszenzfarbstoffes funktionalisiert. Hierzu wurde der hydrophobe Farbstoff Lumogen® F Red 305 (max. Abs.: 578 nm, max. Em.: 613 nm) im Ultrahydrophob gelöst und befand sich dadurch in der dispersen Phase. Die Präparation des verwendeten Hydrogels **Gel 29** verlief ansonsten analog zu eingangs beschriebener Synthese. Als Tensid wurde SDS verwendet, als Vernetzer diente MBA. Vor der Verwendung von **Gel 29** in Experimenten zur Zellaufnahme von Hydrogelpartikeln wurde dieses dialysiert. Bei der Dialyse werden neben überschüssigen Tensidmolekülen auch Oligomere und kurze Polymerketten aus dem Polymerlatex entfernt. Das Tensid wird entfernt um die Aufnahmemechanismen der Zellen nicht zu stören. In Abbildung 4.55 ist die thermosensitive Größenänderung der Partikel von **Gel 29** vor und nach der Dialyse aufgezeichnet.

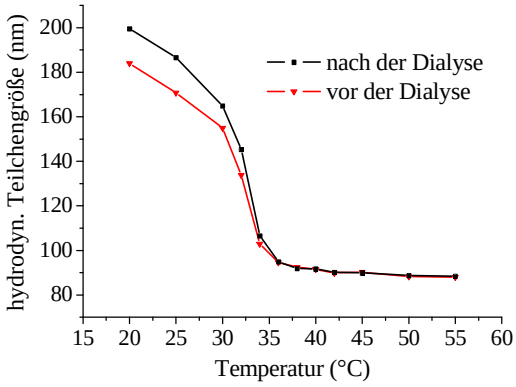


Abb. 4.55: Einfluss der Dialyse auf die Partikelgröße von **Gel 29**.

Dadurch wurde der Anteil der eher kurzkettigen Hydrogele entfernt und die durchschnittliche hydrodynamische Partikelgröße nahm um ca. 20 nm zu (bei 20 °C). Dies hat aber weder Einfluss auf die Lage der LCST noch auf die thermosensitive Größenänderung des Hydrogels.

Als Zelllinie dienten in diesem Versuch HeLa-Zellen. HeLa-Zellen sind Epithelzellen eines menschlichen Zervixkarzinoms. In Abb. 4.56 ist eine cLSM-Aufnahme (konfokale Laser-

Scanning-Mikroskopie) aus dieser Versuchsreihe abgebildet. Die Zellmembran wurde vorher mit 3,3´-Dioctadecyloxacarbocyaninperchlorat (DiO), FP-46805A (max. Abs.: 484 nm, max. Em.: 501 nm) eingefärbt und erscheint auf der Abbildung rot.

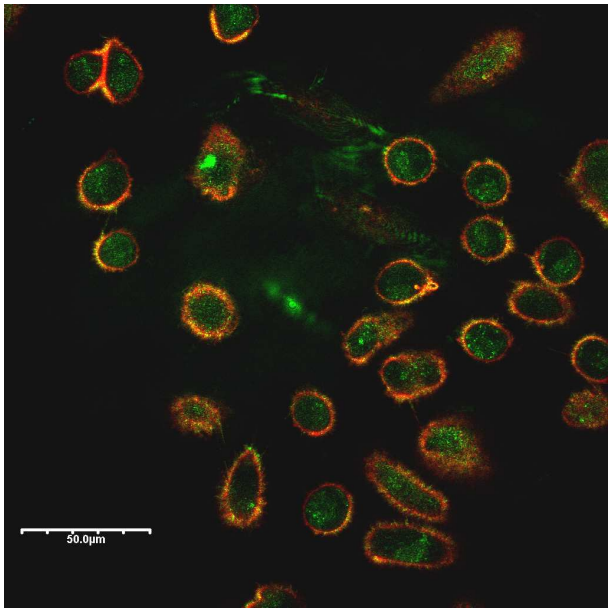


Abb. 4.56: cLSM-Aufnahme des Versuchs zur Zell-Aufnahme des fluoreszenzfunktionalisierten **Gels 29.**

In Abb. 4.56 sieht man mehrere Zellen mit der rot eingefärbten Zellmembran. Innerhalb der Zellen sind sehr viele grün leuchtende Partikelagglomerate erkennbar, die Partikel wurden also ins Zytoplasma aufgenommen. Diese Beobachtung zeigt, das so synthetisierte und funktionalisierte PNIPAM-Hydrogel-Nanopartikel als Wirkstofftransporter in „Drug-Delivery“-Versuchen eingesetzt werden können.

4.2.5 Synthese der mesoporösen Silica-Matrices mittels Sedimentations-Aggregations-Verfahren.

Auf der Suche nach Materialien mit spezifischen Eigenschaften bezüglich Adsorption, Diffusion und katalytischer Verwendung wird die Synthese von porösen Materialien mit einer sehr eng definierten Porengrößenverteilung immer wichtiger. Die natürlich vorkommenden oder synthetisch erzeugten Zeolithe sind mikroporöse, kristalline „Molekularsiebe“ mit einem durchschnittlichen Mikroporendurchmesser von 0.4 bis 1.5 nm [235]. Durch die Verwendung von geladenen und neutralen, selbstorganisierenden Tensidmolekülen als Templat können mittels Sol-Gel-Synthese mesoporöse, anorganische Materialien synthetisiert werden [236]. Die größten Poren mit bis zu 30 nm Durchmesser erhält man dabei bei der Verwendung von Block-Copolymeren mit einer Polyethylenoxid-Einheit oder einer Poly(Ethylenoxid-Propylenoxid)-Einheit als Templat [237]. Die Darstellung von porösen Materialen mit makroskopischen Porendurchmessern im Bereich > 50 nm erfordert neue Synthesewege. Die zunächst als Templatsystem verwendeten Emulsionen führen jedoch nur zu porösen Materialien mit einem niedrigen Grad an Ordnung und einer sehr uneinheitlichen Größenverteilung der Poren [238]. Um dennoch makroporöse Materialien mit einem hohen Grad an Ordnung zu erhalten, werden monodisperse Polymerpartikel wie z.B. Polystyrolpartikel mit einem Durchmesser von 200 bis 800 nm als Templat verwendet [239-241]. Bei der Synthese dieser porösen Materialien nach der Sedimentations-Aggregations-Methode, wie sie beispielsweise *Ryu et al.* verwendeten [242], wird das Templat als Polymerlatex mit dem entsprechenden Präkursor umgesetzt. Die räumlich dichtgepackteste Anordnung der Partikel wird dann durch die Zentrifugation des Ansatzes erreicht. Im letzten Schritt werden Templatpartikel und sonstige organische Bestandteile mittels Kalzinierung vollständig entfernt, zurück bleibt die reine Silica-Matrix.

Die bisher als Templat verwendeten PS-Partikel sind den eher „harten“ Polymermaterialien zuzuordnen. Durch die Verwendung der synthetisierten Hydrogel-Nanopartikel mit unterschiedlichem Styrolgehalt soll deren Eignung als Templatpartikel untersucht werden. Durch den mit 35 Gew% hohen Gehalt an PS ist **Gel 23** als „hartes“ Templat zu bezeichnen, **Gel 21** dagegen enthält nur 10 Gew% Styrol und ist dadurch ein eher „weicher“, hydrogelartiger Templatpartikel. Im Laufe der Experimente soll untersucht werden, ob die Synthese bei Temperaturen ober- oder unterhalb der LCST des Templats durch die damit verbundene Größenänderung der Templatpartikel einen Einfluss auf die Porengröße der synthetisierten SiO_2-Mat-

rix hat. Die Sedimentations-Aggregations-Technik wird in Abbildung 4.57 schematisch dargestellt und im Folgenden erklärt.

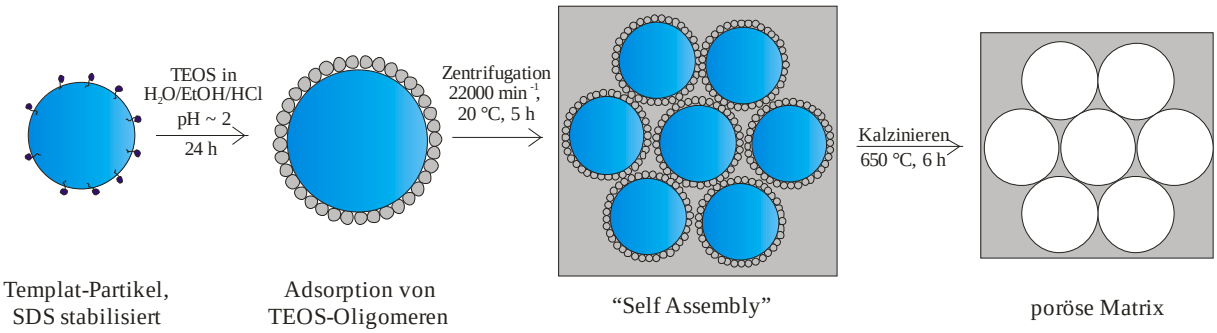


Abb. 4.57: Schematischer Ablauf der Sedimentations-Aggregations-Technik zur Synthese eines mesoporösen Materials.

Im ersten Schritt wurden die synthetisierten PNIPAM-*co*-PS-Partikel zu einer Wasser/Ethanol-Mischung gegeben. Der ca. 10 %ige Anteil Ethanol in der Mischung hat nur einen geringen Einfluss auf das Quellverhalten der Hydrogelpartikel. Der pH-Wert wurde durch Zugabe von Salzsäure auf pH 2 eingestellt. Die Rolle des Ethanols und die durch den sauren pH-Wert katalysierten Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen sind im Theorieteil unter 2.7.2 und 2.7.3 ausführlich erklärt. Zu dieser Dispersion wurde im nächsten Schritt der Silica-Präkursor Tetraethoxyorthosilan (TEOS) zugegeben und der Ansatz bei 25 °C für 24 h stark gerührt. Bei dem eingestellten pH-Wert des Ansatzes startete der Sol-Gel-Prozess, der Silica-Präkursor begann mit der Polykondensation. Nach 70 min bildeten sich die ersten, langsam sedimentierenden Silica-Flocken. Diese wurden nach 24 h abgetrennt und zentrifugiert. Das dadurch erhaltene Pellet wurde bei 650 °C für 6 h kalziniert, dabei wurden alle organischen Bestandteile entfernt, zurück blieb eine reine Silica-Matrix (SiO_2-Matrix). Diese wurde mittels REM auf ihre Morphologie und Porengröße hin untersucht.

4.2.5.1 Synthesen mit PS-Templatpartikeln

Für die ersten Synthesen wurden PS-Partikel als Vertreter der „harten“ Polymertemplate verwendet. Diese so synthetisierten SiO_2-Matrices dienten als Referenzsysteme. Die Synthese verlief analog der oben beschriebenen Abfolge. Die REM-Aufnahmen der calcinierten, mesoporösen SiO_2-Matrices sind in Abbildung 4.58 dargestellt.

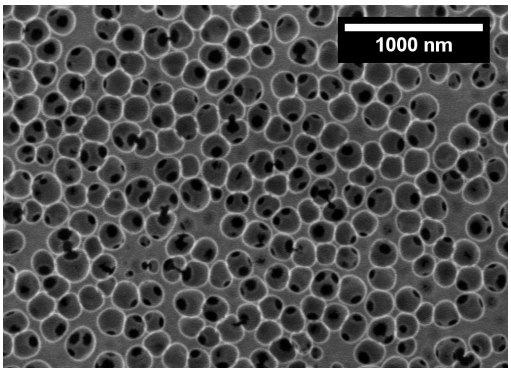


Abb. 4.58: REM-Aufnahmen einer SiO_2-Matrix mit PS-Partikeln als Templat.

Die Abbildung zeigt die mesoporöse Oberfläche einer SiO_2-Matrix mit einer gleichmäßigen Verteilung der Poren. Die Porengröße von 190 nm stimmt sehr gut mit der mittels DLS ermittelten Größe der Templatpartikel von 185 nm überein. Die beiden Abbildungen zeigen, dass die Verwendung von „harten“ PS-Templatpartikeln bei der Synthese mittels Sedimentations-Aggregations-Methode zu regelmäßigen, mesoporösen SiO_2-Matrices führt. Das Verhältnis R wird definiert als $R = \frac{MasseTemplatpartikel(g)}{VolumenPräkursor(mL)}$ und gibt somit die Masse der Templatpartikel (in g) an, die bei der Präparation des Ansatzes auf einen Milliliter Präkursor zugegeben werden. Dieses Verhältnis ist sehr wichtig für die Bildung der porösen Matrix. Wird bei der Präparation zuviel Templat zugegeben, kann sich keine gleichmäßige poröse Matrix bilden, da nicht genügend SiO_2-Präkursor vorhanden ist um die Zwischenräume der Templatpartikel vollständig zu füllen. Wird dagegen zuwenig Templat zugegeben, bildet sich ebenfalls keine gleichmäßig geordnete, poröse Matrix, da der Überschuss an SiO_2-Präkursor die enge Anordnung der einzelnen Templatpartikel zueinander verhindert. R beträgt bei der oben abgebildeten Aufnahme $R_{Referenz}$ = 0.0516 g/mL. Das Verhältnis R wurde vor jedem Ansatz neu berechnet, um die Unterschiede der Teilchengröße der verschiedenen Templatpartikel zu berücksichtigen.

4.2.5.2 Synthesen mit PNIPAM-Partikeln mit 35 Gew% Styrol als Templat.

4.2.5.2.1 Synthesen bei 25 °C

Durch die Verwendung der Hydrogelpartikel als Templat soll gezeigt werden, dass die Synthese auch mit „weichen“ Templatpartikeln möglich ist. Als erstes Templat wurden die Hydrogel-Nanopartikel von **Gel 23** verwendet. Diese zeigen trotz des hohen Anteils an Styrol bei Temperaturerhöhung eine Abnahme der Partikelgröße. Zur Ermittlung des optimalen Verhältnisses R wurden drei Versuchsansätze mit unterschiedlichen Konzentrationen an Templat-

partikeln präpariert. Verwendet wurden 20, 10 und 4 mL des Polymerlatex **Gel 23** mit einem Feststoffgehalt von 8.26%. Die daraus resultierenden *R*-Werte sind R_1 = 0.413 g/mL, R_2 = 0.2065 g/mL und R_3 0.0826 = g/mL. Die Konzentration an zugegebenem Präkursor blieb in allen Fällen gleich, die Synthese der SiO_2-Matrices erfolgte nach der beschriebenen Sedimentations-Aggregations-Methode. Die Reaktionsdauer betrug 24 h. Alle nach der Zentrifugation erhaltenen Pellets wurden anschließend kalziniert und ihre Struktur mittels REM analysiert. Die erhaltenen REM-Aufnahmen der drei Ansätze sind in den folgenden Abbildungen zu sehen.

Die REM-Aufnahmen der Proben mit R_1 = 0.413 g/mL sind in Abbildung 4.59 dargestellt.

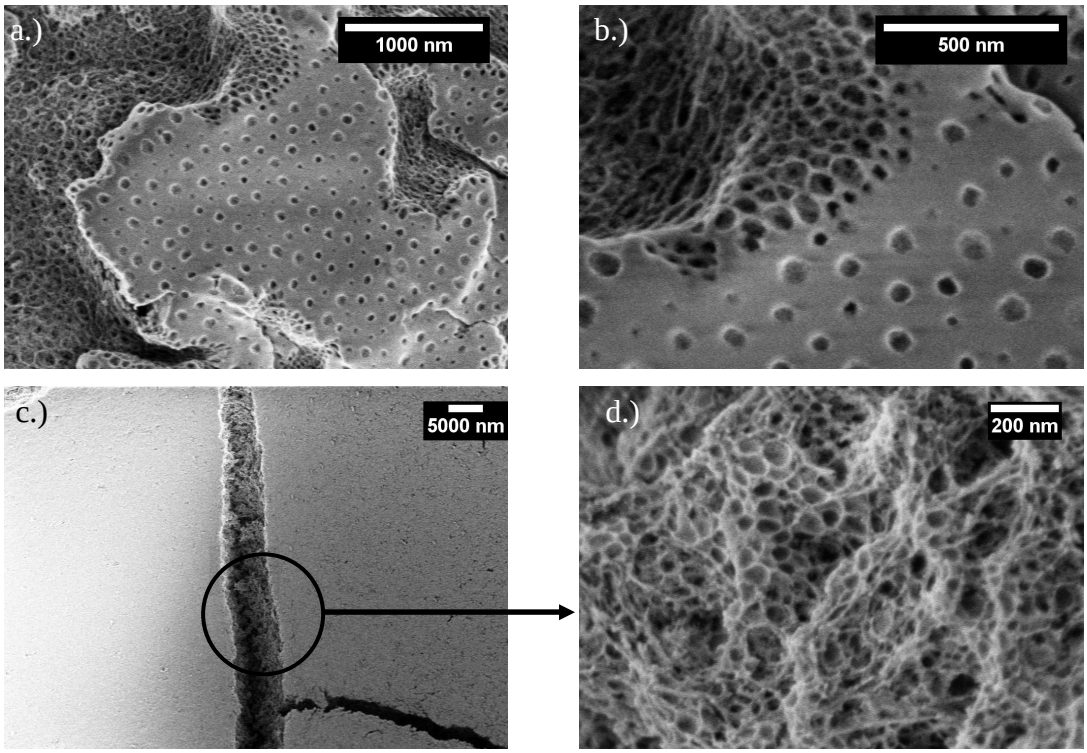


Abb. 4.59: a.) – d.) REM-Aufnahmen der SiO_2-Matrix mit R_1 = 0.413 g/mL bei unterschiedlicher Vergrößerung.

Alle Abbildungen zeigen eine hochgeordnete, strukturierte Oberfläche der SiO_2-Matrix mit einer regelmäßigen Porenverteilung. Die ermittelte durchschnittliche Porengröße beträgt ca. 60 nm. In Abb. 4.59 b.) wird die hohe Ordnung der Matrix besonders deutlich erkennbar, die Templatpartikel haben sich während des Sedimentations-Aggregations-Verfahrens in einer dichten Packung angeordnet. Durch das Kalzinieren werden alle organischen Bestandteile entfernt, zurück bleiben nur die filigranen SiO_2-Strukturen. Während des Kalzinierens entstandene Risse (Abb. 4.59 c.)) weisen eine durchschnittliche Breite von 5 µm bei einer Länge

von über 30 µm auf. Mit steigender Vergrößerung der REM-Aufnahmen wird die regelmäßige Strukturierung auch im Inneren der SiO_2-Matrix immer besser erkennbar (Abb. 4.59 d.)). Die Diskrepanz zwischen dem Durchmesser der Poren auf den REM-Bildern und der mit DLS ermittelten Teilchengröße der bei der Synthese verwendeten Templatpartikel hat mehrere Gründe. Wie von *Li et al.* beschrieben, erfolgt eine Kontraktion der SiO_2-Matrix während des Kalzinierens durch das Entfernen der stützenden Templatpartikel und die nachträgliche Kondensation der letzten, verbliebenen Silanolgruppen [243]. Zusätzlich werden die „weichen" PNIPAM-haltigen Templatpartikel durch die während der Zentrifugation auftretenden Kräfte sehr viel stärker deformiert und komprimiert als „harte" Templatpartikel wie z.B. PS-Partikel.

Im nächsten Ansatz beträgt das Verhältnis R_2 = 0.2065 g/mL, die REM-Aufnahme der kalzinierten Probe ist in Abbildung 4.60 dargestellt.

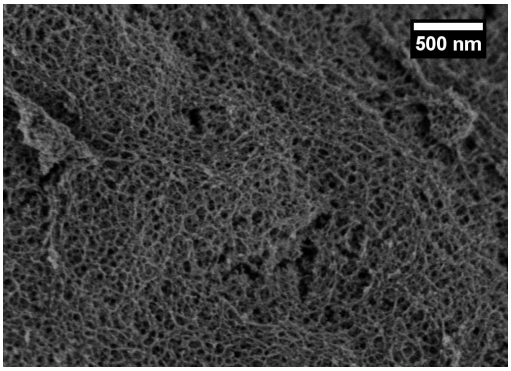


Abb. 4.60: REM-Aufnahme einer SiO_2-Matrix mit dem Verhältnis R_2 = 0.2065 g/mL.

In Abb. 4.60 sind große Domänen einer geordneten Struktur erkennbar. Die manuell ermittelte durchschnittliche Porengröße beträgt ca. 70 nm. Die Anordnung der einzelnen Poren ist nicht mehr periodisch, vereinzelt werden kleinere Agglomerationen von *Stöber*-Partikeln beobachtet. Das Verhältnis von Templat zu Silica-Präkursor ist unausgewogen, die Konzentration an Silica-Präkursor ist zu hoch. Dadurch nimmt der Anteil an SiO_2 zu, die SiO_2-Matrix wird uneinheitlicher und die Werte der Porengrößen zeigen eine große Schwankung.

In Abbildung 4.61 sind die REM-Aufnahmen des kalzinierten Ansatzes mit der geringsten Menge an Templatpartikeln abgebildet, das Verhältnis beträgt nur noch R_3 = 0.0826 g/mL.

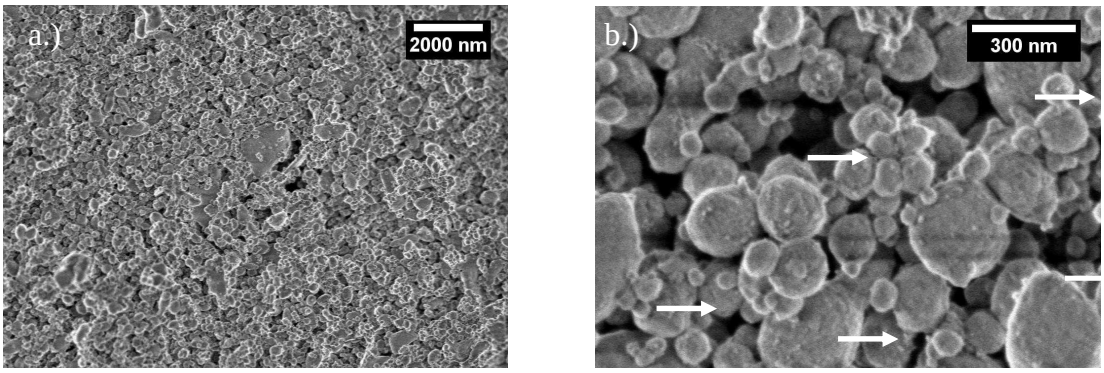


Abb. 4.61: a.) + b.) REM-Aufnahmen des Ansatzes mit dem Verhältnis R_3 = 0.0826 g/mL bei unterschiedlicher Vergrößerung.

Es ist eine sehr starke Uneinheitlichkeit erkennbar, es gibt keine mesoporöse SiO_2-Matrix mehr. Es liegen einige große SiO_2-Agglomerate neben vielen *Stöber*-Partikeln in einem Größenbereich von 20 – 40 nm vor. Einige der *Stöber*-Partikel sind in Abb. 4.61 b.) durch Pfeile gekennzeichnet. Bei R_3 ist das Verhältnis von Templat zu Silica-Präkursor zu unausgewogen. Durch den sehr großen Überschuss an Präkursor entstehen deutlich mehr TEOS-Oligomere als zur Bildung der dichtgepacktesten Anordnung benötigt werden. Auf Grund dieses immensen Überschusses an SiO_2 entstehen mehrere µm-große Objekte und die *Stöber*-Partikel.

4.2.5.2.2 Synthesen bei 40 °C.

Die REM-Aufnahmen der mit **Gel 23** bei 25 °C synthetisierten SiO_2-Matrices zeigen, dass die Synthese von mesoporösen SiO_2-Matrices mittels „weicher“ PNIPAM-*co*-PS-Partikel als Templat möglich ist. Nun wurde die Synthese der mesoporösen Silica-Matrix mit **Gel 23** als Templat bei 40 °C durchgeführt. Bei dieser Temperatur liegt der PNIPAM-*co*-PS-Templatpartikel in seiner „harten“, globulären Form vor. Da die Größe der Templatpartikel abnimmt, sollte sich auch die Porengröße der damit synthetisierten SiO_2-Matrix verkleinern. Zur Synthese der Matrix wurde bei der Präparation das Ethanol/Wassergemisch auf 40 °C erhitzt und der wässrige Polymerlatex zugegeben. Nach 10 min wurde der pH-Wert auf pH 2 eingestellt und der Präkursor TEOS zugegeben. Schon 15 min nach der Zugabe bildete sich ein feiner, weißer Niederschlag. Nach 4 h wurde ein Teil dieses Niederschlags entnommen und bei ebenfalls 40 °C zentrifugiert. Das dadurch erhaltene Pellet wurde dann bei 650 °C kalziniert. Eine zweite Probe des Niederschlags wurde nach 24 h entnommen und analog behandelt. Der Überstand der Wasser/Ethanol-Phase ist nach 24 h analog zur Synthese bei 25 °C klar, die zu Beginn der Reaktion als Dispersion vorliegenden Templatpartikel befinden sich in der entstandenen Matrix. Wegen der Größenänderung der **Gel 23** -Templatpartikel von $d_{25\,°C}$ = 135

nm auf d_{40} °C = 60 nm und der damit verbundenen Änderung des Gesamtteilchenvolumens wird das Verhältnis von Präkursor zu Templatpartikel korrigiert, das nun berechnete Verhältnis ist R_4 = 8.26 g/mL. Abbildung 4.62 zeigt die synthetisierten SiO_2-Matrices nach 4 h Reaktionszeit bei 40 °C.

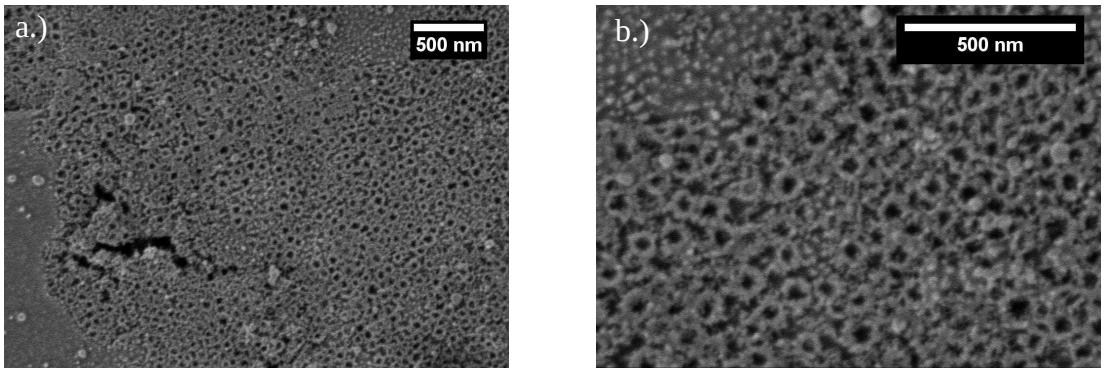


Abbildung 4.62: a.) + b.) REM-Aufnahmen der SiO_2-Matrix mit dem Verhältnis R_4 = 8.26 g/mL und einer Probenentnahme nach 4h bei unterschiedlicher Vergrößerung.

Die Auswertung der Porengröße ergibt einen Mittelwert von 49 nm bei einer Standardabweichung von 15.7%. Im Gegensatz zu der bei der Verwendung von **Gel 23** bei 25 °C auftretenden, deutlichen Diskrepanz zwischen Porengröße und Templatpartikeldurchmesser liegen diese beiden Werte bei der Reaktion bei 40 °C sehr viel näher zusammen.

Die Probe der SiO_2-Matrix nach einer Reaktionszeit von 24 h bei 40 °C ist in Abbildung 4.63 dargestellt.

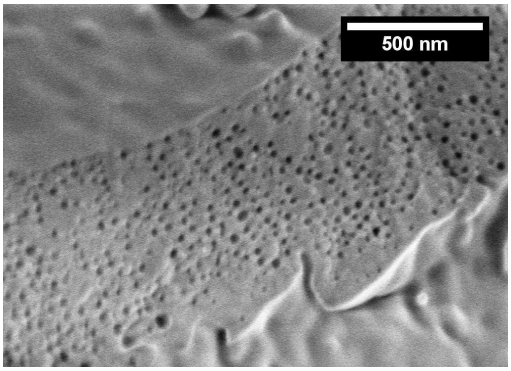


Abb. 4.63: REM-Aufnahme der SiO_2-Matrix mit dem Verhältnis R_4 = 8.26 g/mL und einer Probenentnahme nach 24 h.

Abb. 4.63 zeigt eine Bruchkante, wodurch der Blick ins Innere der Matrix möglich wird. Man erkennt regelmäßig angeordnete Poren mit einem durchschnittlichen Durchmesser von 28 nm.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass bei einer Reaktionstemperatur von 25 °C und einer Reaktionsdauer von 24 h eine hochgeordnete, dichtgepackte Anordnung der Poren gebildet wird. Nach dem Kalzinieren bleibt eine SiO_2-Matrix mit einer durchschnittlichen Porengröße von ~ 60 nm zurück. Die beobachtete Diskrepanz zwischen Porengröße und Templatpartikeldurchmesser hat mehrere Gründe. Zum einem werden die „weichen“ PNIPAM-haltigen Templatpartikel während der Zentrifugation sehr viel stärker deformiert und komprimiert als „harte“ Templatpartikel. Zusätzlich findet eine Kontraktion der SiO_2-Matrix beim Kalzinieren durch das Entfernen der stützenden Templatpartikel und die nachträgliche Kondensation der letzten, verbliebenen Silanol-Gruppen statt [243]. Die Reaktion bei 40 °C führt bei einer Reaktionsdauer von 4 h ebenfalls zur Bildung einer geordneten, mesoporösen SiO_2-Matrix mit einer durchschnittlichen Porengröße von ~ 44 nm. Die Porengröße stimmt damit viel besser mit der Größe der Templatpartikel bei 45 °C überein. Da die Templatpartikel bei dieser Temperatur in ihrer „harten“ Form vorliegen, besitzen sie eine deutlich höhere Stabilität gegenüber Deformation. Zusätzlich kann durch die jetzt globuläre Konformation eine bessere räumliche Anordnung zueinander erfolgen. Wird die Reaktionsdauer auf 24 h verlängert, verringert sich die Porengröße der SiO_2-Matrix auf ~ 28 nm. Die Ursache dafür könnte der wegen der längeren Reaktionszeit höhere Grad an Kondensationsreaktionen der einzelnen Silanol-Gruppen untereinander sein [243]. Die Synthesen haben gezeigt, dass bei der Verwendung von **Gel 23** die Porengröße der SiO_2-Matrix durch die Wahl einer Reaktionstemperatur ober- oder unterhalb der LCST der verwendeten Templatpartikel beeinflusst werden kann.

4.2.5.3 Synthesen mit PNIPAM-Partikeln mit 10 Gew% Styrol als Templat.

4.2.5.3.1 Synthesen bei 25 °C.

Nachdem bei den Synthesen einer mesoporösen SiO_2-Matrix mit **Gel 23** (35 Gew% Styrol) als Templat eine Änderung der Porengröße durch die thermoresponsive Größenänderung der Templatpartikel erreicht werden konnte, soll nun untersucht werden, ob diese Abhängigkeit bei der Verwendung von **Gel 21** (10 Gew% Styrol) ebenfalls detektiert werden kann. Bei einer Variation der zugegebenen Menge an Templatpartikeln zeigte sich, dass die besten Ergebnisse bei der Zugabe von 32 mL des 5.2 Gew%igen Polymerlatex **Gel 21** erzielt wurden. Das damit neu berechnete Verhältnis beträgt R_5 = 0.414 g/mL. In Abbildung 4.64 sind die REM-Aufnahmen der kalzinierten Proben nach 24 h bei 25 °C abgebildet.

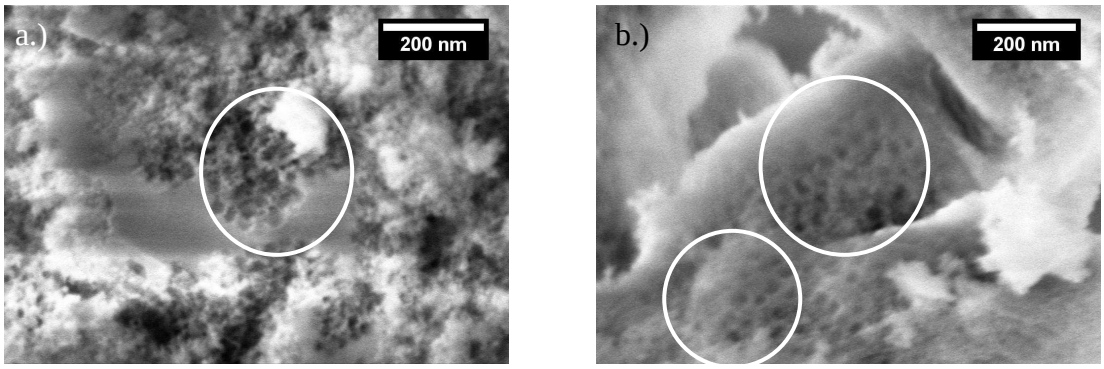


Abb. 4.64: a.) + b.) REM-Aufnahmen der SiO_2-Matrix mit dem Verhältnis R_5 = 0.414 g/mL.

Auf den Abbildungen sind kleine Bereiche mit einer hochgeordneten Porenstruktur erkennbar. Diese Bereiche sind in den Abbildungen durch Kreise gekennzeichnet. Der durchschnittliche Porendurchmesser beträgt dabei ca. 15 – 30 nm. Somit weichen auch bei der Verwendung von **Gel 21** als Templat die Durchmesser der resultierenden Poren deutlich von der Partikelgröße der Templatpartikel ab.

4.2.5.3.2 Synthesen bei 40 °C

Auch mit **Gel 21** wurde eine Synthese bei 40 °C durchgeführt. Die Menge an Templat wurde wegen der Veränderung der Partikelgröße durch die Temperaturerhöhung wiederum angepasst. Durch die Abnahme des Partikelvolumens muss die Menge an zugegebenen Templatpartikeln erhöht werden, man erhält das Verhältnis R_6 = 3.01 g/mL. Die synthetisierten Proben wurden mittels REM untersucht, die Bilder der Proben mit einer Reaktionszeit von 4 h bei 40 °C sind in Abbildung 4.65 abgebildet.

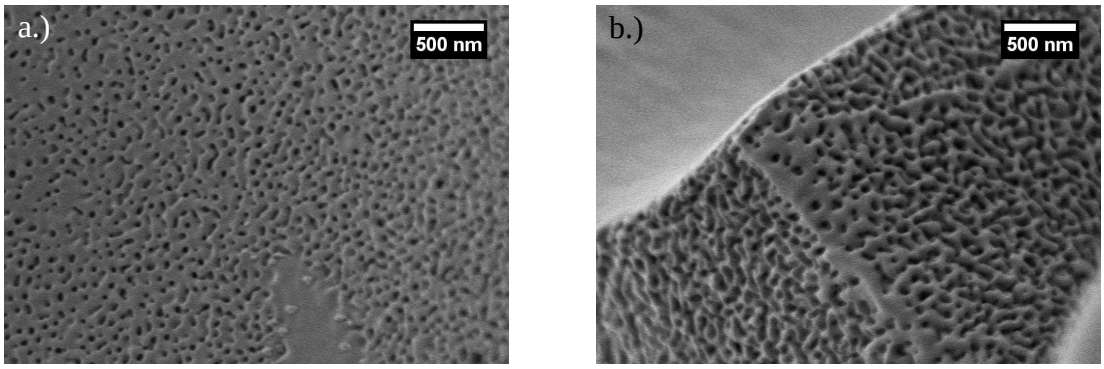


Abb. 4.65: a.) + b.) REM-Aufnahmen der SiO_2-Matrix mit dem Verhältnis R_6 = 3.01 g/mL und einer Probenentnahme nach 4h.

In Abbildung 4.65 a.) sieht man eine mesoporöse SiO_2-Matrix. Der durchschnittliche Porendurchmesser beträgt 37 nm mit einer Standardabweichung von 20%. Abbildung 4.65 b.) zeigt die mesoporöse SiO_2-Matrix aus einer anderen Perspektive. Durch die vermeintliche 3-Dimensionalität der Abbildung scheint es, dass das gesamte Objekt mesoporös ist und eine schwammartige Struktur besitzt. Auch auf diesem Bild beträgt die Porengröße 37 nm.

Eine zweite Probe des Niederschlags wurde nach 24 h entnommen und entsprechend behandelt. Der Überstand der Wasser/Ethanol-Phase ist nach 24 h analog zur Synthese mit **Gel 23** klar. Abbildung 4.66 zeigt die SiO_2-Matrix nach einer Reaktionszeit von 24 h bei 40 °C.

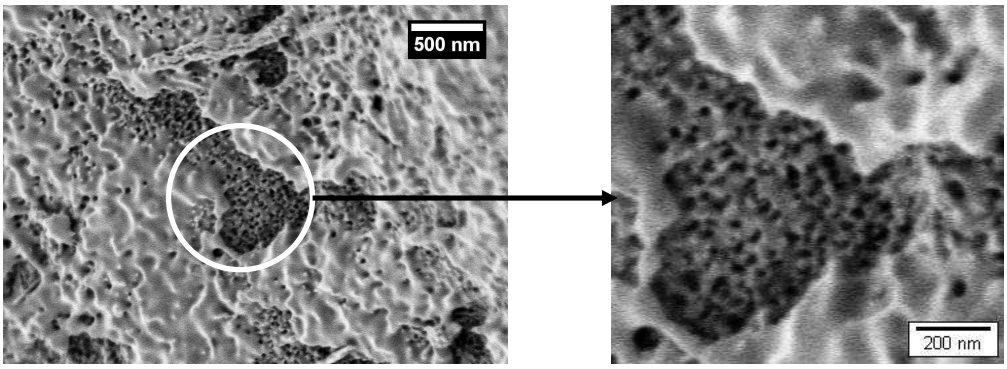


Abb. 4.66: REM-Aufnahme der SiO_2-Matrix mit dem Verhältnis R_6 = 3.01 g/mL und Probenentnahme nach 24h.

Um die Porosität des Materials nach einer Reaktionszeit von 24 h bei 40 °C besser sichtbar zu machen, ist in Abb. 4.66 ein durch den weißen Ring gekennzeichneter Ausschnitt stark vergrößert dargestellt. Auch bei dieser Abbildung ist die Porosität der SiO_2-Matrix erkennbar, die durchschnittliche Porengröße beträgt dabei ~ 34 nm.

Zusammenfassend lässt sich zu den Synthesen mit **Gel 21** sagen, dass bei einer Reaktionstemperatur von 25 °C und einer Reaktionsdauer von 24 h Objekte mit kleinen Domänen höherer Ordnung gebildet werden. In diesen Bereichen beträgt die durchschnittliche Porengröße 15 – 30 nm. Somit weicht der durchschnittliche Porendurchmesser wie schon bei der Verwendung von **Gel 23** stark von der Teilchengröße der Templatpartikel ab. Zusätzlich zu den bereits beschriebenen Problemen, wonach die mögliche Deformation der „weichen“ Templatpartikel eine mögliche Ursache für diese Diskrepanz ist, existiert bei der Verwendung von **Gel 21** eine weitere Erklärung für dieses Phänomen. Der „weiche“ Hydrogelpartikel ermöglicht eventuell zusätzlich die Diffusion von Präkursormolekülen in sein Inneres, wodurch die

Porengröße nicht mehr direkt von dem Templatpartikeldurchmesser abhängt. Das ändert sich bei Synthesen mit Temperaturen oberhalb der LCST, da die verwendeten Templatpartikel wieder in ihrer globulären, „harten“ Konformation vorliegen. Bei einer Reaktionszeit von 4 h bei 40 °C bilden sich geordnete, mesoporöse Strukturen. Es entsteht eine SiO_2-Matrix mit einer durchschnittlichen Porengröße von ~ 37 nm. Auch nach einer Reaktionszeit von 24 h bei 40 °C werden mesoporöse Strukturen beobachtet. Die durchschnittliche Porengröße beträgt dann ~ 34 nm. Auch diese, mit **Gel 21** durchgeführten Synthesen haben gezeigt, dass die Porengröße der SiO_2-Matrix durch die Wahl der Reaktionstemperatur beeinflusst werden kann. Bedingt durch den geringeren Anteil an Styrol in den verwendeten Templatpartikeln, zeigen diese ein hydrogeltypisches thermosensitives Verhalten. Die Porosität des Hydrogels ermöglicht bei der Synthese bei 23 °C wahrscheinlich auch zusätzlich eine Diffusion von Präkursormolekülen ins Innere der Templatpartikel, wodurch die dann entstehenden Poren des Netzwerks deutlich kleiner als die verwendeten Templatpartikel sind.

Die REM-Aufnahmen der unterschiedlichen, mit PNIPAM-*co*-PS-Partikeln als Templat synthetisierten, mesoporösen Silica-Matrices zeigen, dass die Synthesen mit diesen „weichen“ Templatpartikeln erfolgreich waren. Um diese Synthesen durchführen zu können, musste zuerst die Synthese der als Templat verwendeten Hydrogel-Nanopartikel optimiert werden. Im Laufe dieser Optimierung wurden verschiedenste Hydrogel-Nanopartikel mit unterschiedlichen Eigenschaften synthetisiert. Der Mechanismus der Polymerisation wurde durch eine kalorimetrische Messung untersucht. Durch die daraus gewonnenen Erkenntnisse konnte der Mechanismus der Polymerisation besser erklärt werden. In weiteren Versuchsreihen wurden der Einfluss der Variation von Tensid- oder Vernetzerkonzentration auf die Partikelgröße analysiert. Außerdem wurde durch den Vergleich der Vernetzer MBA und BDDMA der Einfluss der Hydrophobizität des Vernetzers auf die Partikelgröße untersucht. Ein während der Präparation zugegebenes Comonomer führte zur Bildung eines PNIPAM-Copolymers. Durch den Einsatz von Styrol oder BMA als hydrophobe Comonomere konnten die thermosensitiven Eigenschaften des Hydrogels beeinflusst werden. Wurde anstatt Styrol oder BMA als Comonomer 2-AEMH eingesetzt, konnten dadurch aminofunktionalisierte PNIPAM-Hydrogelpartikel synthetisiert werden. Durch die Zugabe eines hydrophoben Fluoreszenzfarbstoffes in die disperse Phase ließen sich die erzeugten Partikel bei Zellexperimenten detektieren. Durch die Funktionalisierung der PNIPAM-Hydrogelpartikel mit dem Farbstoff Lumogen® F Red 305 konnte gezeigt werden, dass die synthetisierten Partikel ins Zytoplasma aufgenommen werden.

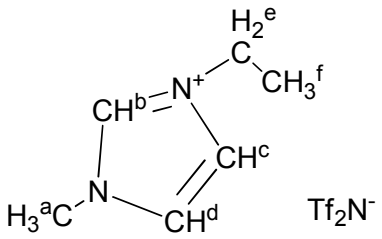
5. Experimenteller Teil

5.1 Synthesen der ionischen Flüssigkeiten

5.1.1 2-Stufen-Synthese von 1-Ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluormethansulfonyl)-imid (EMI)Tf_2N.

Zur Synthese von 1-Ethyl-3-methylimidazolium bromid (EMI)Br wurden 0.7 mol (57.94 g) 1-Methylimidazol und 0.7 mol (76,28 g) Bromethan in je 125 mL getrocknetem THF gelöst. Die beiden Lösungen wurden vermischt und bei Raumtemperatur für 24 h unter Rückfluss gerührt. Die zu Beginn leicht gelbe Lösung wurde nach ca. 5 h trüb, nach 24 h fiel ein weißer, kristalliner Feststoff aus. Dieser Feststoff wurde abfiltriert, mehrmals mit Aceton gewaschen und anschließend am Hochvakuum getrocknet. Man erhielt 109.68 g (0.57 mol, 82%). Zur Synthese von (EMI)Tf_2N wurden 0.04 mol (7.64 g) (EMI)Br in 50 mL Wasser gelöst und auf 70 °C erhitzt. Zu dieser Lösung wurden dann 0.04 mol (11.48 g) in 50 mL Wasser gelöstes Lithiumbis(trifluormethansulfonyl)imid zugegeben und der Ansatz für 30 min weitergerührt. Direkt nach der Zugabe beobachtete man eine Trübung der Wasserphase durch das entstehende Lithiumbromid und die Bildung der hydrophoben IF-Phase. Nach 30 min wurden 60 mL Dichlormethan zur Extraktion der IF zugegeben. Das 2-Phasengemisch wurde in einen Scheidetrichter überführt und die organische Phase abgetrennt. Aus der wässrigen Phase wurde nochmals mittels Dichlormethan extrahiert. Die beiden organischen Phasen wurden vereinigt und mit Wasser gewaschen bis in der wässrigen Phase der Halogenid-Nachweis mittels wässriger Silbernitrat-Lösung negativ ausfiel. Das Dichlormethan wurde mittels Rotationsverdampfer entfernt und die erhaltene IF am Hochvakuum getrocknet. Man erhielt 12.86 g (0.033 mol, 82 %).

Charakterisierung von (EMI)Tf_2N durch NMR-Spektroskopie



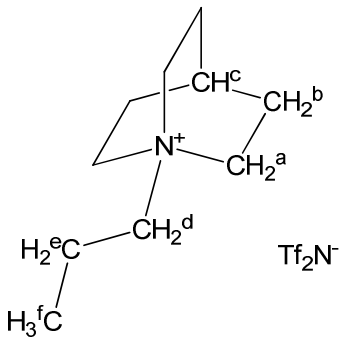
^{1}H-NMR (Aceton-d_6, 300 K, 400.13 MHz)

δ[ppm] = 8.96 (s, 1H, H^b); 7.75 und 7.67 (s, 1H, H^c und H^d); 4.39 (q, 2H, H^e); 4.03 (s, 3H, H^a); 1.57 (t, 3H, H^f)

5.1.2 2-Stufen-Synthese von N-Propylquinuclidinium bis(trifluormethansulfonyl)imid (PrQuin)Tf_2N.

Zur Synthese von 1-Propyl-1-Azabicyclo[2.2.2]octan-1-ium bromid wurden 22.70 mmol (2.53 g) 1-Azabicyclo[2.2.2]octan (Quinuclidin) und 22.70 mmol (2.79 g) 1-Brompropan in je 50 mL getrocknetem THF gelöst. Die beiden Lösungen wurden vermischt und bei Raumtemperatur für 10 h unter Rückfluss gerührt. Schon nach 2 min entstand eine weiße Trübung, über 10 h fiel ein weißer, kristalliner Feststoff aus. Dieser Feststoff wurde abfiltriert und am Hochvakuum getrocknet. Man erhält 4.94 g (21.1 mmol, 93%). Zur Synthese von N-Propylquinuclidinium bis(trifluormethansulfonyl)imid (PrQuin)Tf_2N wurden 1.5 g (6.4 mmol) N-Propylquinuclidinium bromid in 20 mL Wasser gelöst und die Lösung auf 50 °C erhitzt. Zu dieser Lösung wurden dann 1.84 g (6.4 mmol) in 20 mL Wasser gelöstes Lithium-bis(trifluormethansulfonyl)imid zugegeben. Direkt nach der Zugabe fielen Lithiumbromid und (PrQuin)Tf_2N als weißer Feststoff aus. Der Ansatz wurde auf 90 °C erhitzt, wodurch sich die bei dieser Temperatur flüssige IF als hydrophobe Phase am Kolbenboden ablagerte. Die IF-Phase wurde mit einer Spritze mit langer Kanüle entfernt und in Dichlormethan gelöst. Diese organische Phase wurde mehrmals mit Wasser gewaschen, bis in der wässrigen Phase der Halogenid-Nachweis mittels wässriger Silbernitrat-Lösung negativ ausfiel. Das Dichlormethan wurde dann mittels Rotationsverdampfer entfernt und die erhaltene IF am Hochvakuum getrocknet. Bei 23°C liegt die IF als weißer, feinkristalliner Feststoff vor. Man erhielt 2.36 g (5.44 mmol, 85 %). Mittels DSC wurde ein Schmelzpunkt von 67 °C ermittelt.

Charakterisierung von (PrQuin)Tf_2N durch NMR-Spektroskopie



^{1}H-NMR (Aceton-d_6, 300 K, 500 MHz)

δ[ppm] = 3.61 (t, 6H, H^a); 3.25 (q, 2H, H^d); 2.24 (q, 1H, H^c); 2.09 (q, 6H, H^b); 1.87 (m, 2H, H^e); 0.99 (t, 3H, H^f)

5.2 Präparation der einzelnen Polykondensations-Ansätze.

Vor der Verwendung als Heterophase wurde (EMI)Tf_2N für 12 h bei Raumtemperatur am Hochvakuum getrocknet. Die Polykondensation selbst findet in einem handelsüblichen 25 mL Schraubdeckelglas statt. Dazu wurde (EMI)Tf_2N als kontinuierliche Phase vorgelegt und dann die AA-/BB-Monomere oder das AB-Monomer zugegeben. Somit setzt sich jeder Ansatz nur aus (EMI)Tf_2N als kontinuierlicher Phase und der aus den jeweiligen Monomeren bestehenden dispersen Phase zusammen. Starkes Rühren durch einen Magnetrührer war ausreichend, um die beiden Phasen zu Homogenisieren.

5.2.1 Darstellung des Heterophasenansatzes zur Synthese eines Polyaramids.

Die Synthese des Polyaramids erfolgte in 2 mL (EMI)Tf_2N. Zur Synthese des Polyaramids **PAR 1** wurden 50 mg Terephthalsäuredichlorid und 26.63 mg 1,4-Phenylendiamin verwendet. Nach der Zugabe der Monomere bei 160 °C bildet sich nach 5 min eine einheitliche, hellbraune Heterophase. Die Polykondensation wurde noch für 10 h fortgeführt. Danach wurde die IF durch die Zugabe von 10 mL Aceton gelöst, die Polyaramid-Nanopartikel durch Zentrifugation (60 min, 3600 U min^{-1}, 23 °C) abgetrennt und im Hochvakuum getrocknet. Danach folgten mehrere Charakterisierungsschritte mittels IR-Spektroskopie, DLS-Messung, TEM/REM-Aufnahmen, WAXS-Messung und eine thermogravimetrische Analyse.

5.2.2 Darstellung der Heterophasenansätze zur Synthese von Polyimiden.

Die Synthese der Polyimide erfolgte in 4 mL (EMI)Tf_2N. 10 min nach der Zugabe der Monomere bei 90 °C bildet sich eine einheitliche, beige bis hellbraune Heterophase. Bei 90 °C beträgt die Reaktionszeit 5 d, bei 190 °C sinkt diese auf 10 h. Bei den Ansätzen in der Mikrowelle erfolgte die Präparation analog, die Reaktionstemperatur betrug 190 °C. Danach wurde die IF durch die Zugabe von 10 mL Aceton gelöst, die Partikel durch Zentrifugation abgetrennt (60 min, 3600 U·min^{-1}, 23 °C) und im Hochvakuum getrocknet. Die Zusammensetzungen zur Synthese der einzelnen Ansätze sind in Tabelle 5.1 aufgelistet.

Tabelle 5.1: Zusammensetzung der einzelnen Polykondensationsansätze.

Probe	Monomer A	m_A (mg)	Monomer B	m_B (mg)
1a, 1a HT	Pyromellitsäureanhydrid	500	1,4-Phenylendiamin	247.89
1b	Pyromellitsäureanhydrid	100	4,4'-Diaminodiphenylether	91.80
1c	Pyromellitsäureanhydrid	500	1,4-Diamino-2,3,5,6-tetramethylbenzol	376.51
1d	Pyromellitsäureanhydrid	500	4,4'-Hexafluor-isopropylidendianilin	766.25
1e	Pyromellitsäureanhydrid	300	4,4'-Ethylendianilin	291.98
2b	Pyromellitsäure	100	4,4'-Diaminodiphenylether	78.79
3a, 3a HT, 3a MW	4,4'-Hexafluorisopropyliden-diphthalsäureanhydrid	500	1,4-Phenylendiamin	121.71
3b	4,4'-Hexafluorisopropyliden-diphthalsäureanhydrid	100	4,4'-Diaminodiphenylether	45.07
3c	4,4'-Hexafluorisopropyliden-diphthalsäureanhydrid	500	1,4-Diamino-2,3,5,6-tetramethylbenzol	184.86
3d	4,4'-Hexafluorisopropyliden-diphthalsäureanhydrid	500	4,4'-Hexafluor-isopropylidendianilin	376.22
4a	Tetrahydrofuran-2,3,4,5-tetracarbonsäure	500	1,4-Phenylendiamin	217.89
5b	3,3',4,4'-Benzophenontetra-carbonsäuredianhydrid	100	4,4'-Diaminodiphenylether	62.12
6, 6 HT	4-Aminophthalsäure	500	---	---

Die Polykondensations-Reaktion läuft wie bereits beschrieben für alle Kombinationen gleich ab. Die einzige Abweichung wird bei der Kombination **3a** beobachtet. Die bei dieser Reaktion erhaltene transparente Phase wurde nach Ende der Reaktion mit 12 mL Methanol versetzt, das so ausgefällte Polyimid wurde mittels Zentrifugation (60 min, 3600 $U \cdot min^{-1}$, 23 °C) abge-

trennt und danach ebenfalls im Hochvakuum getrocknet. Die erhaltenen Nanopartikel wurden folgendermaßen charakterisiert:

- Dynamische Lichtstreuung (DLS): Die Teilchengrößen der verschiedenen Polyimid-Nanopartikel wurden an einem NICOMP 380 Submicron Particle Sizer mit einem roten Laser (λ = 633 nm) und einem Streuwinkel von 90° gemessen. Die Präparation und Stabilität der verwendeten Partikeldispersion wird bei den jeweiligen Polymeren erläutert.
- IR-Spektroskopie: Die vollständige Bildung des Imids wurde mittels IR-Spektroskopie bewiesen. Dazu wurde aus der hochvakuumgetrockneten, gemörserten, pulvrigen Polymerprobe ein KBr-Pressling erstellt. Dieser wurde dann bei 23 °C am IR-Spektrometer vermessen.
- Gelpermeationschromatographie: Das Molekulargewicht sowie die Polydispersität der löslichen Polyimide wurde mittels GPC ermittelt. Dazu wurden 10 mg hochvakuumgetrocknete Probe in 2 mL THF gelöst und filtriert. Zur Ermittlung der Molekulargewichte wurden Polystyrol-Kalibrierkurven verwendet.
- Thermogravimetrische Analyse: Die Zersetzungstemperatur der synthetisierten Polymer-Nanopartikel wurde mittels TGA analysiert, wobei mit einer Rate von 10 $K \cdot min^{-1}$ von 25 °C auf 1100 °C in einer Stickstoffatmosphäre aufgeheizt wurde.
- Transmissionselektronenmikroskopie: Die Aufnahmen wurden an einem EM 400 Elektronenmikroskop (Philips) bei einer Beschleunigungsspannung von 80 kV durchgeführt. Dazu wurde eine Dispersion der Polymer-Nanopartikel auf ein 400 mesh Kupfernetz aufgetragen und getrocknet.
- Rasterelektronenmikroskopie: Die Aufnahmen wurden am Rasterelektronenmikroskop durchgeführt, die Beschleunigungsspannung betrug ~ 0.7 kV. Zur Präparation wurden die hochvakuumgetrockneten Nanopartikel als Pulver auf einen Probenträger aufgebracht.
- Weitwinkel-Röntgenstreuung (WAXS): Zur Bestimmung von Kristallinitäten bzw. Kristallstrukturen der pulvrigen Nanopartikel wurden bei Raumtemperatur die Streuintensitäten im Bereich zwischen 5° und 80° unter Verwendung von $Cu_{K\alpha 1}$ - Strahlung (λ = 0.154 nm) gemessen. Die Kristallitgröße L wurde aus der Halbwertsbreite eines Peaks berechnet, wobei die *Scherrer*-Konstante K = 0.9 gesetzt wurde.

5.2.3 Recycling der verwendeten ionischen Flüssigkeit

Der verwendeten IF (EMI)Tf_2N wurde nach dem Abtrennen der Heterophase 1 g Aktivkohlepulver zugegeben. Dieser Ansatz wurde für 12 h gerührt und dann durch die Zugabe von 20 mL Aceton verdünnt. Durch Filtration wurde die Aktivkohle abgetrennt und das Aceton mittels Rotationsverdampfer wieder entfernt. Danach wurden letzte Spuren von Aceton oder Wasser mittels Hochvakuum entfernt. Die Ausbeute bei diesem Verfahren beträgt > 85%.

5.2.4 Präparation der NMR-Proben und Berechnung des Solvatisierungsgrades x

Bei der Präparation der NMR-Proben wurden doppelwandige NMR-Röhrchen verwendet. Dazu wurden in ein NMR-Röhrchen mit einem Durchmesser von 5 mm fünf Tröpfchen D_2O als externer Standard gegeben. In dieses Röhrchen wurde ein zweites NMR-Röhrchen mit einem Durchmesser von 3 mm gesteckt. Dadurch bildete sich zwischen den beiden Röhrchen ein dünner D_2O-Film. Das innere Röhrchen wurde dann mit der transparenten Phase oder der reinen IF (EMI)Tf_2N befüllt. Die NMR-Analyse wurde an einem Bruker Avance 550 bei 300 K durchgeführt. Um den Solvatisierungsgrad *x* des Polyimids **3a** in (EMI)Tf_2N zu bestimmen, wurden die aus den ^{1}H-NMR-Spektren (Abb. 4.15) der beiden Proben erhaltenen Integrale und der Molenbruch aus IF und eingesetztem Monomer ins Verhältnis gesetzt, man erhält Gleichung 20:

$$\frac{1}{0.022} = \frac{n_{IF}}{x \cdot n_{PI}} \qquad \text{(Gl. 20)}$$

n_{IF} ist die molare Menge an IF, n_{PI} ist die molare Menge an Polyimid. n_{IF} and n_{PI} lassen sich aus der in der Synthese eingesetzten Masse und dem Molekulargewicht von IF, Dianhydrid and Diamin berechnen, man erhält die Gleichungen 21 und 22:

$$n_{IF} = \frac{m_{IF}}{M_{IF}} = \frac{6.12g}{392.32\frac{g}{mol}} = 15.59mmol \qquad \text{(Gl. 21)}$$

$$n_{PI} = \frac{m_{6FDA}}{M_{6FDA}} = \frac{m_{1,4-Phenylendiamin}}{M_{1,4-Phenylendiamin}} = \frac{500mg}{440.25\frac{g}{mol}} = \frac{122.82mg}{108.14\frac{g}{mol}} = 1.135mmol \qquad \text{(Gl. 22)}$$

Die Resultate aus Gl. 21 und 22 werden in Gl. 20 eingesetzt, man erhält Gl. 23:

$$\frac{1}{0.022} = \frac{15.59mmol}{x \cdot 1.135mmol} \qquad \text{(Gl. 23)}$$

Umformung von Gl. 23 führt zur Berechnung des Faktors x: $x = \frac{0.022 \cdot 15.59mmol}{1.135mmol} = 0.30$

Somit beträgt der Solvatisierungsgrad des Polyimids in (EMI)Tf_2N: 30%.

5.2.5 Präparation der Proben für die Cryo-TEM-Aufnahmen.

Bei der Präparation der Probe wurde die transparente Phase auf 40 °C erwärmt. Dann wurde ein Tropfen dieser Probe auf ein Kohle-Loch Film gegeben, ebenfalls bei 40 °C Umgebungstemperatur. Direkt nach dem Aufbringen der Probe wurde dieser Kohle-Loch Film beidseitig mit einem Filterpapier "geblottet" um die überschüssige transparente Phase zu entfernen. Durch die im Vergleich zu Wasser deutlich höhere Viskosität wurde eine Blotting-Zeit von 3 mal 20 s gewählt um einen dünnen, flüssigen Film zu bekommen. Direkt danach wurde die Probe in flüssigen Stickstoff eingeschossen. Anschließend wurde die Probe ins TEM transferiert und dort bei ~ -170 °C untersucht.

5.2.6 Präparation der Ansätze zur Synthese von 3a in der Mikrowelle.

Bei der Synthese des Polyimids **3a MW** wurde die aktuelle Temperatur über eine direkt in das Heterophasenreaktionsgemisch getauchte Sonde ermittelt. Die Mikrowelle regelte die Heizleistung der Mikrowelle dann je nach Vorgabe nach. Der Ansatz wurde mittels eines im Boden der Mikrowelle angebrachten Magneten gerührt. Als Temperatur wurde 160 °C gewählt, die Präparation des Ansatzes und die Isolierung des synthetisierten Polyimids erfolgte wie bisher.

5.3 Synthesen von PNIPAM-Hydrogel-Nanopartikeln.

Die Präparation der einzelnen Gele verlief immer nach derselben, bereits erläuterten Abfolge. Nur das als Referenz synthetisierte **Gel 1** wurde wie beschrieben nach dem Prinzip einer tensidfreien Emulsionspolymerisation radikalisch polymerisiert. Bei den anderen Ansätze erfolgte dem einstündigen mechanischem Rühren bei höchster Geschwindigkeit auf dem Magnetrührer die Herstellung der Miniemulsion durch Ultraschall (2 min, 70% Amplitude, ½"-Spitze) unter Eiskühlung bei 0 °C. Die Charakterisierung der einzelnen Hydrogelpartikel erfolgte durch DLS-Analysen der thermosensitiven Veränderung der Partikelgröße bei verschiedenen Temperaturen. Für den Einsatz in biologischen Zellaufnahme-Experimenten wurden die jeweiligen Ansätze mittels Schlauchmembran (Ausschlussvolumen M_W = 12000) dialysiert. In Tabelle 5.2 und 5.3 sind alle in dieser Dissertation erwähnten Hydrogelansätze aufgeführt.

Tabelle 5.2: Zusammensetzung der einzelnen Hydrogelansätze.

Gel	m_{NIPAM} (g)	m_{Wasser} (g)	Vernetzer	$m_{Vernetzer}$ (mg)	m_{SDS} (mg)	m_{HD} (mg)	m_{KPS} (mg)	Comonomer	$m_{Comonomer}$ (mg)
1	1.00	50.00	MBA	25	-	-	30		
2	1.00	14.00	MBA	40	40	30	7.5		
3	0.05	0.95	MBA	1.9	2.8	1.4	1.3		
4	0.99	18.04	MBA	22.3	31.9	41.6	26.9		
5	1.00	19.05	MBA	22.5	34.4	46.3	26.3		
6	1.00	18.10	MBA	22.6	36.3	44.0	26.0		
7	1.00	18.05	MBA	21.8	38.7	44.7	26.5		
8	1.00	18.04	MBA	22.3	40.7	44.2	26.3		
9	1.00	18.01	MBA	22.6	42.6	45.4	25.5		
10	1.01	18.01	MBA	22.6	30.2	44.8	26.6		
11	1.00	18.00	MBA	22.3	28.0	44.1	26.6		
12	1.00	18.03	MBA	22.5	45.5	46.0	26.7		
13	1.00	18.00	MBA	22.7	26.2	46.6	26.8		
14	1.01	18.00	MBA	22.7	24.2	44.3	26.8		
15	1.00	18.01	BDDMA	29.6	34.3	46.5	26.8		
16	1.00	18.01	BDDMA	33.8	34.3	43.8	26.8		

Tabelle 5.3: Zusammensetzung der einzelnen Hydrogelansätze.

Gel	m_{NIPAM} (g)	m_{Wasser} (g)	Vernetzer	$m_{Vernetzer}$ (mg)	m_{SDS} (mg)	m_{HD} (mg)	m_{KPS} (mg)	Comonomer	$m_{Comonomer}$ (mg)
17	1.01	18.01	BDDMA	46.8	34.3	45.6	26.6		
18	1.00	18.01	BDDMA	32.2	34.5	48.2	26.8		
19	1.00	18.01	BDDMA	38.1	34.4	44.8	26.5		
20	1.00	18.01	BDDMA	32.3	40.1	45.6	26.6		
21	1.00	16.00	MBA	20.1	25	30	20.1	Styrol	100.34
22	1.00	16.01	MBA	20.2	25.1	30	20.2	Styrol	200.44
23	1.00	16.01	MBA	20.1	25	30	20.1	Styrol	350.945
24	1.00	16.01	MBA	20.1	25	30	20	BMA	100.27
25	1.00	16.01	MBA	20.1	25	30	20.1		
26	1.00	18.01	HDDMA	38.7	40.2	46.1	26.7	2-AEMH	5.4
27	1.00	18.00	HDDMA	38.7	40.1	51.5	26.8	2-AEMH	10.2
28	1.00	18.01	HDDMA	36.8	40.2	44.6	26.8	2-AEMH	15.6
29	1.00	18.00	MBA	22.1	36.6	34.5	25.8		

- Dynamische Lichtstreuung: Die Partikelgröße und die temperaturabhängige Größenänderung wurden an einem Zetasizer Nano-ZS ZEN 360 mit einem roten Laser (λ = 633 nm) und einem Streuwinkel von 173 ° gemessen. Zur Bestimmung der Teilchengröße der unterschiedlichen Hydrogele wurde ein Tropfen der wässrigen Probe mit demin. Wasser verdünnt und bei 23 °C gemessen. Zur Bestimmung der Größenänderung bei Temperaturerhöhung wurde die Probe mittels eines Temperaturprogramms in Schritten von 2.5 Grad erhitzt. Die Messung der Partikelgröße erfolgte dann nach einer Temperierungszeit von 10 min.
- Reaktionskalorimetrie: Die Kinetik der Polymerisation von NIPAM wurde mittels eines µRC-Mikroreaktionskalorimeters bestimmt. Dazu wurde 1 mL des Ansatzes **Gel 3** im Mikroreaktionskalorimeter auf 70 °C temperiert und durch die Zugabe von 2 Tropfen einer wässrigen KPS-Lösung initiiert.
- Konfokale Lasermikroskopie: Die Aufnahmen zur Analyse der Zellaufnahme der fluoreszenzfunktionalisierten PNIPAM-Hydrogelpartikel wurden an einem konfokalen Laser-Scanning-Mikroskop (cLSM) aufgenommen. Zur Präparation wurden 15000 HeLa-Zellen in „DMEM"-Medium mit 10 Vol% fötalem Kälberserum (FCS) ausgesät. Diese Zellen wurde bei 37 °C für 20 h in der Konzentration von 75 µg/mL mit den funktionalisierten Partikeln inkubiert. Die Zellmembran wurde mit dem Farbstoff 3,3´-Dioctadecyloxacarbocyaninperchlorat (DiO), FP-46805A (max. Abs. 484 nm, max. Em.: 501 nm) eingefärbt.

5.4 Synthese von mesoporösen Silica-Matrices.

Zur Synthese der mesoporösen Silica-Matrices wurde im ersten Schritt die wässrige Dispersion der Templatpartikel zu einer 10%igen Lösung von Ethanol in Wasser gegeben. Der pH-Wert wurde mittels Zugabe von Salzsäure auf pH 2 eingestellt. Zu dieser Dispersion wurde dann der Silica-Präkursor Tetraethoxyorthosilian zugegeben und der Ansatz für 24 h stark gerührt. Bei einer Reaktionsdurchführung bei 25 °C bilden sich nach 70 min die ersten, langsam sedimentierenden SiO_2-Flocken. Diese wurden nach 24 h abgetrennt und bei 22000 $U \cdot min^{-1}$ für 5 h zentrifugiert. Das dadurch erhaltene Pellet wurde bei 650 °C für 6 h kalziniert. Bei der Synthese oberhalb der LCST erfolgte die gesamte Präparation des Sol-Gel-Ansatzes bei 40 °C. Bei der Reaktion bildeten sich schon nach 15 min die ersten, langsam sedimentierenden SiO_2-Flocken. Diese wurden nach 4 h und nach 24 h abgetrennt und bei 22000 $U \cdot min^{-1}$ für 5 h in einer auf 40 °C temperierten Zentrifuge zentrifugiert, die erhaltenen Pellets wurden dann bei 650 °C für 6 h kalziniert. Die Zusammensetzung der einzelnen Ansätze zur Synthese

der mesoporösen Silica-Matrices ist in Tabelle 5.4 aufgeführt. Nach dem Kalzinieren wurden die einzelnen pulvrigen SiO_2-Proben auf Präparateträger überführt und mittels REM analysiert.

Tabelle 5.4: Übersicht über die einzelnen Hydrogelansätze.

Probe	**Templatpartikel**	$V_{\mathbf{Wasser}}$	$V_{\mathbf{Ethanol}}$	$V_{\mathbf{Templatdispersion}}$	$V_{\mathbf{Präkursor}}$	$t_{\mathbf{Reaktion}}$	$T_{\mathbf{Reaktion}}$
$\mathbf{R_{Referenz}}$	PS-Partikel	24 mL	2.7 mL	0.85 mL	1.3 mL	24 h	25 °C
$\mathbf{R_1}$	Gel 27	72 mL	8 mL	20 mL	4 mL	24 h	25 °C
$\mathbf{R_2}$	Gel 27	72 mL	8 mL	10 mL	4 mL	24 h	25 °C
$\mathbf{R_3}$	Gel 27	72 mL	8 mL	4 mL	4 mL	24 h	25 °C
$\mathbf{R_4}$**, 4h**	Gel 27	62 mL	8 mL	20 mL	0.2 mL	4 h	40 °C
$\mathbf{R_4}$**, 24h**	Gel 27	62 mL	8 mL	20 mL	0.2 mL	24 h	40 °C
$\mathbf{R_5}$	Gel 25	72 mL	8 mL	32 mL	4 mL	24 h	25 °C
$\mathbf{R_6}$**, 4h**	Gel 25	62 mL	8 mL	20 mL	0.4 mL	4 h	40 °C
$\mathbf{R_6}$**, 24h**	Gel 25	62 mL	8 mL	20 mL	0.4 mL	24 h	40 °C

- Rasterelektronenmikroskopie: Die Aufnahmen wurden an einem Zeiss Gemini Rasterelektronenmikroskop bei einer Beschleunigungsspannung von 0.7 kV durchgeführt. Dazu wurden die kalzinierten Silica-Matrices als Pulver direkt auf einen Probenträger aufgebracht.

6. Anhang

6.1 Verwendete Geräte.

Die in dieser Arbeit verwendeten Geräte werden in Tabelle 6.1 aufgeführt.

Tabelle 6.1: Liste der verwendeten Geräte.

Art des Gerätes	Hersteller	Bezeichnung/Modell
Differential Scanning Calorimeter, DSC	Perkin Elmer	DSC 7
Dynamisches Lichtstreugerät, DLS	Malvern	Zetasizer Nano ZS
	NICOMP	Nicomp 380 Submicron Particle Size Analyzer
Gelpermeationschromatograph, GPC	RI-Detektor: Waters	Differential Refractometer 410
	UV-Detektor: Waters	Tunable Absorbance Detektor 486
	Pumpe: Dionex	P580, Flussrate 1 mL/min
	Säulen: PSS	2x Linear M, 5 µm Partikelgröße
	Injektor: Agilent	Autosampler 1100 Series
	Standards: PSS	Polystyrol
Infrarotspektrometer	Bruker	IFS 113v
Kernmagnetresonanzspektrometer, NMR	Bruker	Avance 400
	Bruker	Avance 550
Konfokales Laser-Scanning-Mikroskop	Olympus	Fluoview IX71, zwei Laser (488 nm und 543 nm), 60x Öl-Linse
Mikroreaktionskalorimeter	Thermal Hazard Technology THT	µRC ™
Mikrowelle	MLS	Ethos 1600
Raster-Elektronenmikroskop, REM	Hitachi	S-5200 FE-REM
	Zeiss	Gemini 1530
Thermogravimetrie, TGA	Mettler-Toledo	TGA/SDTA851e
Transmissions-Elektronenmikroskop, TEM	Philips	EM 400
Cryo-Transmissions-Elektronen-mikroskop, Cryo-TEM	FEI Tecnai	F20, Gatan Cryo Halter System
Ultraschallgerät	Branson	Digital sonifier 450-D

		½" Spitze 13 mm
Zentrifuge	Sigma	3K-30
Weitwinkel-Röntgenstreuung, WAXS	PANalytical	X Pert MPD Pro

6.2 Verwendete Chemikalien

Alle in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien werden in den folgenden drei Tabellen aufgeführt. Lösemittel werden nicht erwähnt, da sie, wenn nicht anders erwähnt, direkt und nicht vorbehandelt eingesetzt wurden. Für die Synthesen der Hydrogel-Nanopartikel wurde demineralisiertes Wasser verwendet. Tabelle 6.2 zeigt die für die Synthesen der ionischen Flüssigkeiten benötigten Chemikalien:

Tabelle 6.2: Chemikalien für die Synthese der ionischen Flüssigkeiten.

Chemische Bezeichnung	Summenformel nach Hill	Abkürzung	Hersteller	Reinheit
Bromethan	C_2H_5Br	-	Merck	zur Synthese
1-Brompropan	C_4H_9Br	-	Merck	zur Synthese
1-Methylimidazol	$C_4H_6N_2$	-	Merck	zur Synthese
1-Azabicyclo[2.2.2]octan	$C_7H_{13}N$	Quinuclidin	Aldrich	99%
Lithiumbis(trifluor-methansulfonyl)imid	$LiN(CF_3SO_3)_2$	$LiTf_2N$	Merck	zur Synthese

In Tabelle 6.3 sind alle Chemikalien aufgelistet, die bei den verschiedenen Ansätzen zur Polykondensationsreaktion in Heterophase verwendet wurden.

Tabelle 6.3: Chemikalien für die Synthesen der Polyaramid/-imid-Nanopartikel.

Chemische Bezeichnung	Summenformel nach Hill	Abkürzung	Hersteller	Reinheit
Benzol-1,2,4,5-tetracarbonsäure	$C_{10}H_6O_8$	Pyromellitsäure	Aldrich	98%
Benzol-1,2,4,5-tetracarbonsäure-dianhydrid	$C_{10}H_2O_6$	Pyromellitsäure-dianhydrid	Aldrich	~97%
4,4'(Hexafluorisopropyliden)-diphthalsäureanhydrid	$C_{19}H_6O_6F_6$	6FDA	Aldrich	99%

3,3’,4,4’-Benzophenontetracarbon-säuredianhydrid	$C_{17}H_6O_7$	Aldrich	98%
Terephthalsäuredichlorid	$C_8H_4Cl_2O_2$	Aldrich	99%+
Tetrahydrofuran-2,3,4,5-tetra-carbonsäure	$C_8H_8O_9$	ABCR	>98%
1,4-Phenylendiamin	$C_6H_8N_2$	Aldrich	99.5%
4,4'-Diaminodiphenylether	$C_{12}H_{12}N_2O$	Aldrich	98%
2,3,5,6-Tetramethyl-1,4-phenyldiamin	$C_{10}H_{16}N_2$	Aldrich	98%
4,4'-(Hexafluoriso-propyliden)dianilin	$C_{15}H_{12}F_6N_2$	Aldrich	98%
4,4'-Ethylendianilin	$C_{14}H_{16}N_2$	Aldrich	98%

In Tabelle 6.4 sind alle Chemikalien aufgelistet, die bei den verschiedenen Ansätzen zur Synthese von Hydrogel-Nanopartikeln verwendet wurden.

Tabelle 6.4: Chemikalien für die Synthese der PNIPAM-Hydrogelpartikel und die Silica-Matrices.

Chemische Bezeichnung	Summenformel nach Hill	Abkürzung	Hersteller	Reinheit
Styrol	C_8H_8	S	VWR	destilliert
Butylmethacrylat	$C_8H_{14}O_2$	BMA	Aldrich	destilliert
Kaliumperoxodisulfat	$K_2S_2O_8$	KPS	Aldrich	99.9%+
n-Hexadecan	$C_{16}H_{34}$	HD	Merck	zur Synthese
N-isopropylacrylamid	$C_6H_{11}NO$	NIPAM	Aldrich	umkristallisiert
N,N’-Methylenbisacrylamid	$C_7H_{10}N_2O_2$	MBA	Aldrich	99%+
1,4-Butandioldimethacrylat	$C_{10}H_{14}O_4$	BDDMA	VWR	98%
1,6-Hexandioldimethacrylat	$C_{12}H_{18}O_4$	HDDMA	Aldrich	99%
2-Aminoethylmethacrylat-HCl	$C_6H_{11}NO_2$-HCl	2-AEMH	Aldrich	98%
Natriumdodecylsulfat	$C_{12}H_{25}NaO_4S$	SDS	Aldrich	98%
Tetraethoxyorthosilan	$C_8H_{20}O_4Si$	TEOS	Aldrich	99%+
Lumogen F Red				

6.3 Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

Generelle Abkürzungen:

cmc	kritische Mizellenbildungskonzentration (engl. „critical micelle formation concentration“)
DLS	Dynamische Lichtstreuung (engl. „dynamic light scattering“)
DSC	dynamische Differenzkalorimetrie (engl. “differential scanning calorimetry”)
GPC	Gelpermeationschromatographie
IF	ionische Flüssigkeit
IR	infrarot
LCST	engl. „lower critical solution temperature“
NMR	Kernmagnetresonanz(spektroskopie) (engl. “nuclear magnetic resonance spectroscopy”)
RI	Brechungsindex (engl. „refractive index“)
TEM	Transmissions-Elektronenmikroskop (engl. „transmission electron microscope“)
WW	Wechselwirkung

Symbole:

A	Fläche
c	Konzentration
d	Partikeldurchmesser
D_T	translationaler Diffusionskoeffizient
δ	chemische Verschiebung
η_{inh}	inherante Viskosität
G	*Gibbs*sche Freie Enthalpie
σ	Oberflächenspannung
k_B	*Boltzmann*-Konstante
k_P	Geschwindigkeitskonstante der Wachstumsreaktion
k_T	Geschwindigkeitskonstante der Abbruchsreaktion
λ	Wellenlänge
M	Molekulargewicht
M_n	Zahlenmittel der Molekulargewichtsverteilung
M_w	Gewichtsmittel der Molekulargewichtsverteilung
m	Masse

N_A	*Avogadro*zahl
$\bar{n}$	durchschnittliche Radikalmenge pro Tröpfchen
n_{DT}	Brechungsindex bei der Temperatur T
PDI	Polydispersitätsindex
r_H	hydrodynamischer Radius
R	allgemeine Gaskonstante
T	Temperatur
T_g	Glasübergangstemperatur
$T_{Schmp.}$	Schmelztemperatur
T_{Poly}	Polymerisationstemperatur
t	Zeit

Abkürzungen der ionischen Flüssigkeit oder sonstiger Chemikalien:

(EMI)	1-Ethyl-3-methylimidazolium-Kation
(BMI)	1-Butyl-3-methylimidazolium-Kation
(BBI)	1-Butyl-3-butylimidazolium-Kation
(PrQuin)	N-Propylquinuclidinium-Kation
(BzMI)	1-Benzyl-3-methylimidazolium-Kation
(PPI)	1,3-Dipropylimidazolium-Kation

AIBN	Azobis(isobutylonitril)
BDDMA	1,4-Butandioldimethacrylat
DMAc	N,N-Dimethylacetamid
DMF	N,N-Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
HDDMA	1,6-Hexandioldimethacrylat
KPS	Kaliumperoxodisulfat
MBA	N,N'-Methylenbisacrylamid
MMA	Methylmethacrylat
NIPAM	N-isopropylacrylamid
NMP	N-Methylpyrrolidon
THF	Tetrahydrofuran
SDS	Natriumdodecylsulfat

7. Zusammenfassung

Im Laufe dieser Arbeit wurden neuartige Synthesen zur Darstellung von nanostrukturierten, hochtemperaturbeständigen Materialien entwickelt. Die Strukturierung der Materialien erfolgte dabei durch die Verwendung von geeigneten Reaktionsmedien oder Templatpartikeln.
Die bei den Synthesen der jeweiligen Polyaramiden und –imiden erläuterten Beobachtungen und Ergebnisse zeigen, dass die Synthese von hochtemperaturbeständigen Polymer-Nanopartikeln in Heterophase möglich ist. Als Heterophase dient dabei die ionische Flüssigkeit (EMI)Tf_2N, die Polykondensationen laufen ohne die Zugabe von Aktivatoren oder Hilfsreagenzien ab. Wegen den charakteristischen Eigenschaften der ionischen Flüssigkeit konnten selbst Hochtemperaturpolykondensationen bei ca. 220 °C ohne besondere Reaktionsgefäße durchgeführt werden. Nach der Synthese konnten die Polymer-Nanopartikel leicht durch die Zugabe von Ethanol oder Aceton von der kontinuierlichen Phase getrennt und abzentrifugiert werden. Die ionische Flüssigkeit liegt nach einem Recyclingschritt zu >85% wieder vor und kann ohne Einbußen in Umsatz und Ausbeute in der Synthese erneut eingesetzt werden. Die erhaltenen Polymer-Nanopartikel wurden durch IR-Spektroskopie charakterisiert und mittels TEM/REM-Aufnahmen auf Struktur und Morphologie der Partikel analysiert.
Die thermische Belastbarkeit der erhaltenen Polyimid-Nanopartikel wurde durch TGA ermittelt und ist mit Werten zwischen 520 und 620 °C mit denen der jeweiligen konventionell synthetisierten Hochtemperaturpolymere vergleichbar. Die Kinetik der Polykondensationsreaktion kann durch die Auswertung mehrerer zeitabhängiger IR-Spektren als eine Folgereaktion A$\rightarrow$ B $\rightarrow$ C zweiter Ordnung beschrieben werden. Das Auftreten eines transparenten System, das bei der Synthese des Polyimids **3a** aus 1,4-Phenylendiamin und 4,4'-Hexafluorisopropylidenbisphthalsäureanhydrid entsteht, konnte durch NMR-Spektren und Cryo-TEM-Aufnahmen auf eine, durch den Ringschluss zum Imid bedingte Veränderung der Löslichkeit erklärt werden. Durch die Synthese von in THF löslichen Polyimiden konnten deren Molekulargewichte mittels GPC ermittelt werden. Die Synthese von Polyimid-Nanopartikeln aus Pyromellitsäure oder Pyromellitsäuredianhydrid war ebenso erfolgreich wie die Verwendung von 4,4'-Hexafluorisopropylidenbisphthalsäureanhydrid als Edukt. Die durchschnittliche Teilchengröße der erhaltenen Partikel liegt in Abhängigkeit der verwendeten Edukte zwischen 100 und 350 nm. Die mittels DLS-Messungen erhaltenen Teilchengrößen wurden durch die TEM-Abbildungen bestätigt. Durch den Einsatz von 3,3',4,4'-Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid und Tetrahydrofuran-2,3,4,5-tetracarbonsäure konnten eben-

falls Hochleistungspolymere mit einer Zersetzungstemperatur von $T_{\text{Zersetzung}}$ > 600 °C und einer durchschnittlichen Teilchengröße von d_{4a} ~ 370 nm und d_{5b} ~ 500 nm synthetisiert werden. Durch eine Erhöhung der Reaktionstemperatur von 90 °C auf 190 °C konnte eine deutliche Verminderung der Reaktionsdauer erreicht werden. Bei 190 °C wurden nach einer Reaktionszeit von 10 h keine Banden mehr im Bereich der freie Carboxylgruppen und der Amidbindung detektiert. Die mittels DLS ermittelte Teilchengröße dieser bei 190 °C synthetisierten Polyimid-Nanopartikel liegt zwischen 110 und 130 nm. Die beiden Messwerte der Zersetzungstemperatur liegen auf dem gleichen Niveau wie bei der Synthese bei 90 °C. Als alternative Heizquelle wurde eine Mikrowelle bei einer Synthese eines Polyimids erfolgreich eingesetzt. Zusätzlich zu den verwendeten AA-/BB-Monomeren wurden auch Synthesen unter Verwendung des AB-Monomers 4-Aminophthalsäure durchgeführt. Die Analysen dieser Partikel bezüglich Struktur und Morphologie ergaben sphärische Partikel mit teilkristallinen Domänen und einer durchschnittlichen Partikelgröße von 650 nm. Da die Partikel nach der Isolierung als feines Pulver vorliegen, können sie in einem weiteren Schritt als leicht zu verarbeitende Polymerdispersion verarbeitet werden.
Die in (EMI)Tf_2N durchgeführte Polykondensationsreaktion zur Bildung des aromatischen Polyamids *p*-Phenylenterephthalamid war ebenfalls erfolgreich. Die vollständige Bildung der Amidbindung konnte über IR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Die thermische Belastbarkeit dieser Polyaramid-Nanopartikel liegt bei 550 °C, die durchschnittliche Teilchengröße der Nanopartikel beträgt ~ 250 nm. Die bei der Analyse der Morphologie mittels TEM- und SEM-Aufnahmen beobachteten kristallinen Domänen wurden durch Weitwinkel-Röntgenstreuung weiter spezifiziert. Die durchschnittliche Kristallitgröße dieser Partikel beträgt 70 Å.

Die erfolgreiche Synthese der nanostrukturierten, mesoporösen Silica-Matrices erfolgte nach der Sedimentations-Aggregations-Methode unter der Verwendung von unterschiedlichen PNIPAM-*co*-PS-Nanopartikeln als Templat. Bei der Verwendung von Hydrogel-Nanopartikeln mit 35 Gew% Styrol ergab die Synthese bei 25 °C eine hochgeordnete, dichtgepackte Anordnung, nach dem Kalzinieren blieb eine SiO_2-Matrix mit einer durchschnittlichen Porengröße von ~ 60 nm zurück. Die Synthese bei 40 °C führte ebenfalls zur Bildung einer geordneten, mesoporösen SiO_2-Matrix mit einer durchschnittlichen Porengröße von ~ 44 nm. Wurden als Templat bei der Synthese Hydrogel-Nanopartikel mit 10 Gew% Styrol verwendet, bildeten sich bei 25 °C Objekte mit kleinen Domänen höherer Ordnung. Diese Nanopartikel besitzen durch den geringen Anteil an hydrophobem Styrol noch deutliche Eigenschaften eines Hydrogels. Sie zeigen bei einer Temperaturerhöhung die deutliche Abnahme der Partikel-

größe. Bei einer Reaktionstemperatur von 40 °C bildeten sich geordnete, mesoporöse Strukturen. Es entstand eine SiO_2-Matrix mit einer durchschnittlichen Porengröße von ~ 37 nm.
Die Analysenergebnisse der REM-Aufnahmen zeigen, dass die Synthese von mesoporösen Silica-Matrices auch unter der Verwendung von „weichen“ Templatpartikeln möglich ist. Durch eine Veränderung der Reaktionstemperatur auf Temperaturen oberhalb der LCST konnte eine deutliche Abnahme der Porengröße beobachtet werden. Damit lässt sich durch die thermoresponsive Größenänderung der Templatpartikel direkt Einfluss auf die Porengröße der entstehenden SiO_2-Matrix nehmen.

Im Laufe dieser Arbeit wurden unterschiedlichste Hydrogel-Nanopartikel synthetisiert. Der Mechanismus der Polymerisation wurde durch eine kalorimetrische Messung untersucht. Durch die daraus gewonnenen Erkenntnisse konnte der Mechanismus der Polymerisation besser erklärt werden. In weiteren Versuchsreihen wurde gezeigt, dass durch eine Erhöhung der Tensidkonzentration die durchschnittliche Partikelgröße abnimmt. Die Variation der Vernetzerkonzentration dagegen hatte in den gewählten Bereich keinen größeren Einfluss auf die Teilchengröße. Außerdem wurde der Einfluss der Hydrophobizität des Vernetzers auf die Partikelgröße untersucht, dabei zeigte sich mit zunehmender Hydrophobizität des Vernetzers eine deutliche Zunahme der Teilchengröße. Ein während der Präparation zugegebenes Comonomer führte zu einer Funktionalisierung der entstehenden Hydrogelpartikel. Durch den Einsatz von Styrol oder BMA als hydrophobes Comonomer konnten die thermosensitiven Eigenschaften beeinflusst werden, das Hydrogel zeigt eine veränderte thermosensitive Größenänderung. Wurde anstatt Styrol oder BMA das Comonomer 2-Aminoethylmethacrylat eingesetzt, konnten dadurch aminofunktionalisierte PNIPAM-Hydrogelpartikel synthetisiert werden. Durch die Zugabe eines hydrophoben Fluoreszenzfarbstoffes in die disperse Phase lassen sich die erzeugten Partikel nach erfolgreicher Zellaufnahme bei Zellexperimenten detektieren.

8. Conclusion

The results in this thesis show that polyimide nanoparticles in the range of 100 nm and above, depending on the monomer, could be prepared by heterophase polycondensation in (EMI)Tf_2N as ionic liquid without the addition of any further activating or stabilizing agents. The polyimides which are insoluble in the ionic liquid could easily be separated by precipitation with a weak solvent and by centrifugation. The polyimide made of 6FDA and 1,4-phenylenediamine is soluble in the IL and could also be separated by centrifugation after the precipitation with methanol. This solution was also characterized by Cryo-TEM for the determination of the heterophase. Characterization of the polymers by IR spectroscopy revealed full conversion of the anhydride and amine groups to imide groups. Additional SEM images were made for the analyses of the morphology. They showed that the surface of the particles is structured and has some small dimples or even small crystalline domains, depending on the used monomers. All particles showed a high thermal stability by TGA and a decomposition temperature at around 520 to 620 °C. The molecular weight of the THF-soluble polymers was analysed by GPC-analyses. Due to the characteristic properties of ionic liquids, high temperature polycondensation reactions up to 210 °C were possible using a simple screw cap glass. Increasing the reaction temperature from 90 °C to 220 °C led to an enormous decrease of the reaction time; it is reduced from 5 days to 10 hours. The poly-condensation reaction could also be heated by microwave radiation instead using an oil bath. Following the reaction, the ionic liquid was cleaned, recycled and used as the heterophase for the next syntheses. A similar synthesis of polyaramid nanoparticles was also successful. These particles showed a high thermal stability by TGA and a decomposition temperature at around 550 °C.

The second part of the work deals with the syntheses of well-ordered nanostructured silica-matrices. These mesoporous silica-matrices were synthesised by the sedimentation-aggre-gation-technique using two different hydrogel copolymers with 10 and 35 wt.-% of styrene as templates. The pore size of the synthesized silica-matrices could be influenced by the reaction temperature and was measured by SEM. If the temperature was increased above the LCST of the template particles, the pore size decreased noticeable. These reactions revealed that “soft” sphere particles like hydrogel particles are also suitable as template for the syntheses of

mesoporous silica matrices. The pore size of the matrix is directly affected by the reaction temperature.

The hydrogel particles were synthesized using the direct miniemulsion polymerisation technique. The analysis of the particle size showed that a decrease in particle size could have been caused by increase of the temperature. The influence of different amounts of surfactant and crosslinker on the particle size was also analyzed. By adding comonomers like styrene, butylmethacrylate or 2-aminoethylmethacrylate hydrochloride, different functionalized particles were obtained. Depending on the amount of comonomer, these particles still showed the characteristic behaviour of hydrogels when increasing the temperature. The polymerization process itself was characterized by reaction calorimetry. Some hydrogel particles were functionalized using a fluorescence dye. By using these particles in a cell uptake experiment with HeLa-cells, it could be shown that these particles are also suitable for drug delivery purposes.

9. Literaturverzeichnis

1. Wasserscheid, P. and T. Welton, E., 2003.
2. Walden, P., Bull. Acad. Imper. Sci. (St. Petersburg), 1914: p. 1800.
3. Yoke, T.J., Weiss, J.F. and Tollin, G., Inorg. Chem., 1963. 2: p. 1210.
4. Murphy, D.W., Broadhead, J. and Steele, B.C.H.E., Plenum Press, New York, 1980: p. 111.
5. Nardi, J.C., Hussey, C.L. and King, L.A., 1978.
6. Gale, R.J., Gilbert, B. and Osteryoung, R.A., Inorg. Chem., 1978. 17: p. 272832729.
7. Wilkes, J.S., Zaworotko, M.J., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1992. 13: p. 965.
8. Gordon, C.M., Appl. Catal. A., 2001. 222: p. 101.
9. Welton, T., Chem. Rev., 1999. 99: p. 2071.
10. Earle, M.J., Esperanca, J., et al., Nature, 2006. 439: p. 831.
11. Kirchhoff, M.M., Environ. Sci. Technol., 2003. 37: p. 5349.
12. Seddon, K.R., J. Chem. Technol. Biotechnol., 1997. 68: p. 351.
13. Fuller, J., Osteryoung, R.A. and Carlin, R.T., Abstracts of Papers, 1995. Vol. 95-1: p. 27.
14. Bonhote, P., Dias, A.P., et al., Inorg. Chem., 1996. 35: p. 1168.
15. Arce, A., Earle, M.J. and Katdare, S.P., Chem. Commun., 2006: p. 2448.
16. Laali, K.K. and Gettwert, V., J. Org. Chem., 2001. 66: p. 40.
17. Wasserscheid, P. and Welton, T.E., 2003: p. 213.
18. Xu, L., Chen, W. and Xiao, J., Organometallics, 2000. 19: p. 1123.
19. Wasserscheid, P. and Welton, T.E., Ionic Liquids in Synthesis, P. Wasserscheid: Transition Metal Catalysis, Wiley. 2003.
20. Yadav, J.S., Reddy, B.V.S., et al., Chem. Lett., 2004. 33: p. 248.
21. Sigma-Aldrich. 2009.
22. Dymek, C.J., Grossie, D.A., et al., J. Mol. Struct., 1989. 213: p. 25.
23. Consorti, C.S., Suarez, P.A.Z., et al., J. Phys. Chem. B, 2005. 109: p. 4341.
24. Dupont, J., J. Braz. Chem. Soc., 2004. 15: p. 341.
25. Abbott, A.P. and Schiffrin, D.J., J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1990. 86: p. 1453.
26. Fuoss, R.M. and Kraus, C.A., J. Am. Chem. Soc., 1957. 79: p. 3304.
27. AbdulSada, A.K., Elaiwi, A.E., et al., European Mass Spectrometry, 1997. 3: p. 245.
28. Gozzo, F.C., Santos, L.S., et al., Chem.--Eur. J., 2004. 10: p. 6187.

29. Dyson, P.J., McIndoe, J.S. and Zhao, D.B., Chem. Commun., 2003: p. 508.
30. Rivera-Rubero, S. and Baldelli, S., J. Phys. Chem. B, 2006. 110: p. 4756.
31. Lynden-Bell, R.M. and Del Popolo, M., Phys. Chem. Chem. Phys., 2006. 8: p. 949.
32. Picalek, J., Minofar, B., et al., Phys. Chem. Chem. Phys., 2008. 10: p. 5765.
33. Rivera-Rubero, S. and Baldelli, S., J. Am. Chem. Soc., 2004. 126: p. 11788.
34. Law, G. and Watson, P.R., Langmuir, 2001. 17: p. 6138.
35. Strehmel, V., Laschewsky, A., et al., Macromolecules, 2006. 39: p. 923.
36. Thurecht, K.J., Gooden, P.N., et al., Macromolecules, 2008. 41: p. 2814.
37. Kato, M., Kamigaito, M., et al., Macromolecules, 1995. 28: p. 1721.
38. Wang, J.S. and Matyjaszewski, K., J. Am. Chem. Soc., 1995. 117: p. 5614.
39. Vijayaraghavan, R. and MacFarlane, D.R., Chem. Commun., 2005: p. 1149.
40. Vijayaraghavan, R. and MacFarlane, D.R., Macromolecules, 2007. 40: p. 6515.
41. Vygodskii, Y.S., Lozinskaya, E.I., et al., Polymer, 2004. 45: p. 5031.
42. Lozinskaya, E.I., Shaplov, A.S. and Vygodskii, Y.S., Eur. Polym. J., 2004. 40: p. 2065.
43. Mallakpour, S. and Kowsari, E., J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 2005. 43: p. 6545.
44. Yoneyama, M. and Matsui, Y., High Perform. Polym., 2006. 18: p. 817.
45. Tamada, M., Hayashi, T. and Ohno, H., Tetrahedron Lett., 2007. 48: p. 1553.
46. Hoffman, A.S., Adv. Drug Delivery Rev., 2002. 54: p. 3.
47. Gehrke, S.H., Adv. Polym. Sci., 1993. 110: p. 81.
48. Hennink, W.E. and van Nostrum, C.F., Adv. Drug Delivery Rev., 2002. 54: p. 13.
49. Schild, H.G., Prog. Polym. Sci., 1992. 17: p. 163.
50. Tanaka, T., Phys. Rev. Lett., 1978. 40: p. 820.
51. Dusek, K. and Patterso, D., J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys., 1968. 6: p. 1209.
52. Jones, C.D. and Lyon, L.A., Macromolecules, 2000. 33: p. 8301.
53. Moselhy, J., Wu, X.Y., et al., J. Biomater. Sci.Polym. Ed., 2000. 11: p. 123.
54. Snowden, M.J., Chowdhry, B.Z., et al., J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1996. 92: p. 5013.
55. Li, Y. and Tanaka, T., J. Chem. Phys., 1990. 92: p. 1365.
56. Duracher, D., Sauzedde, F., et al., Colloid Polym. Sci., 1998. 276: p. 219.
57. Duracher, D., Sauzedde, F., et al., Colloid Polym. Sci., 1998. 276: p. 920.
58. Tanaka, T., Nishio, I., et al., Science, 1982. 218: p. 467.
59. Gao, J. and Frisken, B.J., Langmuir, 2003. 19: p. 5212.

60. Gao, J. and Frisken, B.J., Langmuir, 2003. 19: p. 5217.
61. Saunders, B.R. and Vincent, B., Adv. Colloid Interface Sci., 1999. 80: p. 1.
62. Wu, C. and Zhou, S.Q., J. Macromol. Sci., Phys., 1997. B36: p. 345.
63. Chi, W. and Xiaohui, W., Phys. Rev. Lett., 1998. 80: p. 4092.
64. Wang, X.H., Qiu, X.P. and Wu, C., Macromolecules, 1998. 31: p. 2972.
65. Wu, C., Polymer, 1998. 39: p. 4609.
66. Flory, P.J., J. Chem. Phys., 1944. 12: p. 425.
67. Flory, P.J., J. Chem. Phys., 1941. 9: p. 660.
68. Huggins, M.L., J. Chem. Phys., 1941. 9: p. 440.
69. Staudinger, H. and Husemann, E., Ber. Dtsch. Chemi. Ges., 1935. 68: p. 1618.
70. Matsuo, E.S. and Tanaka, T., J. Chem. Phys., 1988. 89: p. 1695.
71. Wu, X.S., Hoffman, A.S. and Yager, P., J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 1992. 30: p. 2121.
72. Takata, S., Suzuki, K., et al., Polymer, 2002. 43: p. 3101.
73. Zhang, X.Z., Zhang, J.T., et al., Polymer, 2002. 43: p. 4823.
74. Zhuo, R.X. and Li, W., J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 2003. 41: p. 152.
75. Yildiz, B., Isik, B. and Kis, M., Polymer, 2001. 42: p. 2521.
76. Van Durme, K., Van Mele, B., et al., Polymer, 2005. 46: p. 9851.
77. Liu, Q.F., Zhang, P., et al., Polymer, 2006. 47: p. 2330.
78. Pelton, R., Adv. Colloid Interface Sci., 2000. 85: p. 1.
79. Wu, X., Pelton, R.H., et al., Colloid Polym. Sci., 1994. 272: p. 467.
80. Qiao, X.L., Zhang, Z.J. and Yao, S., J. Photochem. Photobiol., A, 2006. 177: p. 191.
81. Kim, K.H., Kim, J. and Jo, W.H., Polymer, 2005. 46: p. 2836.
82. Kratz, K., Hellweg, T. and Eimer, W., Colloids Surf., A, 2000. 170: p. 137.
83. Velada, J.L., Liu, Y. and Huglin, M.B., Macromol. Chem. Phys., 1998. 199: p. 1127.
84. Shibayama, M., Mizutani, S. and Nomura, S., Macromolecules, 1996. 29: p. 2019.
85. Hellweg, T., Dewhurst, C.D., et al., Langmuir, 2004. 20: p. 4330.
86. Gan, D.J. and Lyon, L.A., Macromolecules, 2002. 35: p. 9634.
87. Kikuchi, A. and Okano, T., Prog. Polym. Sci., 2002. 27: p. 1165.
88. Griffin, W.C., J. Soc. Cosmet. Chem., 1949. 1: p. 311.
89. Derjaguin, B. and Landau, L., Prog. Surf. Sci., 1993. 43: p. 30.
90. Christenson, H.K., J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1984. 80: p. 1933.
91. Verwey, E.J.W. and Overbeek, J.T.G., Theory of the Stability of Lyophobc Colloids. 1948, Amsterdam: Elsevier.

92. Hoar, T.P. and Schulman, J.H., Nature, 1943. 152: p. 102.
93. Candau, F., Pabon, M. and Anquetil, J.Y., Colloids Surf., A, 1999. 153: p. 47.
94. Elias, H.-G., Makromoleküle, Band 2, Physikalische Strukturen und Eigenschaften, 6. Auflage. 1999, Wiley-VCH Verlag. p. 347.
95. Elias, H.G., Makromoleküle, Band 2, Physikalische Strukturen und Eigenschaften, 6. Auflage. 1999: Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim. p. 347.
96. Harkins, W.D., J. Polym. Sci., 1950. 5: p. 217.
97. Smith, W.V. and Ewart, R.H., J. Chem. Phys., 1948. 16: p. 592.
98. Fitch, R.M., Br. Polym. J., 1973. 5: p. 467.
99. Trommsdorff, E., Kohle, H. and Lagally, P., Macromol. Chem. Phys., 1948. 1: p. 169.
100. Norrish, R.G.W. and Smith, R.R., Nature, 1942. 150: p. 336.
101. Ugelstad, J., El-Aasser, M.S. and Vanderho, J.W., J. Polym. Sci., Part C: Polym. Lett., 1973. 11: p. 503.
102. Ugelstad, J., Lervik, H., et al., Pure Appl. Chem., 1971. 26: p. 121.
103. Taleyarkhan, R.P., West, C.D., et al., Science, 2002. 295: p. 1868.
104. Mason, T.G. and Bibette, J., Langmuir, 1997. 13: p. 4600.
105. Ostwald, W., Z. Phys. Chem, 1897. 22: p. 289.
106. Ostwald, W., Z. Phys. Chem, 1900. 34: p. 495.
107. Ostwald, W., Z. Phys. Chem., 1900. 35: p. 33.
108. Atkins, P.W., Physikalische Chemie, 1. Auflage, VCH Weinheim,. 1988.
109. Atkins, P.W., Physikalische Chemie, 1. Auflage,. 1988: Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim.
110. Landfester, K., Macromol. Symp., 2000. 150: p. 171.
111. Landfester, K., Bechthold, N., et al., Macromolecules, 1999. 32: p. 2679.
112. Landfester, K., Annu. Rev. Mater. Res., 2006. 36: p. 231.
113. Schork, F.J., Luo, Y.W., et al., Polymer Particles, 2005. 175: p. 129.
114. Asua, J.M., Prog. Polym. Sci., 2002. 27: p. 1283.
115. Weiss, C.K., Ziener, U. and Landfester, K., Macromolecules, 2007. 40: p. 928.
116. Soula, R., Saillard, B., et al., Macromolecules, 2002. 35: p. 1513.
117. Wehrmann, P., Zuideveld, M., et al., Macromolecules, 2006. 39: p. 5995.
118. Tiarks, F., Landfester, K. and Antonietti, M., J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 2001. 39: p. 2520.
119. Namekawa, S., Uyama, H. and Kobayashi, S., Polymer Journal, 1998. 30: p. 269.
120. Uyama, H., Inada, K. and Kobayashi, S., Chem. Lett., 1998: p. 1285.

121. Kobayashi, S., Uyama, H., et al., Chem. Lett., 1997: p. 105.
122. Musyanovych, A., Mailander, V. and Landfester, K., Biomacromolecules, 2005. 6: p. 1824.
123. Holzapfel, V., Musyanovych, A., et al., Macromol. Chem. Phys., 2005. 206: p. 2440.
124. Schreiber, E., Ziener, U., et al., Chem. Mater., 2009. 21: p. 1750.
125. Ramirez, L.P., Antonietti, M. and Landfester, K., Macromol. Chem. Phys., 2006. 207: p. 160.
126. Hoffmann, D., Landfester, K. and Antonietti, M., Magnetohydrodynamics, 2001. 37: p. 217.
127. Tiarks, F., Landfester, K. and Antonietti, M., Langmuir, 2001. 17: p. 908.
128. Theisinger, S., Schoeller, K., et al., Macromol. Chem. Phys., 2009. 210: p. 411.
129. Sarkar, D., El-Khoury, J., et al., Macromolecules, 2005. 38: p. 8603.
130. Scott, C., Wu, D., et al., J. Am. Chem. Soc., 2005. 127: p. 4160.
131. Vauthier, C., Dubernet, C., et al., Adv. Drug Delivery Rev., 2003. 55: p. 519.
132. Allemann, E., Leroux, J.C. and Gurny, R., Adv. Drug Delivery Rev., 1998. 34: p. 171.
133. Crespy, D., Stark, M., et al., Macromolecules, 2007. 40: p. 3122.
134. Torini, L., Argillier, J.F. and Zydowicz, N., Macromolecules, 2005. 38: p. 3225.
135. Danicher, L., Frere, Y. and Le Calve, A., Macromol. Symp., 2000. 151: p. 387.
136. Arshady, R., J. Microencapsulation, 1989. 6: p. 13.
137. Paiphansiri, U., Tangboriboonrat, P. and Landfester, K., Macromol. Biosci., 2006. 6: p. 33.
138. Schotten, C., Ber. Dtsch. Chem. Ges., 1884. 17: p. 2544.
139. Baumann, E., Ber. Dtsch. Chem. Ges., 1886. 19: p. 3218.
140. Selke, S.E.M., Culter, J.D. and Hernandez, R.J., Plastics packaging: Properties, processing, applications, and regulations. 2004: Hanser. p. p. 29.
141. Odian, G., Principles of Polymerization, 3.Auflage. 1991: J. Wiley and Sons. p. 40.
142. Schubert, U. and Hüsing, N., Synthesis of Inorganic Materials, 5. Preparation and Modification of Inorganic Polymers, 2nd Ed. 2004. p. 235.
143. Lechner, M.D., Gehrke, K. and Nordmeier, E.H., Makromolekulare Chemie. 1993, Birkhäuser Verlag. p. 101.
144. Bogert, M.T. and Renshaw, R.R., J Am. Chem. Soc., 1908. 30: p. 1135.
145. Brandt, S., J. Prakt. Chem., 1958. 7: p. 163.
146. Edwards, W.M. and Robinson, I.M., US Patent 2,710,853. 1955.
147. Edwards, W.M. and Robinson, I.M., US Patent 2,867,609. 1959.

148. Edwards, W.M. and Robinson, I.M., US Patent 2,880,230. 1959.
149. Sroog, C.E., J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 1996. 34: p. 2065.
150. Sroog, C.E., Endrey, A.L., et al., J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 1996. 34: p. 2069.
151. Sroog, C.E., Endrey, A.L., et al., J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 1965. 3: p. 1373.
152. Edwards, W.M., US Patent 3,179,614. 1965.
153. Endrey, A.L., Can. Patent 659,328. 1962.
154. Endrey, A.L., US Patent 3,179,631. 1965.
155. Endrey, A.L., US Patent 3,179,633. 1965.
156. Roderick, W.R., J. Org. Chem., 1964. 29: p. 745.
157. Cotter, R.J., Sauers, C.K. and Whelan, J.M., J. Org. Chem., 1961. 26: p. 10.
158. Roderick, W.R., J. Am. Chem. Soc., 1957. 79: p. 1710.
159. Vinogradova, S.V., Vygodskii, Y.S., et al., Polym. Sci. USSR, 1974. 16: p. 584.
160. Volksen, W., Recent advances in polyimide science and technology, Mid-Hudson Section of Soc of Plast Eng, ed. W.D. Weber and M.R. Gupta. 1987, Poughkeepsie, New York. p. p 102.
161. Dine-Hart, R.A. and Wright, W.W., J Appl Poly Sci, 1967. 11: p. 609.
162. Fjare, D.E. and Roginski, R.T., Abstracts of Fourth Int. Conf. Polyimides, Mid-Hudson Section of Soc Plast Eng. 1991. p. p 117.
163. Tsapovetskii, M.I., Laius, L.A., et al., Poly Sci USSR, 1988. 30: p. 295.
164. Kim, Y.J., Glass, T.E., et al., Macromolecules, 1993. 26: p. 1344.
165. Sek, D., Wanic, A. and Schabbalcerzak, E., J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 1995. 33: p. 547.
166. Sek, D., Pijet, P. and Wanic, A., Polymer, 1992. 33: p. 190.
167. Mehdipour-Ataei, S., Bahri-Laleh, N. and Amirshaghaghi, A., Polym. Degrad. Stab., 2006. 91: p. 2622.
168. Yeganeh, H. and Mehdipour-Ataei, S., J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 2000. 38: p. 1528
169. Carleton, P.S., Rose, J.S. and Farrisse.Wj, J. Appl. Polym. Sci., 1972. 16: p. 2983
170. Mehdipour-Ataei, S. and Bahri-Laleh, N., Iran. Polym. J., 2008. 17: p. 95.
171. Becker, K.H. and Schmidt, H.W., Macromolecules, 1992. 25: p. 6784.
172. Ayala, D., Lozano, A.E., et al., J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 1999. 37: p. 805.
173. Imai, Y., Progress in Polyimide Chemistry I, 1999. 140: p. 1.

174. Chiefari, J., Dao, B., et al., High Perform. Polym., 2006. 18: p. 31.
175. Chiefari, J., Dao, B., et al., High Perform. Polym., 2006. 18: p. 437.
176. Chiefari, J., Dao, B., et al., High Perform. Polym., 2003. 15: p. 269.
177. Dao, B.N., Groth, A.M. and Hodgkin, J.H., Macromol. Rapid Commun., 2007. 28: p. 604.
178. Kurita, K. and Williams, R.L., J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 1974. 12: p. 1809.
179. Xia, A.X., Guo, H.Q., et al., J. Appl. Polym. Sci., 2006. 102: p. 1844.
180. Xia, A.X., Lu, G.H., et al., J. Appl. Polym. Sci., 2006. 102: p. 5871.
181. Ku, C.K., Ho, C.H. and Lee, Y.D., J. Adhes. Sci. Technol., 2005. 19: p. 909.
182. Brinker, C.J. and Scherer, G.W., Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. 1990, San Diego: Academic Press. Inc.
183. Klein, L., Sol-Gel Optics: Processing and Applications. 1994: Springer Verlag.
184. Hench, L.L. and West, J.K., Chem. Rev., 1990. 90: p. 33.
185. Mukherjee, S.P. and Brinker, C.J., Am. Ceram. Soc. Bull., 1980. 59: p. 331.
186. Sakka, S. and Kamiya, K., J. Non-Cryst. Solids, 1980. 42: p. 403.
187. Assink, R.A. and Kay, B.D., J. Non-Cryst. Solids, 1988. 99: p. 359.
188. Ebelman, J., Lieb. Ann.Chem., 1846. 57: p. 319.
189. Buckley, M. and Grennblatt, M., J Chem Education, 1994. 71: p. 599.
190. Klemperer, W.G. and Ramamurthi, S.D., J. Non-Cryst. Solids, 1990. 121: p. 16.
191. Corriu, R.J.P. and Leclercq, D., Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 1996. 35: p. 1420.
192. Osterholtz, F.D. and Pohl, E.R., J. Adhes. Sci. Technol., 1992. 6: p. 127.
193. Sommer, L.H., Parker, G.A., et al., J. Am. Chem. Soc., 1967. 89: p. 857.
194. Uhlmann, D.R., Zelinski, B.J. and Wnok, G.E., Better Ceramics Through Chemistry ed. D.E.C. C.J. Brinker, D.R. Ulrich. 1984, New York. p. 59-66.
195. Campostrini, R., Carturan, G., et al., J. Non-Cryst. Solids, 1989. 108: p. 315.
196. Chuit, C., Corriu, R.J.P., et al., Chem. Rev., 1993. 93: p. 1371.
197. McNeil, K.J., Dicaprio, J.A., et al., J. Am. Chem. Soc., 1980. 102: p. 1859.
198. Aelion, R., Loebel, A. and Eirich, F., J. Am. Chem. Soc., 1950. 72: p. 5705.
199. Kazmierski, K., Chojnowski, J. and McVie, J., Eur. Polym. J., 1994. 30: p. 515.
200. Uhlmann, D.R., Zelinski, B.J., et al., Science of Ceramic Chemical Process, ed. D.U. L.L. Hench. 1986, New York: Wiley. p. 173-184.
201. Johnson, S.E., Deiters, J.A., et al., J. Am. Chem. Soc., 1989. 111: p. 3250.
202. Wood, D.L. and Rabinovich, E.M., J. Non-Cryst. Solids, 1989. 107: p. 199.

203. Himmel, B., Gerber, T. and Burger, H., J. Non-Cryst. Solids, 1990. 119: p. 1.
204. Su, S.R. and Onorato, P.I.K., Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 1986. 73: p. 237.
205. Feher, F.J., Weller, K.J. and Ziller, J.W., J. Am. Chem. Soc., 1992. 114: p. 9686.
206. Gottwald, W. and Wachter, G., IR-Spektroskopie für Anwender. 1997: Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim.
207. West, A.R., Grundlagen der Festkörperchemie. 1992: Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim. p. 181.
208. Wagner, J., Chem.-Ing.-Tech., 1986. 58: p. 578.
209. Flemming, M., Ziegmann, G. and Roth, S., Faserverbundbauweisen: Fasern und Matrices. 1995, Berlin Heidelberg: Springer. p. 75.
210. Blumberg, H., Hillermeier, K. and Kruger, R., Melliand Text. Ber. Int. Text. Res., 1982. 63: p. 7.
211. Genc, G., Alp, B., et al., J. Appl. Polym. Sci., 2006. 102: p. 29.
212. Hess, S., Staudt-Bickel, C. and Lichtenthaler, R.N., J. Membr. Sci., 2006. 275: p. 52.
213. Pithan, F. and Staudt-Bickel, C., ChemPhysChem, 2003. 4: p. 967.
214. Pithan, F., Staudt-Bickel, C., et al., ChemPhysChem, 2002. 3: p. 856.
215. Chen, N., Nakano, K., et al., Polym. Prepr., 2006. 47: p. 1035.
216. Shioda, T., Takamatsu, N., et al., Polymer, 2003. 44: p. 137.
217. Simone, P.M. and Lodge, T.P., Macromol. Chem. Phys., 2007. 208: p. 339.
218. Flory, P.J., Principles of Polymer Chemistry. 1953, Ithaca, N. Y.: Cornell University Press. p. Kapitel VIII und IX.
219. Lin, T., Stickney, K.W., et al., Polymer, 1993. 34: p. 772.
220. Basset, F., Lefrant, A., et al., Polym. Adv. Technol., 1998. 9: p. 202.
221. Ghatge, N.D. and Dandge, D.K., Angew. Makromol. Chem., 1976. 56: p. 163.
222. Wakabayashi, K., Uchida, T., et al., Macromolecules, 2008. 41: p. 4607.
223. Guerrero-Sanchez, C., Lobert, M., et al., Macromol. Rapid Commun., 2007. 28: p. 456.
224. Guerrero-Sanchez, C., Erdmenger, T., et al., Chem.--Eur. J., 2006. 12: p. 9036.
225. Mackova, H., Kralova, D. and Horak, D., J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 2007. 45: p. 5884.
226. Duracher, D., Elaissari, A. and Pichot, C., J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 1999. 37: p. 1823.
227. Landfester, K., Macromol. Rapid Commun., 2001. 22: p. 896.
228. Umlong, I.M. and Ismail, K., Colloids Surf., A, 2007. 299: p. 8.

229. McPhee, W., Tam, K.C. and Pelton, R., J. Colloid Interface Sci., 1993. 156: p. 24.
230. Kabiri, K., Omidian, H., et al., Eur. Polym. J., 2003. 39: p. 1341.
231. Xue, W. and Hamley, I.W., Polymer, 2002. 43: p. 3069.
232. Lorenz, M.R., Holzapfel, V., et al., Biomaterials, 2006. 27: p. 2820.
233. Marcucci, F. and Lefoulon, F., Drug Discovery Today, 2004. 9: p. 219.
234. Hirosue, S., Muller, B.G., et al., J. Controlled Release, 2001. 70: p. 231.
235. Corma, A., Chem. Rev., 1997. 97: p. 2373.
236. Kresge, C.T., Leonowicz, M.E., et al., Nature, 1992. 359: p. 710.
237. Zhao, D.Y., Feng, J.L., et al., Science, 1998. 279: p. 548.
238. Imhof, A. and Pine, D.J., Nature, 1997. 389: p. 948.
239. Holland, B.T., Blanford, C.F., et al., Chem. Mater., 1999. 11: p. 795.
240. Antonietti, M., Berton, B., et al., Adv. Mater., 1998. 10: p. 154.
241. Holland, B.T., Blanford, C.F. and Stein, A., Science, 1998. 281: p. 538.
242. Ryua, J.H., Chang, D.S., et al., Mater. Chem. Phys., 2007. 101: p. 486.
243. Li, J.S., Zhang, Y., et al., J. Colloid Interface Sci., 2008. 326: p. 439.

10. Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Frau Prof. Dr. Katharina Landfester für die beiden interessanten Aufgabenstellungen, die Betreuung dieser Arbeit und die vielen fachlichen Diskussionen. Herrn Priv. Doz. Dr. Ulrich Ziener danke ich für die Übernahme des Koreferats und die ausgiebigen Diskussionen über Hochleistungs-Polymere. Bei Frau Dr. Anna Musyanovych bedanke ich mich für zwei Jahre Bürogesellschaft und viele gute, weiterführende Diskussionen über PNIPAM-Hydrogele.
Den Mitgliedern und ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises Organische Chemie III in Ulm danke ich für die angenehme Zusammenarbeit und die hervorragende Arbeitsatmosphäre. Ganz herzlich bedanke ich mich bei beim „Ulmer Umzugsteam“ mit Eugen Aschenbrenner, Grit Baier, Daniela Baumann, Anika Hamberger, Christoph Hauser, Steffen Lorenz, Dr. Lakshiminarayanan Ragupathy, Dr. Eva-Maria Rosenbauer, Dr. Renate Schiller und Anke Zeller für die vielen tollen Stunden, fruchtbaren Diskussionen, gute Ratschläge und ein immer offenes Ohr. Bei Marlies Fritz, Elvira Kaltenecker, Günther Weber, Reinhard Weih, Mike Wendel und Magdalene Zimmermann möchte ich mich für die tolle Unterstützung und die Analysen bedanken. Christian Tontsch, Markus Vogelsang und Werner Weingärtner gebührt mein Dank für die tolle Kameradschaft während des gesamten Studiums. Den Mainzern um Daniel Klinger, Rüdiger Sauer, Max Siebert und Niki Vogel und dem gesamten MPI-Team danke ich für die herzliche Aufnahme in Mainz. Dem kompletten Polymeranalytik-Team des MPIP danke ich für die durchgeführten Analysen, namentlich möchte ich Dr. Manfred Wagner für die Aufnahme der NMR-Spektren, Dr. Ingo Lieberwirth für die Cryo-TEM-Aufnahmen und besonders Gunnar Glaser für die REM-Aufnahmen erwähnen. Anita Höcherl danke ich für die Experimente zur Zellaufnahme.

Dem Team „Lokomotive Landfester“ danke ich für viele lustige Stunden auf dem Rasen und für den endgültigen Beweis, dass auch Chemiker elegant einem Ball hinterher rennen können.

Ganz besonders möchte ich mich bei meiner Familie und meinen Freuden für die uneingeschränkte Unterstützung während meines gesamten Studiums und während der Anfertigung dieser Arbeit bedanken.

Für die finanzielle Unterstützung durch das SPP 1259 „Intelligente Hydrogele“ danke ich der DFG.

11. Publikationen

11.1 Poster

1. GdCh-Jahrestagung, September **2007**, „Reactions in Miniemulsions“

2. “9th International Workshop on Polymer Reaction Engineering”, Oktober **2007**, „Heterophase polycondensation of polyimides in ionic liquids”

3. “Particles conference”, Mai **2008**, „Heterophase polycondensation of polyimides in ionic liquids”

4. Workshop “Syntheses of Hydrogels”, April **2009**, „Synthesis and characterisation of intelligent Poly-NIPAM-Hydrogels”

5.: “Frontiers in Polymer Science”, Juni **2009**, „Sudden release from nanocapsules by smart switches”

11.2 Vortrag

DFG-Hydrogele-Kolloquium, Dortmund 2009
Titel: „PNIPAM-co-PS-particles as templates for the synthesis of mesoporous SiO_2-matrices”

11.3 Veröffentlichungen

- Lorenz, M.R., Holzapfel, V., Musyanovych, A., Nothelfer, K., Walther, P., Frank, H., Landfester, K., Schrezenmeier, H., Mailander, V., Uptake of functionalized, fluorescent-labeled polymeric particles in different cell lines and stem cells. *Biomaterials*, **2006**. 27: p. 2820

- Frank, H., Ziener, U., Landfester, K., Formation of Polyimide Nanoparticles in Heterophase with an Ionic Liquid as Continuous Phase. *Macromolecules*, **2009**. 42: p. 7846

12. Erklärung

Diese Dissertation wurde in der Zeit vom 16.10.2006 - 31.12.2009 in der Abteilung Organische Chemie III der Universität Ulm, Ulm und am Max-Planck-Institut für Polymerforschung, Mainz, erstellt.

Hiermit erkläre ich, dass ich diese Arbeit selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe. Alle Stellen, die dem Wortlaut oder dem Sinn gemäß anderen Arbeiten entnommen wurden, sind durch Angabe der Quellen kenntlich gemacht.

Ulm, den 02.01.2010 Hendrik Frank)