

**Isotrope und anisotrope
Oberflächenfunktionalisierungen von
Titandioxidnanopartikeln mit
Organophosphonsäuren**

Dissertation

zur Erlangung des Grades des
Doktors der Naturwissenschaften
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät III,
Chemie, Pharmazie, Bio- und Werkstoffwissenschaften,
der Universität des Saarlandes

von

Dipl.-Chem.

Nina Zahn

Saarbrücken,

2015

Tag des Kolloquiums: 10.07.2015

Dekan: Prof. Dr. Dirk Bähre

Berichterstatter: Prof. Dr. Guido Kickelbick
Prof. Dr. Gerhard Wenz

Vorsitz: Prof. Dr. David Scheschkewitz

Akad. Mitarbeiter: Dr. Bernd Morgenstern

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Juni 2011 bis März 2015 im Institut für anorganische Festkörperchemie an der Universität des Saarlandes im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. G. Kickelbick.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all denen danken, die mich bei der Entstehung dieser Arbeit unterstützt haben.

Ich danke Herrn Prof. Dr. Guido Kickelbick für die Möglichkeit, diese Arbeit in seiner Arbeitsgruppe anzufertigen. Ich danke ihm für die Überlassung des spannenden Themas, für seine stete Unterstützung und Diskussionsbereitschaft, aber auch für die Freiheit, eigene Ideen umsetzen zu dürfen.

Herrn Prof. Dr. Rolf Hempelmann danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Für die Durchführung der Elementaranalysen danke ich Susanne Harling, der Festkörper-NMR-Messungen Dirk Schaffner (TU Kaiserslautern), der Zetapotential- und BET-Messungen Kai Abersfelder (Leibniz Institut für neue Materialien), der Röntgenpulverdiffraktometrie sowie der Hilfe bei der Rietveldverfeinerung Robert Haberkorn und Jessica Bauer. Herrn Jörg Schmauch danke ich für die Hilfe am TEM. Stefan Blank, Sylvia Beetz und Hermann Recktenwald bin ich für die Hilfe bei technischen Fragen dankbar.

Allen Mitarbeitern des Arbeitskreises Kickelbick bin ich für ihre Freundschaft, ihre Hilfsbereitschaft bei allen Problemen sowie für die gute Stimmung sehr dankbar. Besonderer Dank geht an Tom Engel, Charlotte Heinrich, Patrick Wenderoth, Sandra Schäfer und Christina Odenwald.

Für das Korrekturlesen dieser Arbeit danke ich Patrick Wenderoth, Charlotte Heinrich, Joachim Müller und Martina Zahn.

Ganz besonders bedanke ich mich bei meiner Familie, insbesondere bei Joachim, und bei all meinen Freunden für ihre fortwährende Unterstützung, Ermunterung und Erste-Hilfe-Päckchen.

Kurzzusammenfassung

Titandioxid- und Silicananopartikel wurden mittels Sol-Gel-Verfahren hergestellt. Hydrophile und hydrophobe sowie α -Halogenester-funktionalisierte organische Kupplungsreagenzien mit einer Phosphonsäure- oder Silanfunktionalität wurden synthetisiert.

Die Nanopartikel wurden mit den jeweiligen Kupplungsreagenzien isotrop in Suspension und anisotrop in Pickering-Emulsionen funktionalisiert. Der bildliche Nachweis der Anisotropie der Funktionalisierung gelang mittels Elektronenmikroskopie nach der *Grafting-from* Polymerisation von PMMA.

Die amphiphil modifizierten Partikel wurden hinsichtlich ihrer Fähigkeit zur Selbstanordnung untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass sie sich analog zu Tensiden verhalten: Sie stabilisieren Emulsionen gut und bilden Vesikel und Mizellen aus. Die kritische Mizellenkonzentration der Partikel konnte bestimmt werden. Auch auf hydrophilen und hydrophoben Oberflächen ordnen sich amphiphile Partikel entsprechend ihrer Polarität an.

In einem zweiten Teil der Arbeit wurde die photokatalytische Zersetzung der Kupplungsreagenzien an der Titandioxidpartikeloberfläche untersucht. Die Kinetik des Abbaus wurde bestimmt. Die Abbaurate hängt dabei stark von der Struktur der Kupplungsreagenzien ab. Die photokatalytische Aktivität der Titandioxidnanopartikel konnte genutzt werden, um Emulsionen, die durch amphiphil modifizierte Partikel stabilisiert sind, durch Bestrahlung aufzubrechen.

Abstract

Titania and silica nanoparticles were produced via sol-gel route. Hydrophilic, hydrophobic and α -halogene ester terminated organic coupling agents with a phosphonic acid or silane moiety were synthesized.

The nanoparticles were functionalized with the respective coupling agent either isotropically in suspension or anisotropically in Pickering emulsions. The visual evidence of anisotropic functionalization was achieved via TEM after a grafting-from polymerization of PMMA.

The amphiphilically modified particles were tested regarding their self-assembling. It has been shown that they have similar properties as surfactants: They stabilize emulsions and form vesicles and micelles. The critical micelle concentration was determined. On hydrophilic and hydrophobic surfaces they assemble according to their polarity.

In a second part of the work, the photocatalytic degradation of the coupling agents on the titania surface was characterized. The kinetics of the decomposition was determined. The rate constant depends strongly from the structure of the coupling agent. The photocatalytic activity of the titania nanoparticles was used to break emulsions stabilized by amphiphilically modified particles.

Publikationen

*Synthesis and aggregation behavior of hybrid amphiphilic titania Janus nanoparticles via surface-functionalization in Pickering emulsions;*Nina Zahn, Guido Kickelbick, Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2014;461:142-50.

Interaction and UV-Stability of Various Organic Capping Agents on the Surface of Anatase Nanoparticles. Mohsin Raza, Angelika Bachinger, Nina Zahn, Guido Kickelbick, Materials 2014;7:2890-912.

Abkürzungsverzeichnis

AIBN	Azo-bis-isobutyronitril
ARGET	<i>Activators regenerated by electron transfer</i>
ATR	abgeschwächte Totalreflexion
ATRP	Atom-Transfer-Radikal-Polymerisation
BET	Brunauer, Emmett, Teller
CMC	kritische Mizellenkonzentration
DCM	Dichlormethan
DEG	Diethylenglycol
DLS	Dynamische Lichtstreuung
DMAP	4-(Dimethylamino)-pyridin
DP	Polymerisationsgrad
DSC	Wärmestromkalometrie
e^-	Elektron
FTIR	Fourier-transformierte Infrarotspektroskopie
h^+	Loch
HTS	Hexadecyltrimethoxysilan
k	Geschwindigkeitskonstante
MAS	<i>magnetic angle spinning</i>
MMA	Methylmethacrylat
NMR	Kernresonanzspektroskopie

ⁿ Bu	<i>n</i> -Butyl
ODP	Octadecylphosphonsäure
PDMS	Polydimethylsiloxan
PEG	Polyethylenglycol
PMDETA	N,N,N',N'',N'''-Pentamethyldiethylentriamin
PMMA	Polymethylmethacrylat
PZC	<i>point of zero charge</i>
R	organischer Rest
rpm	Umdrehungen pro Minute
RT	Raumtemperatur
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
UV	ultraviolett
XRD	Röntgenpulverdiffraktometrie
ν	Streckschwingung
δ (IR)	Deformationsschwingung
δ (NMR)	chemische Verschiebung

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
1.1	Oberflächenfunktionalisierte Nanopartikel	1
1.2	Titandioxid.....	2
1.2.1	Vorbemerkungen.....	2
1.2.2	Modifikationen.....	3
1.2.3	Synthese von Titandioxidnanopartikeln	3
1.2.4	Photokatalyse	4
1.3	Siliciumdioxid	7
1.4	Kupplungsreagenzien	8
1.4.1	Allgemeines	8
1.4.2	Phosphonate	9
1.4.3	Chlor- und Alkoxysilane.....	13
1.4.4	Atom-Transfer-Radikal-Polymerisation (ATRP)	16
1.5	Janusnanopartikel	17
1.5.1	Klassen von Januspartikeln.....	18
1.5.2	Anwendungen von Januspartikeln und Janusnanopartikeln	20
1.5.3	Synthese von Januspartikeln	21
1.5.4	Anisotrope Oberflächenmodifizierung in Pickering-Emulsionen	25
1.5.5	Partikel als Tenside	26
2	Ziel der Arbeit.....	31
3	Ergebnisse und Diskussion	33
3.1	Synthese der Nanopartikel.....	33
3.1.1	TiO ₂ -Nanopartikel.....	33
3.1.2	Synthese von Silica-Nanopartikeln.....	54
3.2	Synthese der Kupplungsreagenzien.....	56

3.2.1	Verwendete Kupplungsreagenzien	56
3.2.2	Phosphonsäuren	58
3.2.3	Organosilane	62
3.3	Funktionalisierung der Partikel	63
3.3.1	Vorbemerkungen.....	63
3.3.2	Modifizierung in Suspension	64
3.3.3	Modifizierung in Emulsion	87
3.3.4	Funktionalisierung mit längerkettigen Polymeren mittels Atom-Transfer-Radikalpolymerisation (ATRP)	97
3.4	Beweis der Anisotropie	104
3.4.1	Kontaktwinkelmessungen	104
3.4.2	TEM-Aufnahmen	107
3.5	Partikel als Tenside.....	109
3.5.1	Bildung von Mizellen und Vesikeln	109
3.5.2	Stabilisierung von Emulsionen	117
3.6	Stabilität der Funktionalisierung während der Bestrahlung mit UV-Licht	121
3.6.1	Vorbemerkungen.....	121
3.6.2	Einfluss der Oberflächenbelegung	122
3.6.3	Einfluss der Art des Kupplungsreagenzes und des Lösemittels	125
3.6.4	Photokatalytischer Abbau in nicht wässrigen Systemen	129
3.7	Pickering-Emulsionen unter Bestrahlung.....	135
4	Zusammenfassung und Ausblick	137
5	Experimenteller Teil	142
5.1	Chemikalien.....	142
5.2	Methoden.....	142
5.2	Synthese der Nanopartikel.....	145
5.2.1	Synthese der Titandioxidnanopartikel	145
5.2.2	Synthese von SiO ₂ -Nanopartikeln	146

5.3	Synthese der Kupplungsreagenzien.....	146
5.3.1	Synthese der Phosphonsäuren.....	146
5.3.2	Synthese der Silankupplungsreagenzien.....	153
5.4	Modifizierung der Partikel.....	155
5.4.1	Isotrope Modifizierung	155
5.4.2	Statistische Modifizierung von Titandioxidnanopartikeln (Durchmesser: 6 nm)	158
5.4.3	Anisotrope Modifizierung von Titandioxidnanopartikeln (Durchmesser: 6 und 18 nm)	159
5.4.4	Amphiphile Modifizierung von Titandioxidnanopartikeln (Durchmesser: 6 nm)	159
5.5	Polymerisationen	160
5.5.1	Oberflächeninitiierte Atom-Transfer-Radikal-Polymerisation (SI-ATRP) von PMMA	160
5.5.2	Oberflächeninitiierte ARGET (<i>activator regenerated by electron transfer</i>) ATRP von PMMA	161
5.5.3	ATRP von MMA ausgehend von Methyl-2-brompropionat in Gegenwart von Titandioxidnanopartikeln.....	162
5.6	Experimente zur Selbstanordnung von amphiphilen Nanopartikeln.....	162
5.6.1	Kontaktwinkelmessungen	162
5.6.2	Stabilitäten der Emulsionen	163
5.6.3	Vesikel-/Mizellenbildung	163
5.7	Bestrahlungsexperimente.....	164
5.7.1	Bestimmung des Wassergehaltes der Partikel	164
5.7.2	Trocknung der Partikel	164
5.7.3	Durchführung der Bestrahlungsexperimente	165
6	Literaturverzeichnis	166

1 Einleitung

1.1 Oberflächenfunktionalisierte Nanopartikel

Nanopartikel besitzen im Vergleich zu Bulk-Materialien gleicher Zusammensetzung einzigartige Eigenschaften. Dies sind beispielsweise eine höhere chemische Reaktivität wegen der großen spezifischen Oberfläche, neuartige elektronische und optische Eigenschaften wie die Fluoreszenz von Quantum-Dots. Aufgrund dieser Attribute sind Nanopartikel von großer technischer Bedeutung. Sie ermöglichen beispielsweise eine schnelle Zersetzung von Verschmutzungen, eine selektive und sensitive Antwort auf Biomoleküle, eine verbesserte Umwandlung von Strahlung in Strom und eine effizientere Energiespeicherung.¹ Zur technologischen Anwendung dieser Partikel ist es jedoch häufig notwendig, diese Partikel zu stabilisieren und zu funktionalisieren. Die gebräuchlichste Methode hierfür ist die Oberflächenfunktionalisierung mit organischen Liganden.²

Eine Oberflächenfunktionalisierung von Metalloxidnanopartikeln kann aus mehreren Gründen geschehen. Zunächst kann durch sterische oder elektrostatische Repulsion die Agglomeration der Partikel verhindert werden.³⁻⁶ Durch ihre hohe Oberflächenenergie neigen Nanopartikel jedoch nicht nur zur Agglomeration, sondern sind außerdem häufig sehr reaktiv. Durch die Modifizierung der Partikeloberfläche mit organischen Molekülen kann eine Reaktion der Partikel mit der Umgebung verhindert werden. Im Falle von Metall- und teilweise auch Metalloxidnanopartikeln können solche Reaktionen Redoxprozesse,^{2,7} im Falle von oxidischen Nanopartikeln – beispielsweise Titandioxid – photokatalytische Vorgänge sein.⁸ In diesen Fällen dient eine Oberflächenfunktionalisierung der Änderung der Oberflächenenergie der Nanopartikel.⁹

Weiterhin kann durch die Wahl der Liganden eine Kompatibilität der Partikel mit einer anderen Phase erreicht werden. Dies kann eine flüssige Phase wie beispielsweise Wasser sein,¹⁰ oder eine Polymermatrix, in die die Partikel eingebracht werden sollen.¹¹ Des Weiteren können durch die Oberflächenfunktionalisierung mit organischen Liganden funktionelle Gruppen an die Partikeloberfläche gebracht werden, wodurch Wechselwirkungen mit Molekülen, anderen Partikeln und Oberflächen ermöglicht werden.^{2, 6, 7} Schließlich kann

durch eine geeignete Oberflächenfunktionalisierung die Selbstanordnung der Partikel beeinflusst werden.^{3, 12, 13}

Zur Oberflächenmodifizierung von Partikeln ist die Anbindung von organischen Reagenzien an die Partikeloberfläche nötig. Moleküle, die eine solche Anbindung erlauben, werden Kupplungsreagenzien genannt und bestehen typischerweise aus einer Ankergruppe, die an die Partikeloberfläche bindet, einem Spacer, über den beispielsweise die Polarität eingestellt werden kann und einer Endgruppe, die entweder inert ist (-CH₃) oder eine funktionelle Gruppe darstellt (Abbildung 1). Die funktionelle Gruppe kann eine weitere Reaktion ermöglichen und beispielsweise eine polymerisierbare Gruppe oder ein Initiator für eine *Grafting-From*-Polymerisation sein.¹⁴ Auch Gruppen, die die Oberflächeneigenschaften ändern – wie beispielsweise polare, ionische oder fluoreszierende Funktionalitäten – sind als Endgruppe möglich.^{15, 16}



Abbildung 1: Schematischer Aufbau eines Kupplungsreagenzes bestehend aus Ankergruppe, Spacer und Endgruppe.

1.2 Titandioxid

1.2.1 Vorbemerkungen

Titandioxid ist ein halbleitendes Oxid, das interessante Eigenschaften wie photokatalytische Aktivität und einen hohen Brechungsindex besitzt.¹⁷ Es verfügt über eine hohe thermische Stabilität, ist ungiftig, chemisch inert und leicht zugänglich.¹⁸ In der Rutilmodifikation findet es Anwendung als Weißpigment in Farben, Papier, Kunststoffen, Nahrungsmitteln und als UV-Adsorber in Sonnencremes.¹⁹⁻²¹ Anatas kommt aufgrund seiner exzellenten Photoaktivität in der Photovoltaik, Photokatalyse und bei photoinduzierter Superhydrophilie zum Einsatz.^{20,}

22-26

1.2.2 Modifikationen

Titandioxid kommt in der Natur in drei Modifikationen vor: Rutil, Anatas und Brookit. Daneben sind weitere Modifikationen synthetisch erzeugt worden. Von technischer Relevanz sind allerdings vor allem Anatas und Rutil. Die thermodynamisch stabile Form ist dabei Rutil^{18, 27}, das im Raumgruppentyp $P4_2/mnm$ kristallisiert. Anatas kristallisiert im ebenfalls tetragonalen Raumgruppentyp $I4_1/amd$. Brookit dagegen hat den Raumgruppentyp $Pbca$ und ist damit orthorombisch.²⁸ Allen drei Modifikationen ist gemein, dass sie aus mehr oder weniger verzerrten TiO_6 -Oktaedern bestehen, die über Ecken und Kanten verknüpft sind (Abbildung 2). Unterschiedlich ist dabei die Anzahl an Kantenverknüpfungen: bei Rutil sind es 2, bei Brookit 3 und bei Anatas 4.^{17, 18, 28} Anatas und Brookit werden bei Temperaturen oberhalb von etwa 600°C irreversibel in Rutil überführt.²⁹

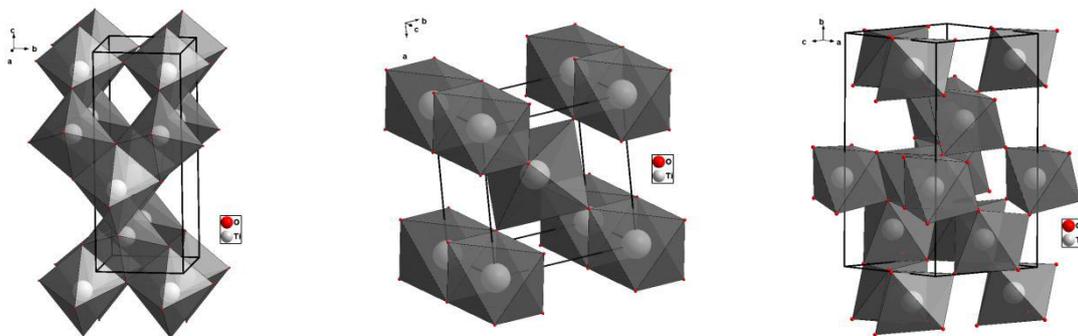


Abbildung 2: Darstellung der TiO_6 -Oktaeder in Anatas (links), Rutil (Mitte) und Brookit (rechts).

1.2.3 Synthese von Titandioxidnanopartikeln

Üblicherweise ist die bei der Synthese von Titandioxidnanopartikeln zuerst gebildete kristalline Phase Anatas.^{27, 30} Dies kann auf den günstigeren molekularen Aufbau sowie die geringere Oberflächenenergie im Vergleich zum thermodynamisch stabilen Rutil zurückgeführt werden.^{31, 32} Die Tatsache, dass ein System nicht direkt von einem energiereichen Zustand in den energetisch günstigsten Zustand übergeht, sondern zunächst eine metastabile Zwischenstufe bildet, wurde nach ihrem Entdecker Ostwaldsche Stufenregel benannt.³³

Die Möglichkeiten zur Herstellung von Anatananopartikeln sind vielfältig, sie basieren unter anderem auf der Flammenpyrolyse,³⁴ hydro- und solvothermalen Methoden,^{26, 35}

sonochemischen Methoden³⁶ und dem Sol-Gel-Prozess, der hydrolytisch oder nicht-hydrolytisch durchgeführt werden kann.^{34, 37, 38} Obwohl bei allen diesen Verfahren über Änderungen von Reaktionsparametern die Partikelform und –größe beeinflusst werden kann, bietet besonders die Synthese mittels des Sol-Gel-Prozesses die Möglichkeit, gut dispergierbare Titandioxidnanopartikel mit kleiner Partikelgröße und hoher Oberflächenaktivität – das heißt einer großen Anzahl an Oberflächenhydroxylgruppen – unter milden Reaktionsbedingungen zu synthetisieren.⁸

Der hydrolytische Sol-Gel-Prozess wurde zunächst für die Synthese von Siliciumdioxid entwickelt und später auch zur Herstellung von Metalloxiden verwendet.³⁹ Edukte sind dabei Silicium- oder Metallsalze oder –alkoxide. Durch die kontrollierte Hydrolyse und Kondensation dieser Edukte werden zunächst kolloidale Sole, das heißt Nanopartikelsuspensionen, erhalten (Abbildung 3). Diese können entweder stabil sein oder zu Gelen, das heißt einem kontinuierlichen Netzwerk, weiterreagieren. Ob eine Reaktion zu einem Gel stattfindet, hängt von den Reaktionsbedingungen ab.⁴⁰ Die Größe der Partikel kann dabei durch die Temperatur, Zugabe von Komplexligenanden oder Salzen, der Einstellung des pH-Wertes oder durch die Synthese in Miniemulsionen kontrolliert werden.^{37, 40-42}

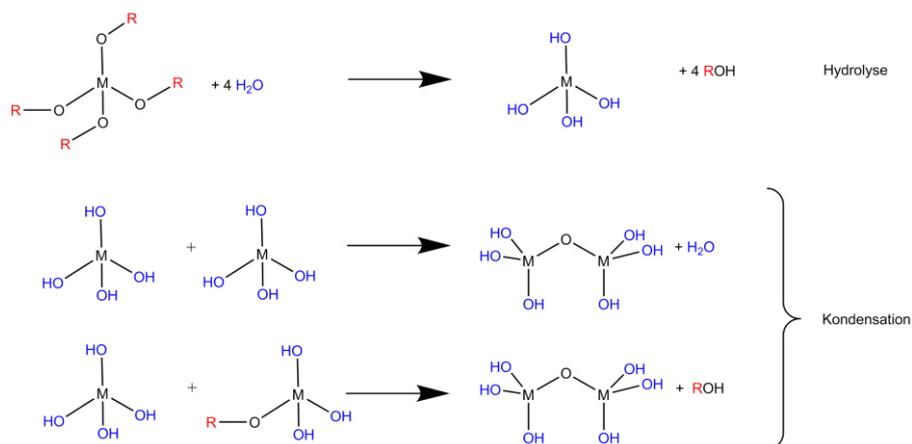


Abbildung 3: Schematische Darstellung des hydrolytischen Sol-Gel-Prozesses.

1.2.4 Photokatalyse

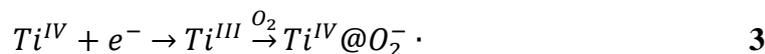
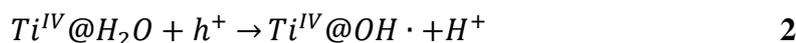
1.2.4.1 Historisches

Bereits zu Beginn des 20. Jahrhunderts begannen Forscher die photokatalytische Aktivität von Titandioxid zu untersuchen. So berichteten beispielsweise Doodeve und Kitchener schon

1938, dass Farbstoffe in Gegenwart von Titandioxid ausbleichen.⁴³ Seit 1972 wurde die photokatalytische Aktivität von Titandioxid verstärkt mit Hinblick auf mögliche Anwendungen untersucht.²⁰ Damals entdeckte Fujishima die Möglichkeit zur Photoelektrolyse von Wasser in Gegenwart von Titandioxid und entwickelte die erste photoelektrochemische Zelle zur Wasserspaltung.⁴⁴ 1977 wurde die Reduktion von Cyaniden in Gegenwart von Titandioxid^{45, 46} und von molekularem Stickstoff zu Ammoniak im Beisein von eisendotiertem Titandioxid untersucht.⁴⁷ Damit wurde zum ersten Mal impliziert, dass Titandioxid zur Luft- und Wasseraufbereitung geeignet ist. Bereits im darauffolgenden Jahr wurde Titandioxid erstmals als Photokatalysator in der organischen Synthese verwendet.⁴⁸ Später wurde die microbiozide Wirkung von Titandioxid entdeckt, das sowohl Bakterien als auch Hefezellen abtötet.⁴⁹ Sogar die photolytische Zerstörung von Tumorzellen ist möglich.⁵⁰ O'Reagan und Grätzel entwickelten eine effektive Solarzelle auf Basis von Titandioxidnanopartikeln.²⁴ Schließlich wurden auch Oberflächen mit Titandioxid modifiziert, wodurch exzellente selbstreinigende Eigenschaften erzielt wurden.²² Dieser Aspekt der „Grünen Chemie“ und der Abbau von Umweltverschmutzungen gewannen in den letzten Jahren immer mehr an Bedeutung, und es wurden Systeme zur Klärung von Abwässern und zur Reinigung der Luft in Innen- und Außenräumen entwickelt.⁵¹⁻⁵⁷

1.2.4.2 Mechanismus

Der Mechanismus der Photokatalyse (Abbildung 4) ist weitestgehend verstanden. Durch die Anwesenheit von kleinen Mengen an Vakanzen auf den Sauerstoffplätzen, die durch das Auftreten von Ti^{3+} -Ionen kompensiert werden, ist Titandioxid ein n-Halbleiter. Das Valenzband wird dabei hauptsächlich durch die Überlappung der 2p-Orbitale des Sauerstoffs gebildet. Das Leitungsband hingegen besteht zum großen Teil aus den 3d-Orbitalen des Ti^{4+} . Die Bandlücke beträgt 3,2 eV für Anatas und 3,0 eV für Rutil.^{18, 20, 58, 59} Elektronen werden durch die Absorption von Photonen, die eine Energie besitzen, die größer als die Bandlücke ist, vom Valenzband ins Leitungsband angeregt (Gleichung 1). Diese so erzeugten Elektron-Loch-Paare wandern zur Oberfläche, wo sie mit adsorbierten Substanzen reagieren können.⁶⁰ Dabei können Elektronen mit Elektronenakzeptoren reagieren und diese reduzieren. In Gegenwart von Luft ist dies üblicherweise Sauerstoff, der zu O_2^- -Radikalen reduziert wird (Gleichung 3). Die Löcher können Elektronendonoren oxidieren. Häufig ist dies Wasser, das zu Hydroxylradikalen oxidiert wird (Gleichung 2).^{58, 61}



Zur Oxidation von adsorbierten organischen Substanzen sind zwei Reaktionswege möglich: Die direkte Oxidation durch Löcher, die zur Oberfläche migriert sind (4),⁶² oder die Oxidation durch Hydroxylradikale (5).⁶¹ In wässriger Suspension haben sowohl die Löcher als auch die Hydroxylradikale genügend Oxidationskraft, um organische Spezies vollständig bis hin zu CO₂ und Mineralsäuren zu oxidieren.⁵⁸

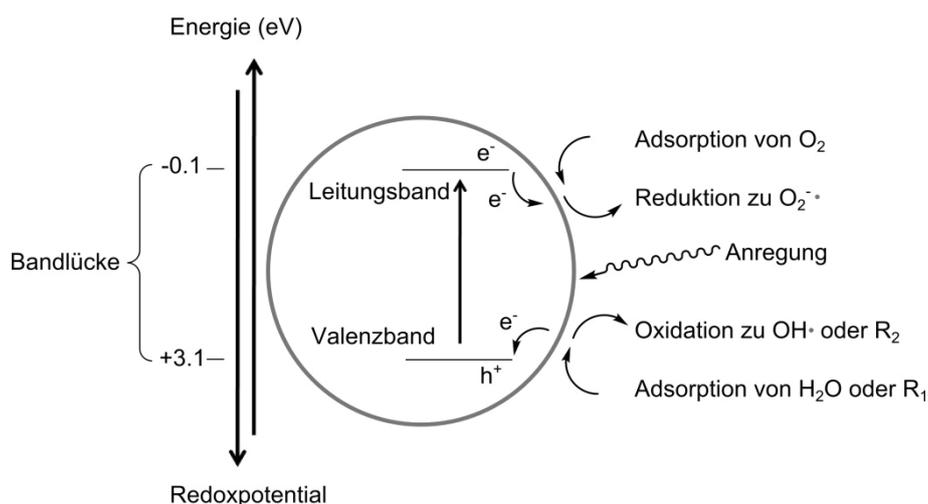
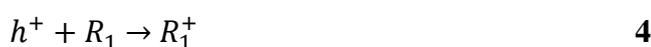


Abbildung 4: Schematische Darstellung des Ablaufs der Photokatalyse.⁵⁹

Titandioxid zeigt eine hohe photokatalytische Aktivität, da die Bandlücke von 3,23 eV (Anatas), 3,14 eV (Brookit) bzw. 3,02 eV (Rutil) eine Anregung der Elektronen mit Sonnenlicht erlaubt.⁶³ Dabei ist die photokatalytische Aktivität von Brookit in etwa so hoch wie die von Anatas^{64, 65}, während die von Rutil signifikant niedriger ist.⁶⁶ Dafür ist sowohl die kleinere Bandlücke verantwortlich, als auch eine geringere spezifische Oberfläche von Rutil und eine geringere Adsorption von Wasser und Hydroxylgruppen.⁶⁷

1.2.4.3 Photokatalytischer Abbau von Phosphonaten

Die hohe photokatalytische Aktivität von Titandioxid bedeutet aber auch, dass eine organische Oberflächenfunktionalisierung von Titandioxidnanopartikeln bei Bestrahlung mit UV-Licht nicht stabil ist. So wurden bereits Studien zur photokatalytischen Zersetzung von Phosphonaten⁶⁸, Ketonen⁶⁸, Carbonsäuren⁶⁹, Sulfaten⁷⁰ und Aminen⁷¹ in Gegenwart von Titandioxid durchgeführt.

Eine systematische Untersuchung des Einflusses verschiedener Ankergruppen auf die Zersetzungsraten von adsorbierten Kupplungsreagenzien ergab, dass diese bei der Verwendung von Phosphonaten deutlich niedriger ist als bei Carbonsäuren, Sulfaten oder Aminen.⁷² Experimente zur Stabilität von Phenylphosphonat auf Titandioxidoberflächen zeigen, dass das adsorbierte organische Kupplungsreagenz nur in Gegenwart von Wasser abgebaut wird. Diese Degradation resultiert in der Bildung einer Phosphatspezies, die auf der Oberfläche adsorbiert ist.⁷³ Auch Dimethylmethylphosphonat und komplexere phosphorhaltige Moleküle werden an Titandioxidoberflächen in wässrigen Suspensionen bis hin zu CO₂ und Phosphat abgebaut.^{74, 75} Der Abbau von phosphorhaltigen Spezies folgt einer Kinetik erster Ordnung. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist dabei von unterschiedlichen Reaktionsparametern wie von der Konzentration des untersuchten Moleküls und des Katalysators, vom pH-Wert und der Anionenkonzentration im System abhängig.⁷⁶ In einer weiteren Studie wurde gezeigt, dass die photokatalytische Zersetzung von Kupplungsreagenzien auch in Toluol möglich ist, die Geschwindigkeit des Abbaus aber signifikant niedriger ist als in wässrigen Suspensionen. Dies wurde darauf zurückgeführt, dass in einer nicht-wässrigen Suspension keine Hydroxylgruppen vorliegen, und somit eine Oxidation der adsorbierten Moleküle nur durch photogenerierte Löcher, nicht jedoch durch Hydroxylradikale möglich ist.⁷⁷ Der Vergleich des photokatalytischen Abbaus von Dimethylmethylphosphonat an Titandioxidnanopartikeln in der Gasphase bei verschiedenen Luftfeuchtigkeiten zeigte ein ähnliches Ergebnis.^{68, 78}

1.3 Siliciumdioxid

Siliciumdioxid (Silica) hat ein hohes natürliches Vorkommen und tritt sowohl in kristalliner als auch amorpher Form auf. Die bei Raumtemperatur stabilen bzw. metastabilen kristallinen Modifikationen sind Quarz, Cristoballit, Tridymit, Cosit, Stishovit, Keatit, Melanophlogit und

faseriges SiO₂. Amorphe Formen sind Kieselglas, Opal, Sinther und Tufferden. Auch in vielen Pflanzen und niederen Organismen tritt amorphes Siliciumdioxid als Verstärkung des Gewebes auf.⁷⁹ Aufgrund seiner Häufigkeit ist die Chemie von Siliciumdioxid gründlich erforscht, nicht zuletzt auch die der Siliciumdioxidnanopartikel. So kommen Siliciumdioxidnanopartikel in vielen technologischen Anwendungen zum Einsatz, da sie kostengünstig herstellbar und biokompatibel sind.⁸⁰ Siliciumdioxidnanopartikel mit einer mesoporösen Struktur können in der Medizin als Wirkstoffträger zur Behandlung unterschiedlicher Krankheiten – beispielsweise Diabetes oder Krebs – Anwendung finden.⁸⁰ Auch in die Nahrungsmittel- und Kosmetikindustrie haben diese Materialien Einzug gehalten, beispielsweise als Füllstoffe und Stabilisatoren für Emulsionen.^{80, 81}

Ähnlich wie Titandioxidnanopartikel können auch Silicananopartikel auf unterschiedlichen Wegen hergestellt werden. Die gebräuchlichsten dabei sind die Flammenpyrolyse⁸² und der hydrolytische Sol-Gel-Prozess,⁸³ auf dem auch die Mikroemulsionsmethoden⁸⁴ sowie hydro- und solvothermale Methoden⁸⁵ beruhen. Für die Synthese von Siliciumdioxidnanopartikeln ist dabei besonders die hydrolytische Sol-Gel-Route, typischerweise der Stöber-Prozess,⁸³ von Bedeutung. Dabei werden durch die kontrollierte Hydrolyse von Tetraethylorthosilikat (TEOS) in ammoniakalischer Lösung sphärische, amorphe Siliciumdioxidnanopartikel mit einer engen Größenverteilung erhalten. Die Größe der Partikel kann durch die Konzentration des Precursors, des Ammoniaks und des Wassers eingestellt werden. Partikelgrößen zwischen wenigen Nanometern und etwa 800 nm sind somit einfach zugänglich.^{86, 87}

1.4 Kupplungsreagenzien

1.4.1 Allgemeines

Kupplungsreagenzien bestehen typischerweise aus einer Ankergruppe, einem Spacer und einer Endgruppe (Abbildung 1). Zur Bindung des organischen Moleküls an die Partikeloberfläche ist vor allem die Struktur der Ankergruppe entscheidend. Diese Anbindung kann über Wasserstoffbrückenbindungen, ionische oder kovalente Wechselwirkungen erfolgen. Um eine möglichst stabile und widerstandsfähige Oberflächenfunktionalisierung zu erhalten, ist eine kovalente Bindung zwischen Partikel und organischem Reagenz wünschenswert.

Bekannte Ankergruppen zur Oberflächenfunktionalisierung von Titandioxidnanopartikeln sind Carboxylate, Amine, Sulfonate, Alkoxy- oder Chlorsilane, Organophosphate und -phosphonate. Während Carboxylate, Amine und Sulfonate hauptsächlich über Wasserstoffbrückenbindungen, koordinative und ionische Wechselwirkungen an die Oberfläche binden, ist die Bindung von Silanen, Phosphaten und Phosphonaten kovalenter Natur.^{72, 88} Silane eignen sich jedoch nur bedingt als Ankergruppen zur Funktionalisierung von Titandioxidoberflächen, da die Ti-O-Si-Bindung relativ leicht hydrolysiert werden kann.⁸⁹ Außerdem ist bei der Verwendung von Silanen neben der angestrebten Kondensation an die Oberflächenhydroxylgruppen auch eine Homokondensation der Kupplungsreagenzien möglich.⁹⁰ Organophosphor- und Organophosphonsäuren chemisorbieren innerhalb von Minuten an die Metalloxidoberfläche.^{91, 92} Die P-O-Ti-Bindung ist dabei eine sehr stabile Bindung. Organophosphate besitzen jedoch durch die P-O-C-Bindung eine Sollbruchstelle, womit die Funktionalisierung eine geringere thermische und hydrolytische Stabilität als bei Verwendung der analogen Phosphonate aufweist.⁸⁸

Zur Oberflächenfunktionalisierung von Siliciumdioxidnanopartikeln eignen sich besonders Alkoxy- oder Chlorsilane. Diese reagieren mit Oberflächenhydroxylbindungen und es kommt zur Ausbildung einer stabilen kovalenten Si-O-Si-Bindung.⁹³ Darüberhinaus erlaubt auch die Funktionalisierung der Siliciumdioxidoberfläche mit Aminen bzw. Ammoniumsalzen und Sulfonsäuren bzw. Sulfonaten eine Anpassung der Oberflächeneigenschaften der Partikel. Allerdings ist die Anbindung dieser Ankergruppen an die Partikeloberfläche deutlich weniger stabil als die der Silane.¹²

1.4.2 Phosphonate

Die hohe Stabilität der Anbindung von Phosphonaten an die Titandioxidoberfläche lässt sich mit der Vielzahl der möglichen Bindungsmodi erklären. Neben den drei kovalenten Bindungsarten (monodentat, bidentat und tridentat) sind auch Wasserstoffbrückenbindungen und Kombinationen aus kovalenten und Wasserstoffbrückenbindungen möglich (Abbildung 5), die zum Teil durch spektroskopische Methoden wie die IR- oder NMR- Spektroskopie voneinander unterschieden werden können.⁹⁴⁻⁹⁷ So zeigten Mutin *et al.* mittels Hochfeld-¹⁷O-MAS-NMR-Spektroskopie, dass neben dem Signal der P-O-Ti-Bindung bei 185 ppm weitere Signale auf die Existenz von P=O- und P-OH-Gruppen und somit auf das gleichzeitige

Auftreten mehrerer Bindungsmodi hinweisen.^{95, 98} Spiess et al. konnten mit Hilfe der ^1H -MAS-NMR-Spektroskopie Wasserstoffbrücken nachweisen.⁹⁷

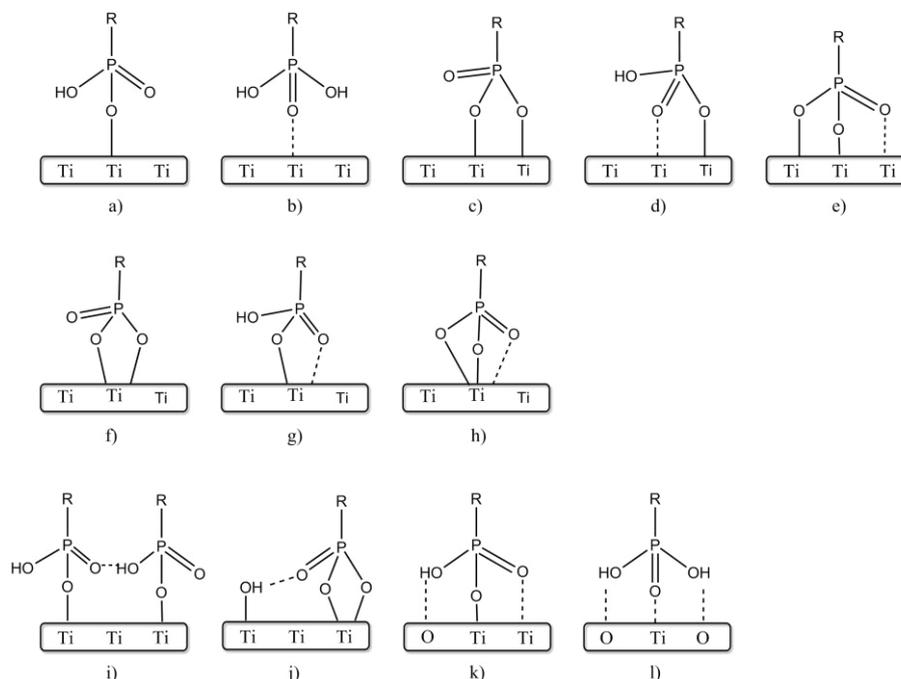


Abbildung 5: Bindungsmodi von Phosphorsäuren an eine Titandioxidoberfläche: monodentat (a und b), bidentat (c und d), tridentat (e), chelatisierend bidentat (f und g), chelatisierend tridentat (h), mit zusätzlichen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen zwei Phosphorsäuren (i), Phosphorsäure und Oberflächenhydroxylgruppe (j) und Phosphorsäure und Sauerstoffatomen des Oxids (k und l).⁹³

Die Synthese von Organophosphorsäureestern ist auf unterschiedlichen Wegen ausgehend von Halogenalkanen oder ungesättigten Kohlenwasserstoffen möglich.

Die Michaelis-Arbuzov-Reaktion startet mit einem Halogenalkan und Triethyl- oder Trimethylphosphit.^{99, 100} Der Reaktionsmechanismus (Abbildung 6) beginnt mit einem nukleophilen Angriff des Phosphoratoms auf das Halogenalkan. Dabei handelt es sich um eine $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion. Im zweiten Reaktionsschritt reagiert das entstandene Trialkylphosphoniumsalz durch die Eliminierung von Alkylbromid zu dem gewünschten Phosphorsäureester.¹⁰⁰

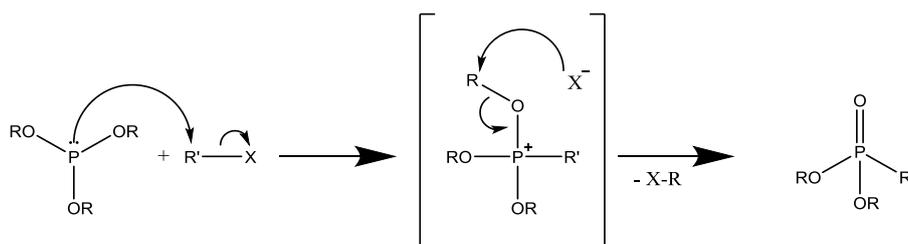


Abbildung 6: Mechanismus der Michaelis-Arbuzov-Reaktion.

Vorteil dieser Synthesemethode ist, dass das Alkylphosphit selbst als Lösemittel dient und nach Erhitzen der Reaktionsmischung zum Rückfluss der gewünschte Phosphonsäureester in hohen Ausbeuten erhalten wird. Ein wesentlicher Nachteil ist die zur Synthese benötigte hohe Temperatur. Verträgt ein Edukt diese nicht, ist eine mögliche Alternative die Michaelis-Becker-Reaktion. Hier wird der eigentlichen S_N2 -Reaktion der Michaelis-Arbuzov-Reaktion die Bildung eines Metallphosphits durch Zugabe einer starken Base zu einem Dialkylphosphit vorangestellt. Allerdings werden dabei niedrigere Ausbeuten erzielt.¹⁰¹

Bei der Pudovic-Abramov-Reaktion werden Organophosphonsäureester durch die Reaktion von ungesättigten Bindungen mit der P-H-Bindung eines Dialkylphosphits erhalten.^{102, 103} Die Reaktion kann über einen radikalischen oder einen ionischen Mechanismus verlaufen, wobei entweder ein Radikalstarter oder eine Base als Initiator verwendet wird.^{103, 104} Üblicherweise wird jedoch die Phosphorylierung einer endständigen Doppelbindung durch die Zersetzung von AIBN gestartet. Dabei wird zunächst das Phosphonradikal des Dialkylphosphits gebildet, das dann an der Doppelbindung angreift (Abbildung 7).¹⁰⁵

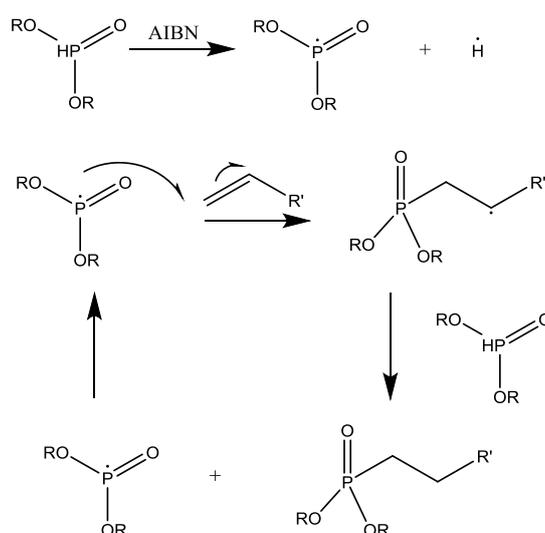


Abbildung 7: Mechanismus der Pudovic-Abramov-Reaktion.

Im Prinzip ist die Oberflächenfunktionalisierung mit Organosphosphonsäureestern möglich, obwohl die Spaltung einer C-O-P-Bindung üblicherweise harsche Bedingungen, nämlich hohe Temperaturen und konzentrierte Säuren erfordert.⁹³ Dass die Funktionalisierung dennoch möglich ist, liegt daran, dass die Hydrolyse dieser Bindung wahrscheinlich durch die vorangehende Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen mit der Partikeloberfläche katalysiert wird.^{73, 94} Um die Oberflächenfunktionalisierung zu beschleunigen, bietet es sich jedoch an, nicht die Organosphosphonsäureester sondern die entsprechenden Organosphosphonsäuren zu verwenden. Diese können mittels Hydrolyse in konzentrierten Säuren bei hohen Temperaturen erhalten werden.¹⁰⁶ Wenn mildere Reaktionsbedingungen erforderlich sind, kann der Hydrolyse eine Umesterung mit Bromtrimethylsilan vorangestellt werden. Die eigentliche Hydrolyse kann dann in Wasser bei Raumtemperatur durchgeführt werden.¹⁰⁶

Organophosphonate als Kupplungsreagenzien werden häufig eingesetzt, um die Hydrophobizität und somit die Organophilie von Metalloxidnanopartikeln zu erhöhen. Dazu werden langkettige Alkylphosphonsäuren (Abbildung 8a) verwendet. Beispielsweise ist die Einbettung von Titandioxidnanopartikeln, die mit Dodecyl- oder Octylphosphonsäure funktionalisiert sind, in eine PMMA-Matrix möglich ohne eine Agglomeration der Partikel.¹⁰⁷⁻¹⁰⁹ Um Partikel nicht nur durch hydrophobe Wechselwirkungen sondern auch kovalent im Polymer zu verankern, können die Partikel zunächst mit einem Kupplungsreagenz, das eine Initiatorgruppe trägt, die zur *Grafting-from*-Polymerisation verwendet wird, funktionalisiert werden. Ein mögliches Initiatorkupplungsreagenz ist die 3-(2-Brompropanyloxy)-propylphosphonsäure (Abbildung 8b), die als Starter für die Atom-Transfer-Radikal-Polymerisation (ATRP) dient.¹¹⁰ Auch die Anbindung von Carboxyalkylphosphonsäuren (Abbildung 8c) wie beispielsweise 12-Carboxydodecylphosphonsäure an die Oberfläche von Titandioxidnanopartikeln oder -röhren wurde untersucht.¹¹¹ Solche Moleküle können verwendet werden, um daran weitere Funktionalitäten, wie zum Beispiel fluoreszierende Gruppen oder bioaktive Moleküle, zu verankern.^{112, 113}

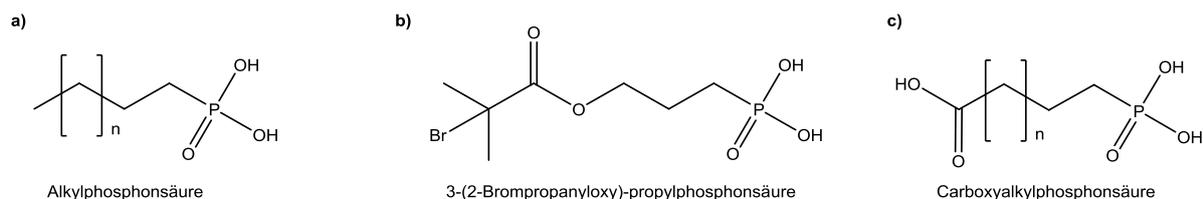


Abbildung 8: Beispiele für Phosphonsäuren, die zur Funktionalisierung von Titandioxidnanopartikeln verwendet werden.

1.4.3 Chlor- und Alkoxysilane

Organosilane (RSiX_3 oder RSiMe_2X , wobei R der Spacer und die Endgruppe des Kupplungsreagenzes und X eine Abgangsgruppe wie Chlorid oder Alkoxid darstellen) sind die am häufigsten genutzten Kupplungsreagenzien. Sie eignen sich besonders zur Funktionalisierung von Oberflächen, die Si-OH-Gruppen tragen, da es hier zur Ausbildung einer stabilen kovalenten Si-O-Si-Bindung kommt.⁹³ Dabei hat die Anzahl der Abgangsgruppen X einen großen Einfluss auf die Struktur der Oberflächenfunktionalisierung. In der Regel erlaubt die Verwendung von Silanen mit nur einer Abgangsgruppe eine bessere Reproduzierbarkeit, da nur eine Möglichkeit der Anbindung an die Oberfläche besteht. Durch den sterischen Anspruch der Methylketten kommt es jedoch zu einer niedrigeren Oberflächenbelegung als bei der Verwendung von Silanen mit drei Abgangsgruppen. Diese ermöglichen eine Vielzahl von Bindungsmöglichkeiten, was zum einen in einer höheren Stabilität der Funktionalisierung, zum anderen aber auch in Homokondensation und Oligomerbildung sowie unregelmäßigen Strukturen auf der Oberfläche resultieren kann (Abbildung 9 unten links).⁹³

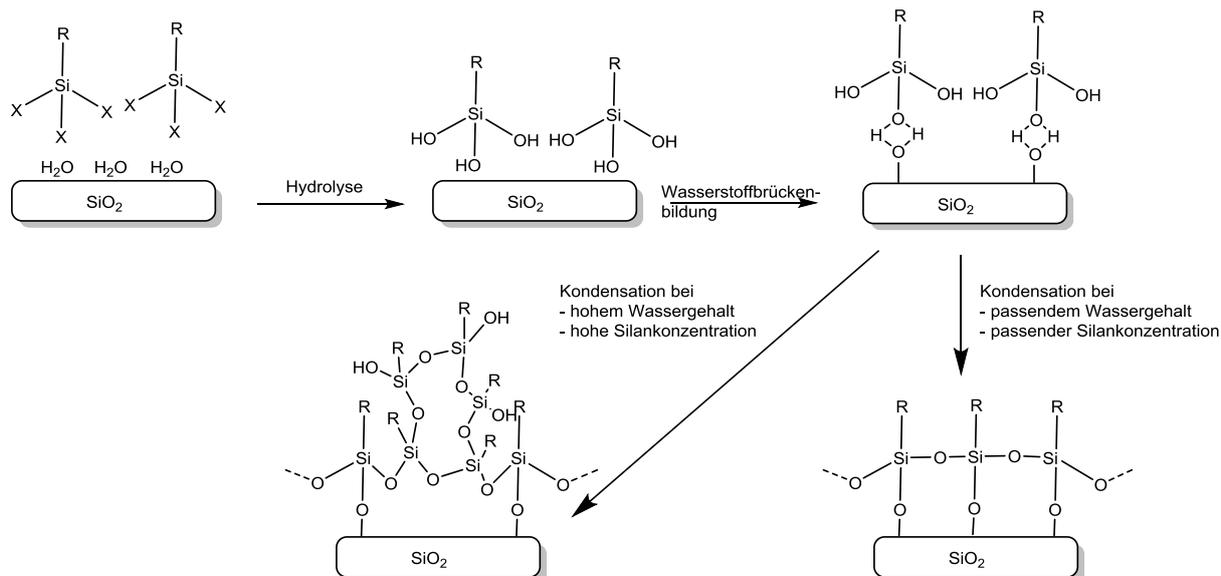


Abbildung 9: Mechanismus der Reaktion von Organosilanen mit einer Siliciumdioxidoberfläche.⁹³

Die Anbindung der Organosilane an die Siliciumdioxidoberfläche erfolgt über einen dreistufigen Mechanismus (Abbildung 9). Zunächst werden die Organosilane durch an der Oberfläche adsorbierte Wassermoleküle hydrolysiert. Anschließend binden die dadurch gebildeten Organohydroxysilane über Wasserstoffbrückenbindungen an die Oberfläche. Anschließend findet die Kondensation zu kovalenten Si-O-Si-Bindungen – entweder intermolekular oder mit der Oberfläche – statt.^{93, 114, 115} Die Geschwindigkeiten dieser Reaktionen hängen von vielen Parametern – wie den verwendeten Silanen, dem pH-Wert, der Temperatur, der Art des Lösemittels, dem Wassergehalt oder der Verwendung von Katalysatoren – ab.^{116, 117} Generell gilt jedoch, dass die Hydrolysegeschwindigkeit der Chlorsilane am höchsten und die der Ethoxysilane am geringsten ist und ein Minimum im neutralen Milieu besitzt. Im Sauren ist die Hydrolyse schneller als die Kondensation, im Basischen verhält es sich entgegengesetzt.¹¹⁷ Eine Reaktion der Alkoxysilane mit der Partikeloberfläche unter nicht wässrigen Bedingungen ist ebenfalls möglich. Dabei reagieren die Kupplungsreagenzien direkt mit den Silanolgruppen an der Oberfläche unter Abspaltung der entsprechenden Alkohole.¹¹⁸

Synthetisch sind Alkoxy- und Chlorsilane durch die Hydrosilylierung von Alkenen zugänglich. Dabei wird ein Silan mit einer Si-H-Gruppe in Gegenwart eines Katalysators an eine Doppelbindung addiert. Bei der Entdeckung der Hydrosilylierungsreaktion wurde Diacetylperoxid als Katalysator eingesetzt,¹¹⁹ seither werden jedoch hauptsächlich Übergangsmetalle wie Platin verwendet.¹²⁰ Chalk und Harrod postulierten zum ersten Mal

einen Mechanismus für die Übergangsmetallkatalysierte Hydrosilylierung (Abbildung 10).¹²¹ Dieser enthält eine konventionelle oxidative Additions- und reduktive Eliminierungssequenz. Dabei wird zunächst die Si-H-Gruppe des Silans oxidativ an das Übergangsmetall addiert. Anschließend wird das Alken in die Metall-Wasserstoff-Bindung inseriert. Zuletzt wird das Alkylsilan reduktiv eliminiert. Da die reduktive Eliminierung von Alkylsilanen ausgehend von einer Metall-Alkyl-Silyl-Spezies jedoch eher ungewöhnlich ist, wurde der Mechanismus dahingehend modifiziert, dass das Alken in die Metall-Silyl-Bindung inseriert worauf eine reduktive C-H-Eliminierung folgt (Abbildung 10).^{120, 122}

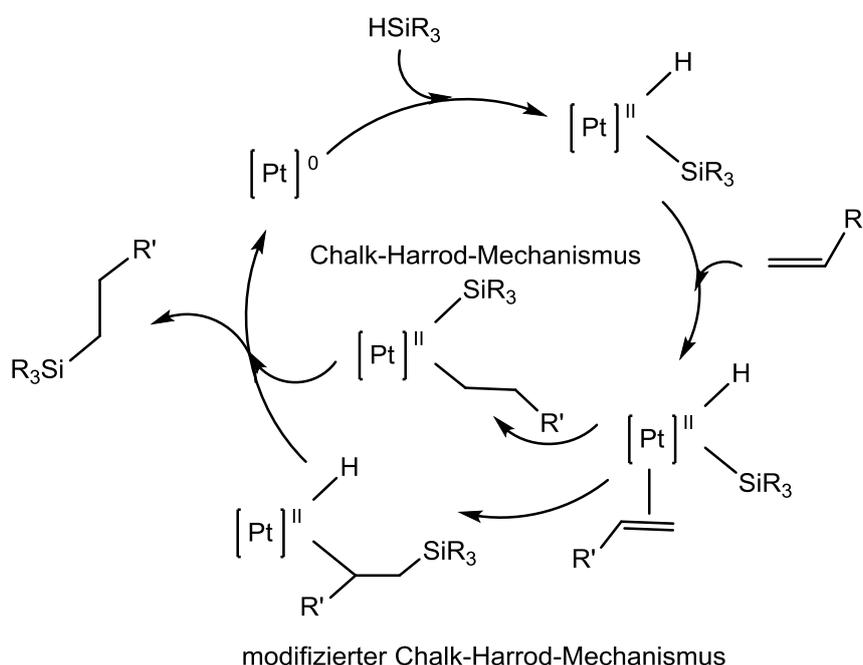


Abbildung 10: Reaktionsmechanismus der Hydrosilylierung.¹²⁰

Die Struktur der zur Oberflächenfunktionalisierung verwendeten Organosilane ist ähnlich wie die der Organophosphonate. So kann eine Modifizierung mit Alkylsilanen (Abbildung 11a) die Hydrophobizität der Partikel erhöhen und ihre Tendenz zur Agglomeration reduzieren.^{4, 123} Hydrophile, biokompatible Kupplungsreagenzien wie 2-Methoxy-(polyethylenoxy)-propyltrimethoxysilan (Abbildung 11b) können die Dispergierbarkeit der Partikel steigern und gleichzeitig den Einsatz im lebenden Organismus erlauben.¹²⁴ Polymerisierbare Endgruppen wie beispielsweise Epoxidgruppen (Abbildung 11c) ermöglichen eine kovalente Bindung zwischen Partikeln und umgebender Polymermatrix.¹²⁵ Dies kann auch durch Endgruppen, die als Initiator wirken, wie beispielsweise 10-Dimethylethoxysilyl-undec-1-yl-2-bromopropanoat (Abbildung 11d) erreicht werden.¹²⁶ Die Verwendung von Maleimidgruppen (Abbildung 11e) im Kupplungsreagenz ermöglicht die Reaktion mit

Furangruppen und bietet somit einen Zugang zu selbstheilenden Materialien.¹²⁷ Die Oberflächenfunktionalisierung mit Aminosilanen, beispielsweise 3-Aminopropyltriethoxysilan (APTES, Abbildung 11f), wird verwendet, um weitere funktionelle Gruppen an die Partikeloberfläche zu binden.¹²⁸

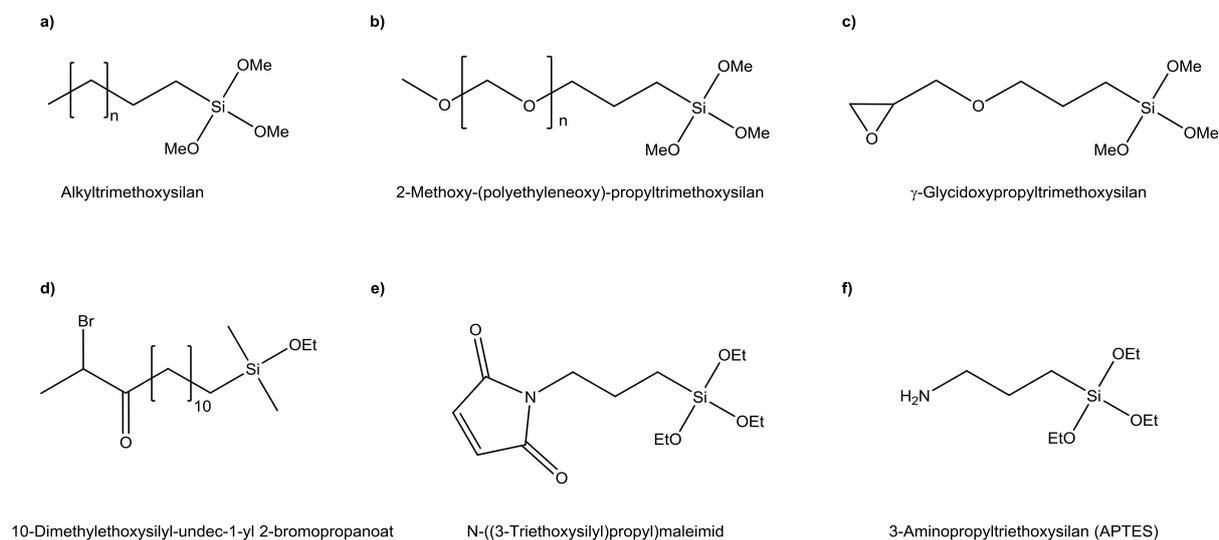


Abbildung 11: Beispiele für Organosilane, die zur Funktionalisierung von Siliciumdioxidnanopartikeln verwendet werden.

1.4.4 Atom-Transfer-Radikal-Polymerisation (ATRP)

Häufig führt die Oberflächenfunktionalisierung von Partikeln mit längererkettigen – insbesondere mit polymeren – Kupplungsreagenzien aufgrund ihres sterischen Anspruchs zu einer niedrigen Oberflächenbelegung.¹²⁹ Eine dichtere Anordnung der Polymerketten kann durch einen *Grafting-from*-Ansatz erreicht werden. Dabei werden die Partikel mit einem Initiator funktionalisiert, von dem ausgehend anschließend polymerisiert wird. Zur *Grafting-from*-Polymerisation von ungesättigten Monomeren, wie beispielsweise Methylmethacrylat, bietet sich die oberflächeninitiierte Atom-Transfer-Radikal-Polymerisation an. Diese wurde von Matyjaszewski¹³⁰ und Sawamoto¹³¹ zeitgleich im Jahre 1995 entwickelt. Bei der ATRP handelt es sich um eine lebende Polymerisation, wodurch sehr enge Molmassenverteilungen erreicht werden können. Die „schlafenden Kettenenden“ tragen ein Halogenatom (P_n-X), welches durch Zugabe eines Metallkatalysators (M^n) und eines Liganden (L) entfernt werden kann, wodurch ein Radikal und somit ein aktiviertes Kettenende erzeugt und der Katalysator oxidiert wird. Das Kettenwachstum geschieht, wenn das aktivierte Kettenende mit einem

Monomer reagiert (Abbildung 12). Der ATRP-Initiator ist typischerweise ein α -Halogenester und wird durch Zugabe einfach zu oxidierender Metallsalze wie Cu(I) oder Fe(II) aktiviert.

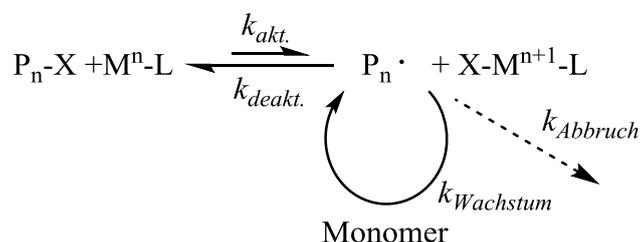


Abbildung 12: Mechanismus der ATRP.

Die ATRP bietet sich zur Polymerisation ausgehend von der Partikeloberfläche an, da die Initiator-moleküle als Kupplungsreagenzien an die Oberfläche gebracht werden können. Im Gegensatz zu vielen anderen lebenden Polymerisationen toleriert sie viele funktionelle Gruppen und ist relativ unempfindlich gegen Verunreinigungen. Da es sich um eine lebende Polymerisation handelt, ist die Rekombination zweier aktiver Kettenenden und damit auch die Vernetzung mehrerer Partikel nahezu ausgeschlossen. Deshalb wird sie häufig zur *Grafting-from*-Polymerisation verwendet, insbesondere ausgehend von Silicananopartikeln,¹³²⁻¹³⁴ immer mehr aber auch ausgehend von Titandioxidnanopartikeln.^{110, 135}

1.5 Janusnanopartikel

Herkömmliche chemische Reaktionen mit der Oberfläche von Nanopartikeln führen typischerweise zu einer isotropen Funktionalisierung.¹³⁶ In den letzten Jahren hat die Darstellung und Verwendung von asymmetrischen Partikeln mit inhomogener chemischer Zusammensetzung immer mehr an Interesse gewonnen. Solche synthetischen asymmetrischen Systeme, die auf den gegenüberliegenden Hemisphären verschiedene Eigenschaften – wie beispielsweise chemische Zusammensetzung, Ladung, Polarität, optische oder magnetische Eigenschaften - in sich vereinen, wurden zum ersten Mal von de Gennes in seiner Nobelpreisrede als „Januspartikel“ bezeichnet.¹³⁷ Ihr Namenspatron ist der römische Gott Janus, der Gott der Türen und Tore, der üblicherweise mit zwei Gesichtern dargestellt wird, die in entgegengesetzte Richtungen blicken. Grundsätzlich lassen sich Janusnanopartikel in drei Klassen einteilen: anorganisch-anorganische, organisch-organische und hybridische Janusnanopartikel. Diese können zum einen Partikel sein, die aus zwei Bereichen

unterschiedlicher Materialien bestehen und zum anderen Partikel mit anisotroper Oberflächenmodifizierung.

1.5.1 Klassen von Januspartikeln

1.5.1.1 Anorganisch-anorganische Januspartikel

Die Kombination von anorganischen Oxiden mit Metallnanopartikeln resultiert in Metalloxid-Metall-Hybridmaterialien, die besonders für die Katalyse oder bildgebende Verfahren interessant sind. Dabei ist besonders die Bildung von Janusstrukturen in den Fokus der Forschung gerückt, da so beide Materialien mit der Umgebung in Kontakt stehen. Anorganisch-anorganische Januspartikel existieren in den unterschiedlichsten Formen (Abbildung 13). Sie können beispielsweise hantel-, schneemann-, halbhimbeer- und eichelförmige Strukturen annehmen.^{136, 138} Auch die toposelektive Oberflächenmodifikation einer Hemisphäre eines sphärischen anorganischen Partikels mit einem weiteren anorganischen Material wurde beschrieben.¹³⁹

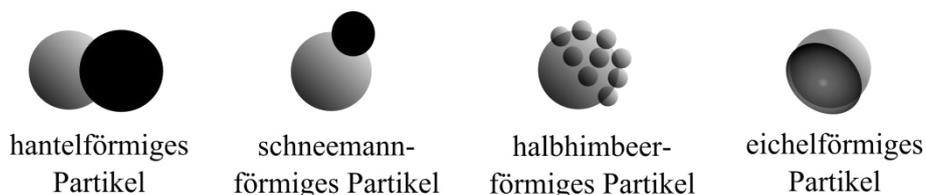


Abbildung 13: Formen von Januspartikeln aus unterschiedlichen anorganischen Materialien.

Als hantelförmige Partikel wurden beispielsweise anisotrop auf Goldnanopartikel aufgewachsene Titandioxidpartikel beschrieben.¹⁴⁰ Janus- Fe_2O_3 -Ag-Nanopartikel erlauben die Kombination eines plasmonaktiven Materials mit einem magnetischen, was sowohl die Detektierbarkeit mittels Plasmonenspektroskopie als auch die magnetische Manipulation in Suspension sowie die Magnetresonanztherapie ermöglicht.¹⁴¹ Nahe verwandt dazu sind die Janus- Fe_3O_4 -Au-Nanopartikel, die ähnliche Eigenschaften aufweisen.¹⁴²

Baraban *et al.* beschreiben sphärische Silicapartikel, die zur Hälfte mit einem magnetischen Metall beschichtet sind. Durch diese anisotrope Verteilung des Magnetismus können die Partikel durch externe Stimuli manipuliert werden.¹⁴³ Aminmodifizierte Silicananopartikel wurden an die Gas-Wasser-Phasengrenzfläche gebracht, so dass sie zur Hälfte in eine Lösung mit Goldclustern tauchten. Auf diese Weise konnten halbhimbeerartige Janusnanopartikel erhalten werden.¹⁴⁴

1.5.1.2 Organisch-organische Januspartikel

Organisch-organische Janusnanopartikel bestehen in der Regel aus einer Kombination zweier Polymere. Sie können eine sphärische, scheiben- oder zylinderförmige Struktur besitzen.¹⁴⁵ Ihre beiden Hemisphären können sich beispielsweise in der Farbe, Hydrophilie oder Ladung unterscheiden. Nisisako *et al.* beschreiben die Synthese von schwarz-weißen Januspartikeln, die aus mit Titandioxid bzw. Ruß eingefärbtem Isobornylacrylat bestehen.¹³⁸ Von Erhard *et al.* wurden polymere Januspartikel beschrieben, deren eine Hemisphäre aus PMMA, die andere aus Polystyrol besteht. Durch Hydrolyse der Estergruppen des PMMA können negativ geladene Carboxylatgruppen erhalten werden, wodurch sich die beiden Hemisphären der Partikel sowohl in ihrer Hydrophilie als auch ihrer Ladung unterscheiden.¹⁴⁶

1.5.1.3 Anorganisch-organische Januspartikel

Die weitaus größte Klasse der Januspartikel ist die der anorganisch-organischen Hybridmaterialien. Auch hier können unterschiedliche Strukturen auftreten. Neben anorganisch-organischen Heterodimeren ist auch die anisotrope Einbettung anorganischer Partikel in Polymerpartikel oder die anisotrope Oberflächenmodifizierung von anorganischen Partikeln mit organischen Kupplungsreagenzien möglich (Abbildung 14).

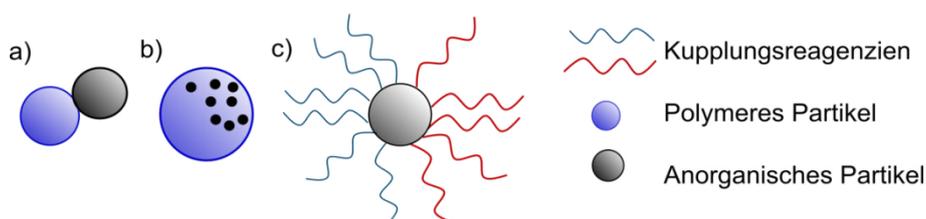


Abbildung 14: Schematische Darstellung der anorganisch-organischen Januspartikel. a) Heterodimere aus Polymeren und anorganischen Partikeln, b) Anisotrop in ein Polymerpartikel eingebettete anorganische Partikel, c) anisotrop mit organischen Kupplungsreagenzien modifizierte anorganische Partikel.

Heterodimere aus anorganischen Partikeln und Polymeren sind eine Variante der schneemann- oder hantelförmigen anorganischen Janusnanopartikel im Bereich der Hybridmaterialien. Häufig bestehen sie aus einem Silicapartikel und Polystyrolpartikel.¹⁴⁷⁻¹⁴⁹ Aber auch Heterodimere aus Magnetitpartikeln oder silicabeschichteten Magnetitpartikeln und Polystyrol wurden beschrieben.^{150, 151} Aufgrund der Kombination aus einem hydrophoben

Polymer und einem meist hydrophilen Partikel sind solche Systeme für gewöhnlich amphiphil.

Die anisotrope Einbettung von anorganischen Nanopartikeln in ein Polymerpartikel erlaubt die externe Stimulierung dieses Teilchens. So ist insbesondere die Einbringung von Magnetitpartikeln in eine Polymermatrix wie zum Beispiel Polystyrol-b-allylalkohol¹⁵² oder Polystyrol-co-acrylsäure^{153, 154} interessant, um diese von außen ansteuern zu können.

Im Falle der anisotrop modifizierten Partikel können sich die verwendeten Kupplungsreagenzien in ihrer Polarität,¹⁵⁵⁻¹⁵⁹ ihrer Ladung,¹⁶⁰ verschiedenen Wirkstoffen¹⁶¹ und funktionellen Gruppen^{157, 162} unterscheiden. Auch die Verwendung von auf externe Stimuli reagierenden Materialien ist möglich, wie zum Beispiel Poly(*N*-isopropylacrylamid) (PNiPAM), ein Polymer, das seine Hydrophilie in Abhängigkeit der Temperatur ändert^{128, 163-165} oder Poly-2-dimethylaminoethylmethacrylat, ein pH- und temperatursensitives Polymer.¹²⁸

1.5.2 Anwendungen von Januspartikeln und Janusnanopartikeln

Die Anwendungsgebiete für Januspartikel und Janusnanopartikel sind so vielfältig wie die unterschiedlichen Materialien und Formen, die bei ihrem Aufbau zum Einsatz kommen. Anorganische Januspartikel kombinieren Stoffe, die besonders für die Katalyse und für bildgebende Verfahren interessant sind. Dadurch, dass beide Materialien mit der Umgebung in Kontakt stehen, ergeben sich interessante Kombinationsmöglichkeiten.

Anisotrop mit Gold beschichtete Partikel zeigen ein interessantes optisches Verhalten und sind damit potentielle Kandidaten für Sensoren.¹⁶⁶

Schwarz-weiße polymere Partikel sowie einfärbbare Partikel mit unterschiedlicher Ladung oder magnetischen Eigenschaften können einen Zugang zu neuen elektronischen Tinten für Ebook-Reader oder elektronische Displays öffnen.^{138, 154} Amphiphile Partikel mit einem Durchmesser von etwa 1 µm können zur Herstellung wasserabstoßender Fasern und Textilien verwendet werden. Die Partikel binden mit der hydrophilen Hemisphäre an die Fasern und sorgen somit für eine hydrophobe Oberfläche.¹⁵⁶ Sowohl anisotrope Mikro- als auch Nanopartikel können möglicherweise in der Medizin eingesetzt werden. So wurden verschiedene Partikel bereits in bildgebenden Verfahren getestet und ein Einsatz als Wirkstoffträger ist ebenfalls angedacht.^{141, 161} Die Einbringung von magnetischen Substanzen

auf einer Hemisphäre erlaubt die externe Stimulierung und Steuerung der Partikel.^{153, 167} Andere Gruppen beschreiben die Synthese von selbstangetriebenen Nanomotoren, die aus Partikeln mit einer katalytisch aktiven Hemisphäre bestehen, an der Wasserstoffperoxid zu Wasserstoff reduziert wird. Durch die entstehenden H₂-Bläschen werden die Partikel angetrieben und bewegen sich damit schneller fort als durch bloße Diffusion.¹⁶⁸⁻¹⁷⁰ So ist es möglich, größere Volumen zu screenen und Wirkstoffe über größere Strecken zu transportieren.

Anisotrope und insbesondere amphiphile Partikel tendieren zur Selbstanordnung und zeigen interessante Überstrukturen. So ordnen sich amphiphile Polymethylacrylsäure-Polystyrol-Partikel in zwei hierarchischen Ebenen an: Einzelne Januspartikel bilden definierte Cluster, welche wiederum zu so genannten „Riesenmizellen“ aggregieren. Die Struktur solcher Supermizellen ist noch unbekannt, es wird aber angenommen, dass sie ähnlich zu lamellaren Vesikeln aufgebaut sind.¹⁴⁶ Auch dipolare Partikel, die völlig wasserlöslich sind, bilden aufgrund ihrer zwitterionischen Struktur definierte Cluster aus.¹⁷¹ Damit sind Janusnanopartikel in der Zukunft mögliche Bausteine für komplexe hierarchische Strukturen und neue Materialien mit einzigartigen Eigenschaften.¹⁴⁵ Amphiphile Januspartikel kombinieren den sogenannten „Pickering-Effekt“, also die Fähigkeit, eine mechanische Barriere um Flüssigkeitströpfchen zu bilden, mit den Eigenschaften klassischer Tenside. Es lässt sich also vermuten, dass sie eine sehr leistungsfähige Klasse von Emulgatoren darstellen.^{172, 173}

1.5.3 Synthese von Januspartikeln

Die Methoden zur Herstellung von Janusnanopartikeln sind vielfältig. Welche zum Einsatz kommt, hängt häufig von der gewünschten Struktur und Zusammensetzung ab.

Die Bildung rein anorganischer zweiphasiger Systeme in einer Hantel-, Schneemann- oder Eichelform kann durch epitaktisches Aufwachsen eines Partikels auf der Oberfläche eines anderen erreicht werden.^{142, 174} Die Bildung von Januspartikeln wird dabei durch intrinsische Inkompatibilitäten der Kristallgitter der beiden Materialien gefördert. Normalerweise wirkt dabei das erste Partikel als Kristallkeim, durch die Unverträglichkeit der beiden Gitter kommt es jedoch nicht zur Ausbildung von Kern-Schale-Teilchen sondern zu Heterodimeren.¹⁷⁵

Auch das anisotrope Aufwachsen eines zweiten Partikels auf ein vorhandenes Partikel an der Phasengrenzfläche von Pickering-Emulsionen wurde beschrieben.¹⁷⁶

Rein organische Januspartikel können durch die Selbstanordnung von Triblockcopolymeren gebildet werden.^{146, 177-179} Der Kern solcher Partikel kann entweder durch elektrostatische Wechselwirkung entgegengesetzt geladener Polymerblöcke gebildet werden,¹⁸⁰ oder durch die Vernetzung mittels Butadiengruppen.¹⁷⁹ Durch die Methode der Selbstanordnung konnten zum ersten Mal Januspartikel, deren Größe tatsächlich im Nanometerbereich liegt, im Grammmaßstab synthetisiert werden.¹⁴⁵

Mittels mikrofluiden Methoden ist die Synthese von Januspartikeln sogar in einem kontinuierlichen Verfahren möglich. Über zwei Kanülen werden die jeweiligen Polymere in einen Trägerstrom eines für sie schlechten Lösemittels gegeben, wo sich durch Aushärten die gewünschten Januspartikel bilden. Diese Aushärtung kann durch Photopolymerisation oder photolithographische Polymerisation geschehen.^{138, 181-183} Nachteil dieser Methoden ist die Tatsache, dass die erhaltenen Partikel relativ groß sind, da ihre minimale Größe aufgrund des Durchmessers der verwendeten Kanülen limitiert ist.¹⁴⁵ Eine weitere Möglichkeit, polymere Janusnanopartikel zu erhalten, ist das Elektrosplennen. Dabei werden über eine zweigeteilte Kanüle zwei Polymerlösungen zu zweiphasigen Tröpfchen vereint, die über eine Hochspannung zu einem Substrat hin beschleunigt werden.¹⁸⁴

Eine weitere Methode, zwei Polymere zu Januspartikeln zu vereinen ist die selbstangeordnete Ausfällung, die sogar die gezielte Einbringung von metallischen Nanopartikeln in eine Hemisphäre erlaubt. Dabei werden beide Polymere in einem guten Lösemittel gelöst und anschließend wird ein schlechtes Lösemittel zugegeben. Danach wird das bessere Lösemittel langsam verdampft und die Polymere fallen in Form von sphärischen Partikeln aus. Um die Grenzflächenenergie zwischen beiden Polymeren zu minimieren, entstehen Januspartikel.¹⁵⁴

Die intuitivste Methode zur Darstellung von Janus-Partikeln ist die seitenspezifische Oberflächenmodifikation von sphärischen Partikeln. Die größte Herausforderung ist dabei die Funktionalisierung einer Hemisphäre, ohne die andere zu verändern. Die wichtigsten Strategien dazu sind das temporäre Maskieren einer Hemisphäre, während die andere modifiziert wird, die Verwendung gerichteter Flüsse und Felder, das Mikrokontaktdrucken und die Oberflächenfunktionalisierung an Phasengrenzflächen (Abbildung 15).¹³⁶

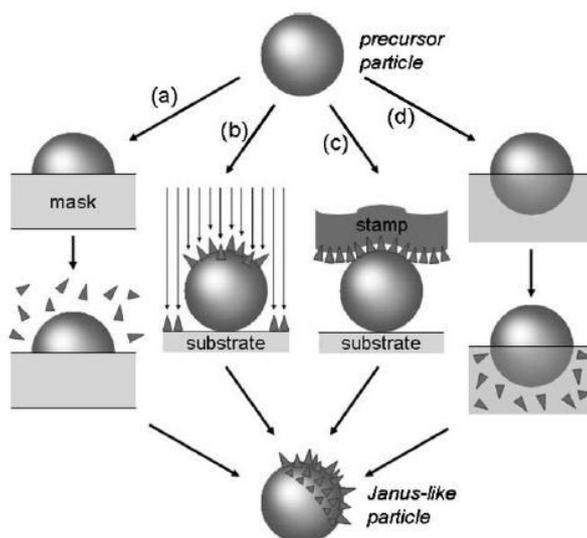


Abbildung 15: Schematische Darstellung der wichtigsten Strategien zur anisotropen Oberflächenfunktionalisierung, entnommen aus ¹³⁶.

Die Verwendung von Maskierungstechniken ist der älteste Weg, Januspartikel zu synthetisieren. Bereits 1988 wurde die amphiphile Oberflächenmodifizierung von Glaskugeln mit einem Durchmesser von 40-50 μm und deren Verhalten an der Grenzfläche zwischen Öl- und Wasserphase beschrieben.¹⁸⁵ Auch die toposelektive Beschichtung von Partikeln mit Metallen (Ti, Au, Ag oder Cu) und Metalloxiden (Al_2O_3 oder TiO_2) ist mit dieser Methode möglich.¹⁸⁶ Die Verwendung von Maskierungstechniken zur Synthese von Januspartikeln ist in der Regel auf Partikel, die größer als etwa 100 nm sind, beschränkt, da die Kontrolle der Dicke der Maskierungssubstanz unterhalb einer gewissen Grenze sehr schwierig wird. Außerdem ist durch die Aufbringung der Partikel auf ein flaches Substrat die Menge der zu modifizierenden Partikel begrenzt und diese Methode nur für kleine Reaktionsmaßstäbe geeignet.

Die zweite Möglichkeit zur toposelektiven Oberflächenfunktionalisierung von Partikeln ist die Verwendung von gerichteten Flüssen und Feldern. Dabei wird eine Hemisphäre des Partikels durch einen gerichteten Strom des Funktionalisierungsreagenz modifiziert, während die zweite durch das Partikel selbst geschützt ist. Damit können aufwändige Maskierungs- und Demaskierungsschritte gespart werden.¹³⁶ Eine einfache Möglichkeit zur Synthese von Januspartikeln ist das Bedampfen von Partikeln mit Metallen, wie zum Beispiel Gold.^{169, 187} Die Metallabscheidung kann bei Partikeln unterschiedlichster Natur und Größen verwendet werden. Allerdings wurde gezeigt, dass bei Partikelgrößen unterhalb von 100 nm eine

sorgfältige Kontrolle der Filmdicke nötig ist, um ein „Verkleben“ der Partikel zu verhindern.¹⁸⁸

Die dritte Möglichkeit zur anisotropen Oberflächenfunktionalisierung von Partikeln ist das Mikrokontaktdrucken. Dabei wird nur die Fläche des Partikels, die in Kontakt mit dem Elastomerstempel kommt, modifiziert. Erste Experimente wurden zur Preparation von dipolaren Januspartikeln durchgeführt, wobei wasserunlösliche kationische Tenside auf eine Monolage aus negativ geladenen Polystyrolpartikeln gestempelt wurden.¹⁸⁹ Mit dieser Technik können aber nicht nur oberflächenfunktionalisierte Januspartikel hergestellt werden, sondern auch die Synthese von „halb-himbeerartigen“¹⁸⁹ und schneemannartigen¹⁹⁰ Januspartikeln ist möglich, wenn kleinere Partikel aufgestempelt werden.

Die vierte Möglichkeit zur anisotropen Oberflächenmodifizierung ist die Anordnung der Partikel an der Grenzfläche zwischen zwei Medien. Die reaktiven Kupplungsreagenzien sind im ersten Medium gelöst, wohingegen das zweite inert ist. Häufig wird dabei die Phasengrenze Luft/Flüssigkeit oder Flüssigkeit/Feststoff verwendet. Mit beiden Möglichkeiten wurden beispielsweise negativ geladene Polymerpartikel mit kleineren, positiv geladenen Latexpartikeln modifiziert, wodurch dipolare Januspartikel erhalten wurden.¹⁹¹ Silicapartikel mit einem Durchmesser von unter 100 nm wurden erfolgreich asymmetrisch mit Goldclustern beladen, indem sie zunächst mit Aminen funktionalisiert und dann an der Phasengrenze zwischen Luft und einer mit Goldclustern gesättigten Lösung angeordnet wurden.¹⁸⁸

Alle diese Verfahren zur anisotropen Oberflächenfunktionalisierung liefern zwar zuverlässig Januspartikel, sie vereinen allerdings einige Nachteile in sich. Hauptsächlich konzentrieren sich die beschriebenen Methoden auf Partikelgrößen im Mikrometerbereich. Nur wenige Ausnahmen beschreiben die Modifizierung von Partikeln, die kleiner als 100 nm sind. Darüber hinaus sind die Verfahren häufig relativ komplex und erlauben nur geringe Ansatzgrößen, da sie alle die Anordnung der Partikel in Monolagen erfordern. Dadurch werden bereits sehr große Oberflächen beziehungsweise Grenzflächen benötigt, um insbesondere bei Nanopartikeln einige wenige Milligramm Januspartikel zu erhalten. Abhilfe kann die Lokalisierung der Partikel an der Phasengrenzfläche zweier nicht mischbarer Flüssigkeiten schaffen.^{159, 192} Insbesondere durch die Bildung von Emulsionen kann die Phasengrenzfläche maximiert werden. Solche durch Partikel stabilisierte Emulsionen heißen Pickering-Emulsionen.

1.5.4 Anisotrope Oberflächenmodifizierung in Pickering-Emulsionen

Pickering entdeckte bereits 1907 die Fähigkeit von Nanopartikeln, Emulsionen zu stabilisieren.¹⁹³ Bei Zugabe von festen Partikeln zu einer Emulsion zweier nicht mischbarer Flüssigkeiten sammeln sich die Partikel an der Grenzfläche an und stabilisieren die Tröpfchen gegen Koaleszenz, indem sie eine mechanisch robuste Monolage an der Phasengrenzfläche ausbilden (Abbildung 16).¹⁹⁴⁻¹⁹⁷

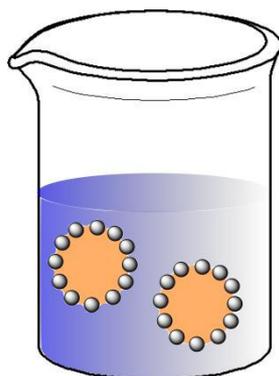


Abbildung 16: Schematische Darstellung einer Pickering-Emulsion.

Durch die große Phasengrenzfläche, die durch die Verwendung solcher sogenannter Pickering-Emulsionen entsteht, ist die Synthese großer Mengen anisotrop modifizierter Nanopartikel möglich. Für eine perfekte Dissymmetrie ist zwar theoretisch die Verwendung unendlich flacher Oberflächen oder Grenzflächen nötig, allerdings bieten gerade im Bereich von Nanopartikeln Tropfen mit Durchmessern von etwa 10 μm einen guten Kompromiss zwischen Asymmetrie und guten Ansatzgrößen.¹³⁶

Häufig werden bei der anisotropen Oberflächenfunktionalisierung von Nanopartikeln in Pickering-Emulsion Öl-in-Wasser-Emulsionen verwendet, bei denen als Ölphase ein Paraffin-Wachs verwendet wird. Durch Abkühlen der Emulsion werden feste Wachskügelchen erhalten, an deren Oberfläche die Partikel fixiert sind. Diese Methode wurde von Granick *et al.* entwickelt, die eine Suspension von Silicapartikeln in geschmolzenem Wachs mit Wasser mischten, eine Emulsion herstellten und diese abkühlten. Die freie Hemisphäre der an den Wachskügelchen fixierten Partikeln konnte anschließend modifiziert werden. Durch Auflösen des Wachses in einem organischen Lösemittel und nachfolgende Funktionalisierung der zweiten Hemisphäre konnten sowohl bipolare - das heißt kationisch auf einer und anionisch auf der anderen Hemisphäre - und tensidähnliche Partikel mit einer geladenen und einer hydrophoben Hemisphäre erhalten werden.¹⁶⁰

Die Verwendung einer festen Ölphase erlaubt das Erstarren der Partikel in einer fixierten Position und verhindert darüber hinaus eine eventuell mögliche Rotation der Partikel an der Grenzfläche, welche eine anisotrope Oberflächenmodifizierung stören würde. Aus diesem Grund wird diese Methode häufig zur Darstellung von Januspartikeln in Pickering-Emulsion verwendet. So wurden beispielsweise Silicapartikel anisotrop mit Aminoorganosilanen modifiziert, was die nachträgliche Aufbringung von Goldnanopartikeln auf einer Hemisphäre erlaubt.¹⁶² Mit Hilfe von oberflächeninitiierten Polymerisationen wurden anorganische Partikel teilweise mit Polymerfilmen beschichtet.¹⁶³

Ein Nachteil bei der Verwendung von Paraffinwachs als Ölphase bei der anisotropen Oberflächenmodifizierung in Pickering-Emulsionen ist die aufwändige Aufarbeitung der Partikel. Etliche Stufen des Separierens, Waschens und gegebenenfalls erneuten Modifizierens werden benötigt, um die finalen Januspartikel zu erhalten. Hier erlaubt die Verwendung einer flüssigen Ölphase einen einstufigen Syntheseprozess. Dieses Verfahren ist besonders geeignet zur Herstellung amphiphiler Januspartikel. Dabei wird die Rotation der Partikel an der Phasengrenzfläche durch die unterschiedlichen Polaritäten der beiden Hemisphären verhindert. Diese Verfahren sind jedoch bisher noch relativ wenig erforscht. In einer ersten Arbeit wurde festgestellt, dass hydrophile Titandioxidnanopartikel Emulsionen deutlich besser stabilisieren, wenn der Ölphase Dodecylphosphonsäure zugesetzt wird. Dieses Verhalten wurde darauf zurückgeführt, dass die Partikel an der Phasengrenzfläche anisotrop modifiziert werden, wodurch amphiphile Partikel entstehen, die an der Phasengrenze besser lokalisiert werden, wodurch es zu einer besseren Stabilisierung kommt.¹⁷² Dieser Ansatz wurde fortgeführt, wobei mittels spektroskopischer Methoden gezeigt wurde, dass eine kovalente Bindung der Phosphonsäure an die Partikeloberfläche stattgefunden hat.¹⁵⁷ Andala *et al.* schließlich führten eine amphiphile Oberflächenmodifizierung von Goldnanopartikeln in Pickering-Emulsion durch und konnten die Anisotropie durch Kontaktwinkelmessungen an Monolagen von Partikeln auf hydrophilen und hydrophoben Substraten belegen.¹⁵⁸

1.5.5 Partikel als Tenside

1.5.5.1 Bildung von Vesikeln und Mizellen

Tenside sind Moleküle, die aus einem hydrophoben und einem hydrophilen Teil bestehen, also einen amphiphilen Charakter besitzen (Abbildung 17).¹⁹⁸



Abbildung 17: Schematische Darstellung eines Tensids.

Auf Grund dieser Struktur neigen Tenside in Wasser zur Aggregation der unpolaren Molekülteile, wohingegen die hydrophilen eine ausgeprägte Affinität zur Wasserphase besitzen. Dadurch kommt es zur Ausbildung von Vesikeln und Mizellen.^{198, 199} Während sich bei Mizellen der hydrophile Molekülteil zur wässrigen Phase ausrichtet, und die hydrophoben Anteile eine eigene Phase im Inneren der Mizelle bilden, sind Vesikel hohle, lamellare, sphärische Strukturen (Abbildung 18).¹⁹⁹

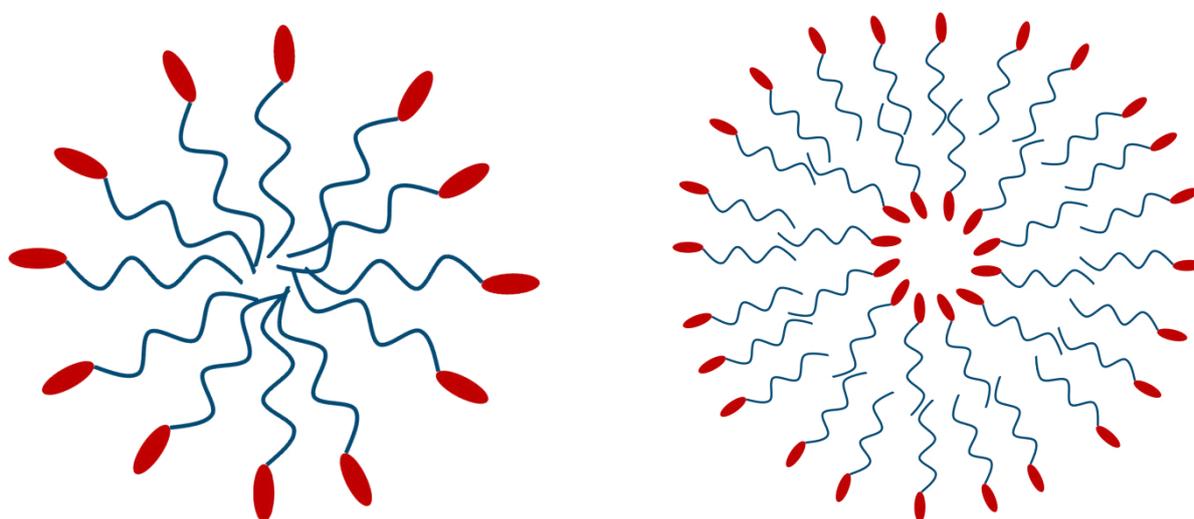


Abbildung 18: Schematische Darstellung einer Mizelle (links) und eines Vesikels (rechts).

Amphiphile Blockcopolymeren besitzen einen ähnlichen Charakter, weshalb auch sie Vesikel und Mizellen ausbilden. Die Aggregate von amphiphilen Blockcopolymeren können unterschiedlichste Formen annehmen, von Mizellen über Stäbchen und Vesikel bis hin zu größeren Strukturen. Die Größe und Gestalt dieser Strukturen können dabei über viele Faktoren, wie die Art der Polymere, ihre Konzentration in Lösung oder Temperatur und pH-Wert der Lösung gesteuert werden.¹⁹⁹ Da amphiphil funktionalisierte Janusnanopartikel einen ganz ähnlichen Aufbau besitzen wie Tenside und Blockcopolymeren, ist zu erwarten, dass sie auch ein entsprechendes Verhalten zeigen.

Eine wichtige Kenngröße zur Charakterisierung der Mizellenbildung von Tensiden und Blockcopolymeren ist die kritische Mizellenkonzentration (CMC). Die Definition der CMC von Tensiden nach IUPAC lautet: Es gibt einen relativ kleinen Bereich der Konzentration, der

eine Grenze bildet, unterhalb derer sich nahezu keine Mizellen bilden und oberhalb derer nahezu jegliches zusätzliches Tensidmolekül Mizellen bildet.²⁰⁰ **Error! Reference source not found.** gibt diese Definition der CMC grafisch wieder.

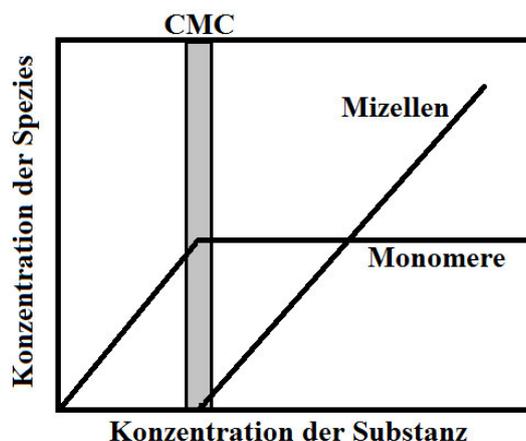


Abbildung 19: Grafische Darstellung der Definition der CMC nach IUPAC.²⁰¹

Die kritische Mizellenkonzentration von Tensiden kann mit vielen verschiedenen Methoden bestimmt werden. Diese Methoden lassen sich in zwei Klassen einteilen. Die direkten Methoden zur Bestimmung der kritischen Mizellenkonzentration beruhen auf der Änderung einer Eigenschaft der Probe mit zunehmender Tensidkonzentration. Dazu gehören etwa die dynamische Lichtstreuung, Messung der Oberflächenspannung, der elektrischen Leitfähigkeit, des osmotischen Drucks, des Brechungsindex oder der Viskosität. Die indirekten Methoden zur Bestimmung der kritischen Mizellenkonzentration beruhen auf der Änderung der Eigenschaften einer anderen Substanz, die der Tensidlösung zugesetzt wird mit zunehmender Konzentration des Tensids. Voltammetrische und spektroskopische Verfahren gehören in diese Kategorie.²⁰¹

Die kritische Mizellenkonzentration von Tensiden wird häufig mit sogenannten Pyren-Fluoreszenztests bestimmt. Dazu wird Pyren in unterschiedlich konzentrierte wässrige Lösungen des Tensids eingebracht. Das Emissionsspektrum wird bei einer Anregungswellenlänge von 320 nm gemessen. Die Intensität der Emissionsbanden ändert sich zwischen der wässrigen Lösung und einem mizellaren Medium. Insbesondere die erste (372 nm) und dritte (385 nm) Bande korrelieren dabei mit der Polarität des Lösemittels. Üblicherweise wird zur Bestimmung der CMC der Quotient I_1/I_3 gegen die Tensidkonzentration aufgetragen. Unterhalb der CMC korrespondiert der Quotient zu einer polaren Umgebung, oberhalb zu einer apolaren. Aus dem Schnittpunkt der linearen Regressionen der beiden Kurvenäste ergibt sich die CMC.²⁰²

Die CMC von geladenen Tensiden kann mittels Leitfähigkeitsmessungen von unterschiedlich konzentrierten Lösungen bestimmt werden. Bei Erhöhung der Tensidkonzentration steigt die Leitfähigkeit zunächst stark an. Oberhalb der CMC fällt der Anstieg schwächer aus, da die Zunahme der Ladungsträger formal geringer ist, weil sich einzelne Moleküle zu Mizellen zusammenfinden. Sowohl unterhalb als auch oberhalb der kritischen Mizellenkonzentration besteht ein linearer Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und Tensidkonzentration. Aus dem Schnittpunkt der beiden Regressionsgeraden ergibt sich die kritische Mizellenkonzentration.^{203, 204}

1.5.5.2 Stabilisierung von Emulsionen

Auf Grund ihrer amphiphilen Struktur besitzen Tenside und Blockcopolymere die Fähigkeit, Emulsionen aus einer polaren und einer unpolaren Flüssigkeit zu stabilisieren. Dass auch Partikel dazu in der Lage sind, stellte Pickering bereits 1907 fest. Seither haben sich Nanopartikel bereits zu einer wichtigen Klasse von Emulgatoren entwickelt.^{172, 205-208} Die Effizienz von Nanopartikeln als Stabilisatoren für Emulsionen hängt von vielen Faktoren ab, wie zum Beispiel der Form, Größe und Hydrophilie der Partikel. Außerdem spielen der pH-Wert und die Ionenstärke der Lösung sowie die Tendenz zur Koagulation und die Partikelkonzentration eine wichtige Rolle.^{172, 209-211}

Besonders wichtig für die Stabilität von Emulsionen ist die Benetzbarkeit der Partikel. Binks *et al.* stellten fest, dass stark hydrophile oder hydrophobe Partikel zur Koagulation neigen und ausfallen, während Partikel einer mittleren Hydrophilie stabil gegen Ausflockung sind.²⁰⁵ Zur Stabilisierung von Emulsionen ist es nötig, dass die Partikel einen stabilen Film an der Phasengrenzfläche bilden.²¹² Finkle *et al.* entdeckten, dass die Effizienz der Partikel als Emulsionsstabilisatoren abhängt von ihrer Benetzbarkeit sowohl mit der Wasser- als auch mit der Ölphase, da die Bildung eines stabilen Films an der Phasengrenzfläche nur möglich ist, wenn die Partikel mit beiden Lösemitteln benetzbar sind.²¹³ Der Einfluss der Benetzbarkeit der Partikel durch die Lösemittel wurde ebenfalls durch Schulman und Leja untersucht.²¹⁴ Ihr besonderes Augenmerk ruhte dabei auf dem Kontaktwinkel des Partikels zur Phasengrenzfläche. Sie erkannten, dass ein Kontaktwinkel knapp unterhalb von 90° zur Ausbildung von Öl-in-Wasser-Emulsionen führt, während ein Kontaktwinkel leicht oberhalb von 90° die Bildung von Wasser-in-Öl-Emulsionen zur Folge hat. Ein Kontaktwinkel nahe 90° ist nötig zur Ausbildung eines stabilisierenden Films an der Phasengrenzfläche. Partikel,

die lediglich von einer der beiden Phasen benetzt werden, bilden keinen stabilisierenden Film sondern sind in der jeweiligen Phase dispergiert.

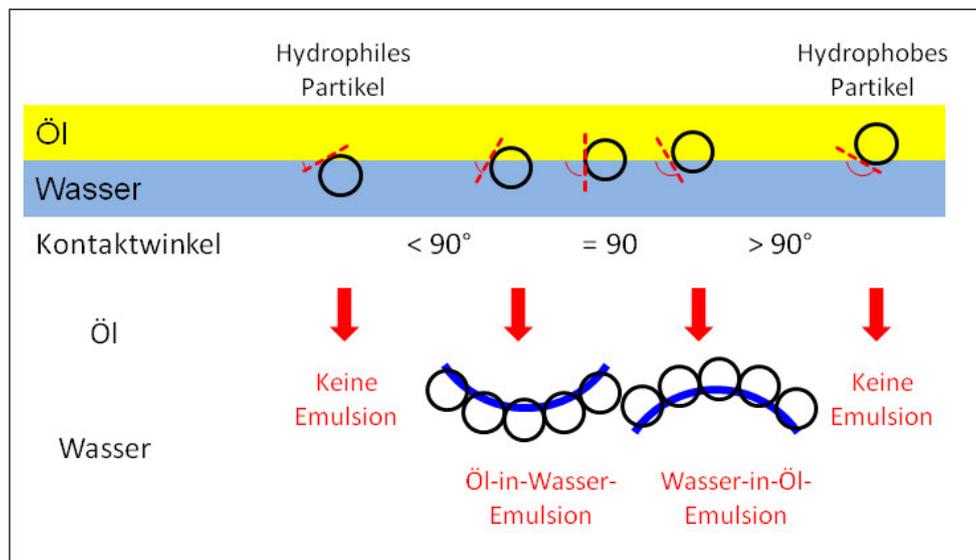


Abbildung 20: Schematische Darstellung des Zusammenhangs zwischen Kontaktwinkel und der daraus resultierenden Emulsion.

Eine bessere Benetzbarkeit der Partikel kann durch eine anisotrope Oberflächenmodifizierung mit einem hydrophilen und einem hydrophoben Kupplungsreagenz erreicht werden. Solche amphiphilen Partikel haben eine große strukturelle Ähnlichkeit mit Tensiden oder amphiphilen Blockcopolymeren und stabilisieren damit Emulsionen gut.¹⁵⁵ Mittels Berechnungen wurde vorhergesagt, dass amphiphile Partikel Emulsionen bis zu drei mal besser stabilisieren als isotrope Partikel.^{173, 215, 216}

2 Ziel der Arbeit

Ziel dieser Arbeit ist die Synthese von amphiphilen Janusnanopartikeln, deren Charakterisierung und die Ermittlung der Eigenschaften in Bezug auf die Amphiphilie und die Stabilität unter Bestrahlung. Amphiphile Janusnanopartikel sollen ausgehend von Titandioxid- und Siliciumdioxidnanopartikeln und den entsprechenden Phosphonsäuren oder Silanen in Pickering-Emulsionen hergestellt werden. Verwendet werden hydrophile und hydrophobe monomere und polymere Kupplungsreagenzien. Dazu ist zunächst die Synthese der Titandioxid- und Siliciumdioxidpartikel und der organischen Kupplungsreagenzien Octadecyl-, PDMS-, Diethylenglycol-, Polyethylenglycol- und 11-(2-Brompropanyloxy)-undecylphosphonsäure sowie 10-Dimethylethoxysilyl-undec-1-yl-2-bromopropanoat bzw. 10-Dimethylchlorsilyl-undec-1-yl-2-bromopropanoat nötig. Die Partikel werden anschließend in Suspension isotrop funktionalisiert, wobei die Reaktionsbedingungen in Hinblick auf die Funktionalisierung in Emulsion optimiert werden sollen. Die anisotrope bzw. amphiphile Oberflächenmodifizierung wird in Pickering-Emulsionen durchgeführt.

Die Anisotropie der auf diese Weise erhaltenen Janusnanopartikel soll bewiesen werden. Dies kann zum einen durch ihre Selbstanordnung auf hydrophilen und hydrophoben Oberflächen mittels Kontaktwinkelmessungen erfolgen. Zum anderen soll ein bildlicher Nachweis mittels Elektronenmikroskopie erbracht werden. Dazu ist es nötig, die jeweiligen Partikel mit langkettigen polymeren Kupplungsreagenzien zu funktionalisieren, wozu eine *Grafting-from*-Polymerisation geeignet ist.

Die amphiphilen Janusnanopartikel sollen hinsichtlich ihrer Selbstanordnung in Suspensionen und Emulsionen charakterisiert werden. Diese Eigenschaften der Partikel werden auf Analogien mit strukturell ähnlichen Tensiden und amphiphilen Blockcopolymeren, wie die Stabilisierung von Emulsionen oder die Ausbildung von Vesikeln und Mizellen untersucht.

In einem zweiten Teil der Arbeit soll die Stabilität der verwendeten Kupplungsreagenzien gegen photokatalytische Zersetzung untersucht werden. Dazu werden die modifizierten Partikel unter verschiedenen Bedingungen mit UV-Licht bestrahlt und die Kinetik des photokatalytischen Abbaus der Kupplungsreagenzien bestimmt. Getestet wird sowohl der Einfluss der Oberflächenbelegung als auch die Art des Kupplungsreagenzes – das heißt dessen Kettenlänge oder die Hydrophilie. Ebenfalls untersucht wird der Einfluss von

Feuchtigkeit und verschiedenen Lösemitteln auf den photokatalytischen Abbau der Kupplungsreagenzien. Schließlich wird die Bedeutung der Bestrahlung auf die Stabilität von Pickering-Emulsionen der amphiphil funktionalisierten Partikel geprüft.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Synthese der Nanopartikel

3.1.1 TiO₂-Nanopartikel

3.1.1.1 TiO₂-Nanopartikel mit einem Durchmesser von 6 nm

Titandioxidnanopartikel wurden über die Sol-Gel-Route ausgehend von Ti(OⁱPr)₄ in destilliertem Wasser, dessen pH-Wert mit konzentrierter Salpetersäure auf 1,5 eingestellt wurde, synthetisiert.^{157, 217} Der Partikeldurchmesser wurde mittels dynamischer Lichtstreuung (DLS) bestimmt. Dabei wurde das Peakmaximum als häufigster Partikelradius genommen und die Halbwertsbreite als Abweichung. Somit beträgt der massengewichtete Partikeldurchmesser $6,1 \pm 2,4$ nm (Abbildung 21). Die massengewichtete Partikelgrößenverteilung ist unimodal und zeigt, dass keine signifikanten Mengen an Agglomeraten vorhanden sind. Durch die Synthese bei einem niedrigen pH-Wert wird durch die elektrostatische Abstoßung der Partikel verhindert, dass diese agglomerieren.²⁹ Eine Analyse mittels TEM kommt mit Partikelgrößen von etwa 4 nm zu einem ähnlichen Ergebnis. Eine genauere Bestimmung ist aufgrund der starken Agglomeration unter den Bedingungen der Elektronenmikroskopie nicht möglich (Abbildung 22).

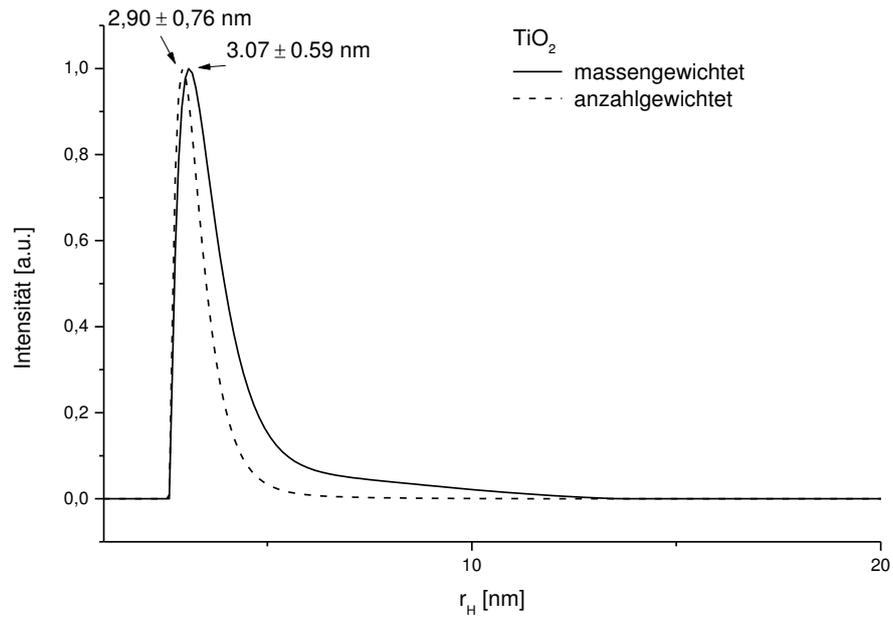


Abbildung 21: Partikelgrößenverteilung der TiO₂-Nanopartikel bestimmt mittels DLS in wässriger Suspension.

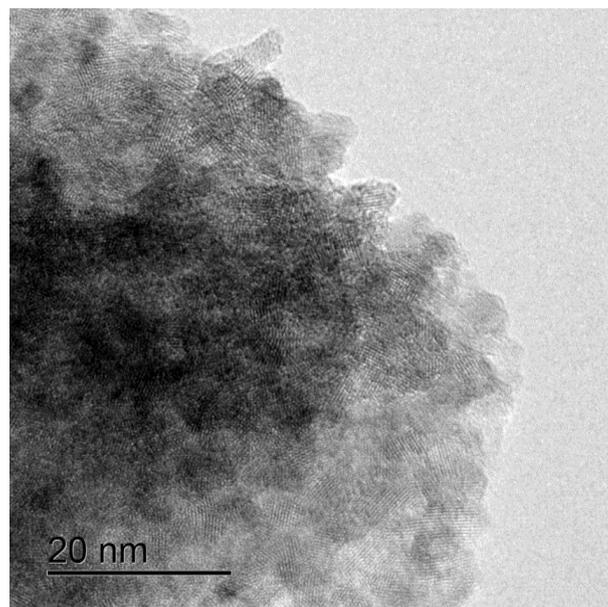


Abbildung 22: TEM-Aufnahme der TiO₂-Nanopartikel.

In der TEM-Aufnahme ist zu erkennen, dass kristalline Bereiche vorliegen. Der Netzebenenabstand beträgt $251 \pm 6,6$ pm. In der Literatur ist ein Abstand der Anatas-Netzebenen von 152 pm beschrieben.²¹⁸ Der 101-Reflex ist der stärkste Reflex im Diffraktogramm von Anatas und entspricht dem größten Netzebenenabstand. Für Titandioxidnanopartikel wurden Netzebenenabstände von etwa 160 pm beobachtet.²¹⁷

Die XRD-Analyse (Abbildung 23) ergab, dass die Hauptphase Anatas ist, was den Ergebnissen der TEM-Aufnahmen entspricht. Um den Anteil an Anatas in der Probe zu bestimmen, wurde ihr 20 Gew.% CaF_2 zugesetzt. Eine erneute Messung (Abbildung 24) und Rückrechnung auf die reine Probe ergab einen Anatas-Anteil von 61 %. Auch Schmidt und Vogelsberger beschreiben einen Anatas-Anteil von 60 % in Titandioxidnanopartikeln die mittels des Sol-Gel-Prozesses aus Titanetraisisopropoxid hergestellt wurden.²¹⁹ Die Breite der Reflexe deutet darauf hin, dass ein Teil der Probe amorph vorliegt. Darüber hinaus sind Reflexe einer zweiten Phase erkennbar, etwa bei $2\theta = 30^\circ$. Diese Phase konnte mittels Rietveld-Verfeinerung nicht bestimmt werden, vieles spricht aber dafür, dass es sich um eine hydrierte TiO_2 -Spezies handelt, die an der Partikeloberfläche vorhanden ist. Solche hydrierten Titanoxidspezies wurden bereits in der Literatur beschrieben als beispielsweise $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ und $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$.²²⁰ Die Kristallitgröße der Anatasphase, die sich aus der integralen Linienbreite mit Hilfe der Rietveldverfeinerung ergibt, beträgt $3,16 \pm 0,25$ nm und liegt in der gleichen Größenordnung wie in der Literatur beschriebene Werte von 3-4 nm²¹⁷ bzw. 3,4 nm.²²¹

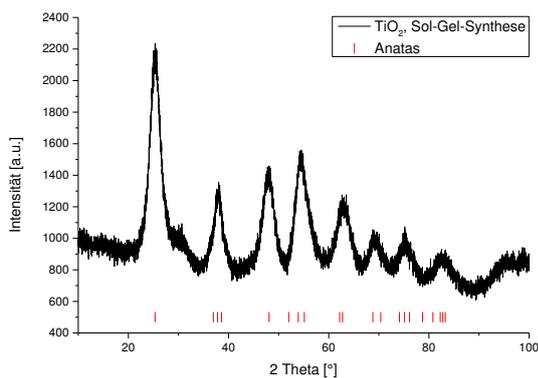


Abbildung 23: Diffraktogramm der aus der Sol-Gel-Synthese erhaltenen TiO_2 -Partikel.

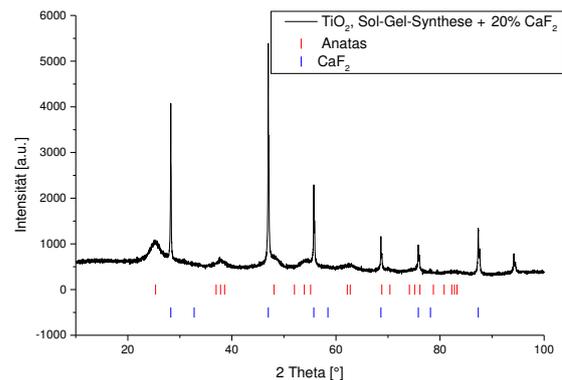


Abbildung 24: Diffraktogramm der aus der Sol-Gel-Synthese erhaltenen TiO_2 -Partikel mit 20 % CaF_2 .

Die auf diesem Weg synthetisierten Partikel wurden mittels FTIR-Spektroskopie charakterisiert (Abbildung 25). Das Spektrum zeigt zunächst eine sehr breite Bande zwischen 2500 cm^{-1} und 3500 cm^{-1} , die durch Schwingungen von OH-Gruppen an der Partikeloberfläche und durch adsorbiertes Wasser zustande kommt. Bei 1622 cm^{-1} ist eine Bande sichtbar, die sich auf an der Oberfläche adsorbiertes Wasser zurückführen lässt.²²² Die drei Banden bei 1532 cm^{-1} , 1404 cm^{-1} und 1315 cm^{-1} schließlich können durch die symmetrische und asymmetrische Streckschwingung sowie durch die Deformationsschwingung von an der Oberfläche adsorbierten Stickstoff-Sauerstoff-Spezies

aus der Synthese erklärt werden.^{223, 224} Die hohe Intensität unterhalb von etwa 1000 cm^{-1} resultiert aus den Gerüstschwingungen des TiO_2 -Partikels.²²⁵⁻²²⁸ Nach einer Temperaturbehandlung bei 800 °C ist mittels FTIR-Spektroskopie ein deutlicher Rückgang der Oberflächenhydroxylgruppen festzustellen. Die Signale des adsorbierten Wassers und der Nitratgruppen sind nicht mehr vorhanden.

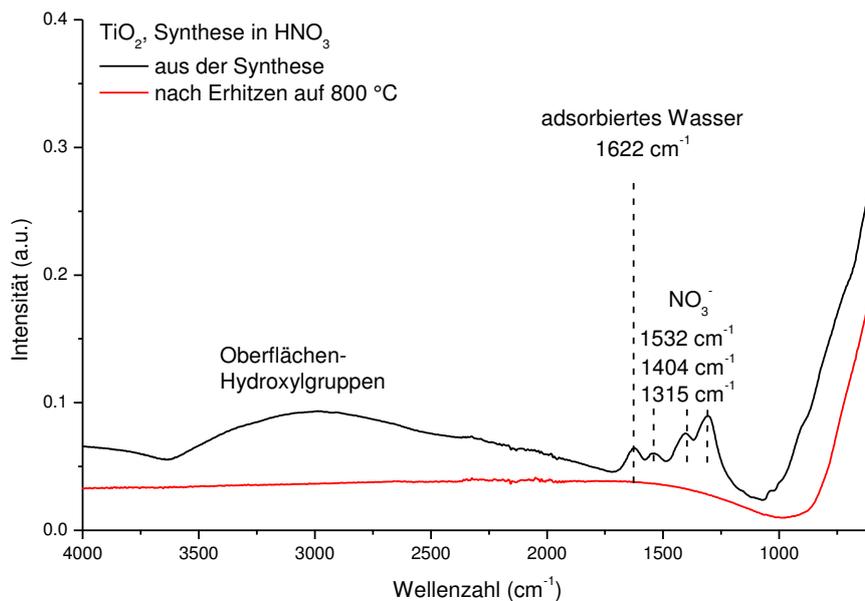


Abbildung 25: FTIR-Spektren der in salpetersaurer Lösung synthetisierten TiO_2 -Nanopartikel vor und nach Erhitzen auf 800 °C .

Die TiO_2 -Nanopartikel wurden mittels thermischen Verfahren untersucht (Abbildung 26). Die thermogravimetrische Analyse (TGA) zeigt, dass beim Heizen der Probe bis auf 800 °C ein Masseverlust von 15% auftritt. Dieser kann durch die Kondensation von OH-Gruppen an der Partikeloberfläche sowie durch an der Oberfläche adsorbierte Spezies erklärt werden. Dies sind sowohl Lösemittel aus der Synthese wie Wasser und Ethanol, als auch Salpetersäure. In früheren Studien wurde bereits ein HNO_3 -Gehalt von TiO_2 -Partikeln von etwa 30% beschrieben.²¹⁷ Die erste Stufe des Masseverlusts bis etwa 150 °C stammt dabei vor allem aus physisorbiertem Wasser, die zweite Stufe von etwa 150 °C bis 400 °C aus der Dehydroxylierung von Oberflächenhydroxylgruppen und der Abspaltung von organischen Substanzen.²⁹ Die Elementaranalyse ergab einen Kohlenstoffgehalt von $2,29\%$, einen Wasserstoffgehalt von $1,26\%$ und einen Stickstoffgehalt von $1,88\%$. Daraus lässt sich ein HNO_3 -Gehalt von $8,3\%$ und ein Ethanolgehalt von $4,4\%$ ableiten.

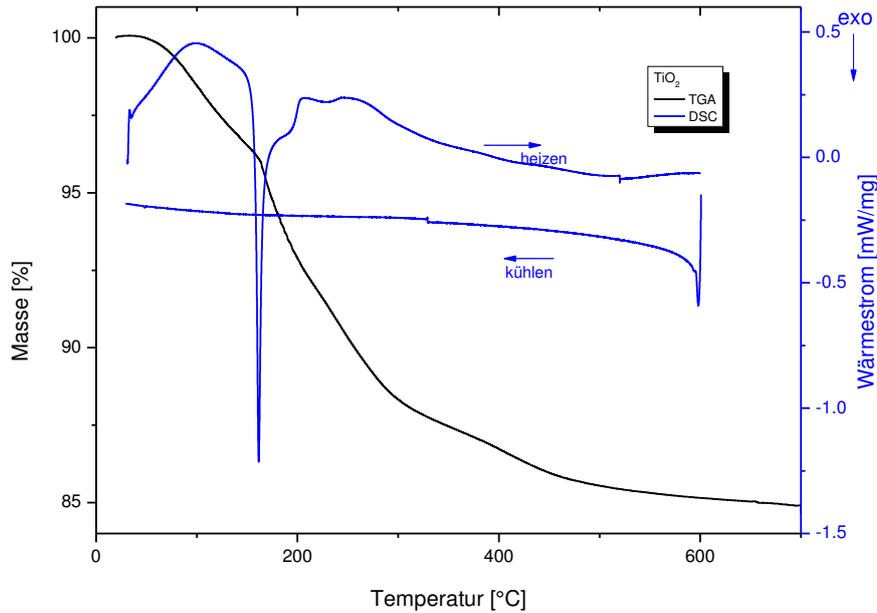


Abbildung 26: TGA- und DSC-Kurven der in salpetersaurer Lösung synthetisierten Titandioxidnanopartikel unter Stickstoffatmosphäre.

Das FTIR-Spektrum der während der TGA freiwerdenden Gase (Abbildung 27) zeigt, dass die Desorption von Wasser bei etwa 50 °C beginnt, und bis zum Ende der Messung bei 800 °C anhält. Bei 100 °C beginnt die Desorption von NO_2 , erkennbar an der Bande bei 1630 cm^{-1} . Das Maximum ist bei 170 °C erreicht. Gleichzeitig wird auch CO_2 freigesetzt, was bedeutet, dass an der Partikeloberfläche adsorbierte organische Moleküle wie Ethanol oder Propanol aus der Synthese durch adsorbiertes Nitrat oxidiert werden.

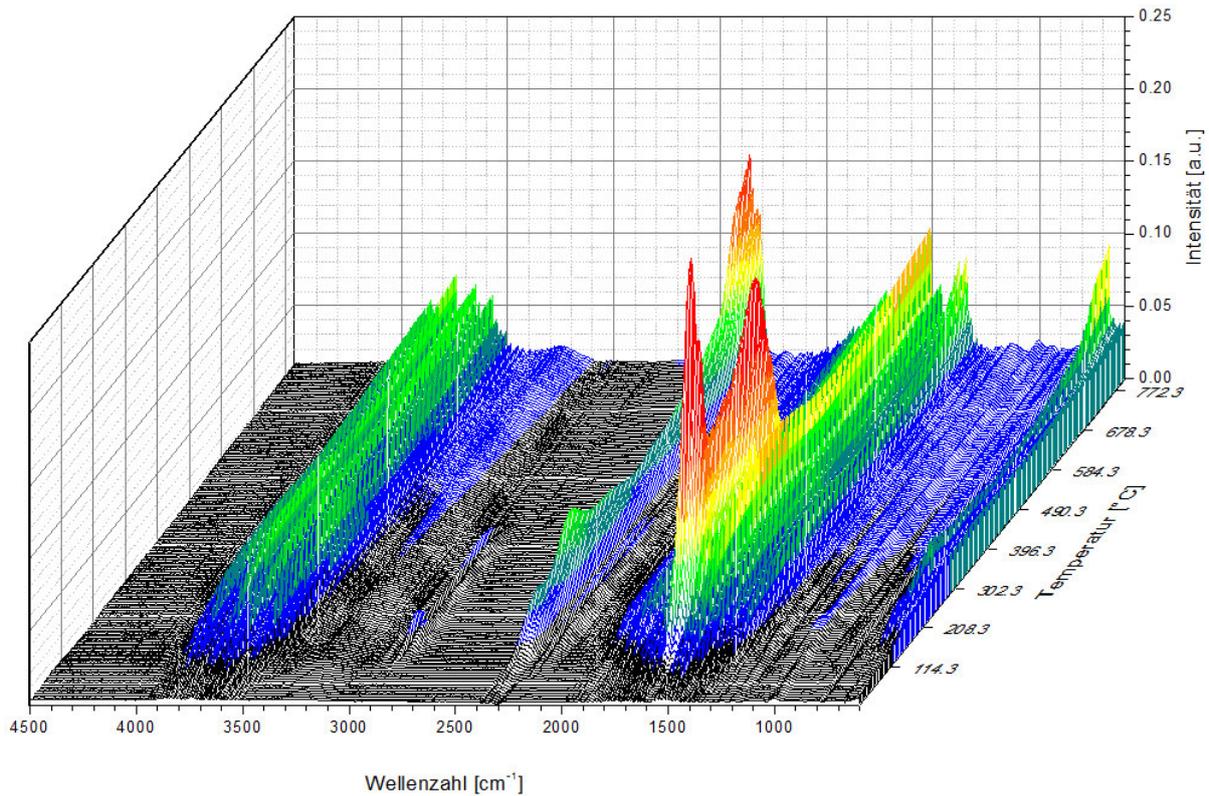


Abbildung 27: TG-FTIR-Spektrum der in salpetersaurer Lösung synthetisierten Titandioxidnanopartikel.

Die Untersuchung mittels dynamischer Wärmestromdifferenzkalometrie (DSC, Abbildung 26) ergab ein scharfes exothermes Signal bei 161 °C. Diese Temperatur stimmt gut mit den Daten aus der an die TGA gekoppelten FTIR-Spektroskopie überein, sodass dieses stark exotherme Signal durch eine Oxidation von adsorbierter Organik durch ebenfalls adsorbiertes Nitrat entsteht. Die Phasenumwandlung von Anatas zu Rutil ist erst oberhalb von 600 °C zu erwarten,²²⁹ weshalb kein entsprechendes Signal in der DSC-Kurve auftritt.

Da Nitrat als oxidierendes Ion spätere Reaktionen an der Partikeloberfläche beeinflussen kann, wurde die Synthese der TiO₂-Nanopartikel wiederholt, allerdings wurde die wässrige Phase mit den nicht oxidierenden Säuren HCl und H₂SO₄ angesäuert. 0,9 mL Titantetraisopropoxid in Ethanol wurden jeweils zu wässrigen Lösungen von Salpetersäure, Salzsäure und Schwefelsäure getropft. Der pH-Wert aller Lösungen betrug 1,5. Nach mehrtägigem Rühren wurde das Lösemittel entfernt und die Partikel getrocknet. Bei der Synthese in Salpetersäure wurden 243 mg Partikel (100 % der Theorie), bei der Synthese in Salzsäure wurden 179 mg Partikel (75 % der Theorie) und bei der Synthese in Schwefelsäure wurden 539 mg Partikel erhalten. Da die Ausbeute bei der Synthese in Schwefelsäure viel zu hoch ist, muss davon ausgegangen werden, dass ein anderes als das gewünschte Produkt

entstanden ist. Mögliche Kandidaten sind Titansulfat ($\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$) oder Titanylsulfat (TiOSO_4). Die folgenden Messungen bestätigen dies.

Die Partikel wurden zunächst mittels FTIR-Spektroskopie untersucht. Während im Spektrum der in salzsaurer Lösung synthetisierten Partikel lediglich die breite Bande der Oberflächenhydroxylgruppen zwischen 2500 cm^{-1} und 3500 cm^{-1} , das Signal des adsorbierten Wassers bei 1620 cm^{-1} und die Ti-O-Gerüstschwingungen unterhalb von 1000 cm^{-1} auftreten, sind im Spektrum der in schwefelsaurer Lösung synthetisierten Partikel weitere Banden bei 1205 cm^{-1} , 1111 cm^{-1} , 1034 cm^{-1} und 989 cm^{-1} zu erkennen. Diese können den Schwingungen des Sulfats zugeordnet werden.²³⁰ Auch hier ist eine breite Bande unterhalb von etwa 1000 cm^{-1} zu erkennen, die anzeigt, dass Ti-O-Bindungen vorliegen. In beiden Fällen ist nach einer Temperaturbehandlung bei 800 °C lediglich die Bande der Ti-O-Schwingung vorhanden.

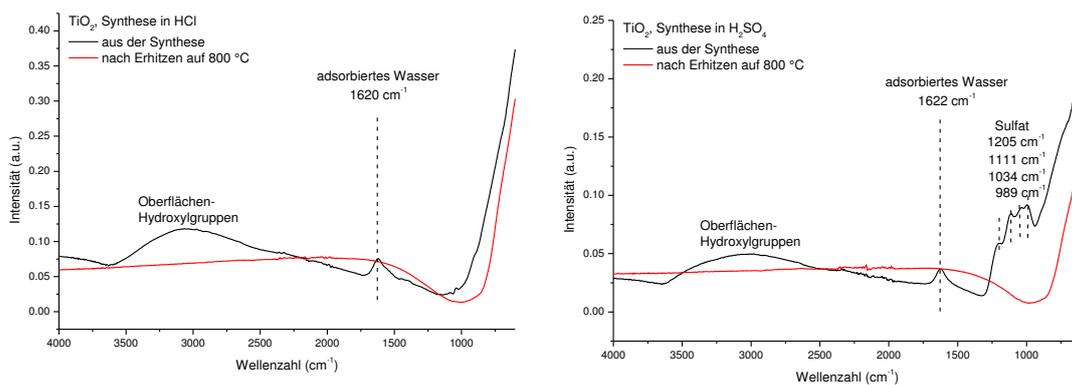


Abbildung 28: FTIR-Spektren der in salzsaurer (links) und schwefelsaurer (rechts) Lösung synthetisierten TiO_2 -Nanopartikel vor und nach Erhitzen auf 800 °C .

Die Partikelgröße der in wässrigen Lösungen verschiedener Säuren hergestellten Proben wurde mittels dynamischer Lichtstreuung bestimmt (Abbildung 29).

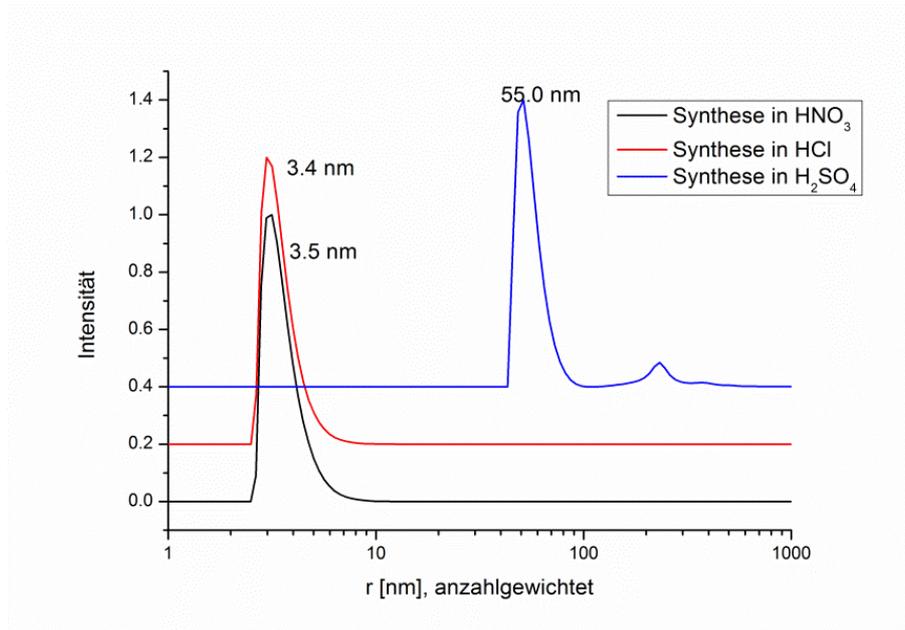


Abbildung 29: Anzahlgewichtete Größenverteilungen der Partikel aus Sol-Gel-Synthesen in verschiedenen Säuren bestimmt mittels DLS in wässriger Suspension.

Die Synthese in Salpetersäure und Salzsäure führt zu kleinen Partikeln mit einem Durchmesser von etwa 7 nm. Größere Agglomerate sind nicht zu beobachten. Bei der Partikelsynthese in Schwefelsäure hingegen werden größere Partikel mit einem Durchmesser von 110 nm erhalten. Außerdem treten größere Agglomerate auf, die einen Durchmesser von etwa 500 nm besitzen.

Die Modifikation der Partikel wurde mittels Röntgenpulverbeugung bestimmt. Die aufgenommenen Diffraktogramme sind in Abbildung 30 dargestellt.

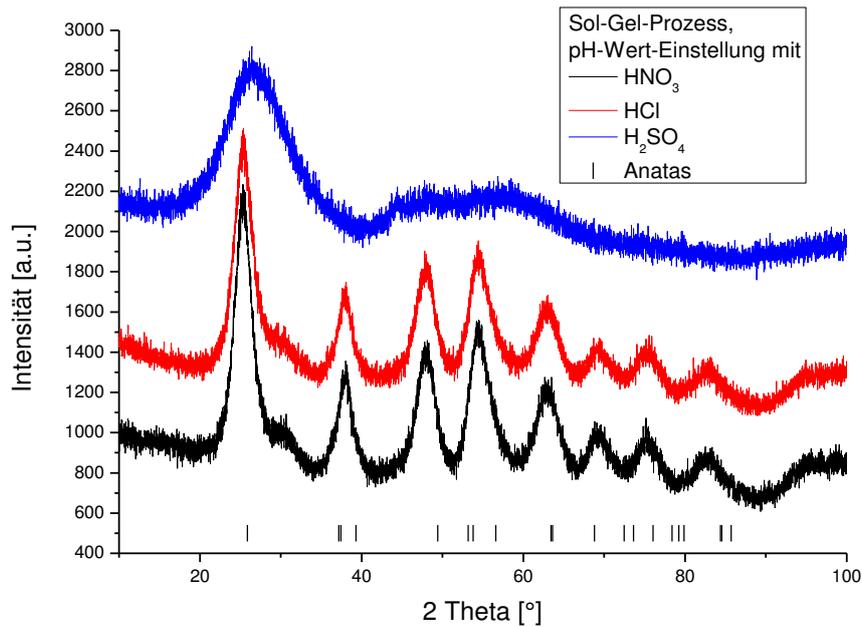


Abbildung 30: Röntgendiffraktogramme der Partikel aus Sol-Gel-Synthesen in verschiedenen Säuren.

Die Diffraktogramme der in Salpetersäure und in Salzsäure synthetisierten Partikel sind nahezu identisch. Die Hauptphase ist in beiden Fällen Anatas. Beide Male tritt aber auch eine Nebenphase auf. Die Kristallitgröße der Partikel, die in salzsaurer Lösung synthetisiert wurden, beträgt $2,98 \pm 0,24$ nm und ist somit in der gleichen Größenordnung wie die Partikel aus der Synthese in salpetersaurer Lösung. Anders sieht das Diffraktogramm der in Schwefelsäure synthetisierten Partikel aus. Hier ist hauptsächlich eine amorphe Phase entstanden, so dass weder die Zusammensetzung der Partikel noch die Modifikation bestimmt werden konnten.

Nach dreijähriger Alterung bei Raumtemperatur an Luft wandelte sich die amorphe zu einer kristallinen Phase um. Ein Vergleich mit der Datenbank *Powder Diffraction File* (PDF) ergibt, dass es sich bei der kristallinen Phase um $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ handelt. Der zugehörige Datenbankeintrag (11-0032) listet allerdings lediglich die Reflexlagen auf und gibt keine Strukturdaten an. In der Literatur ist $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ als orthorhombisch mit den Gitterparametern $a = 16,6509$ Å, $b = 9,3509$ Å und $c = 3,5022$ Å beschrieben.²³¹ Eine Rietveld-Verfeinerung des erhaltenen Diffraktogramms einer hkl-Phase in der orthorhombischen Raumgruppe *P222* ergibt eine gute Übereinstimmung. Zusätzlich sind jedoch auch einige Reflexe zu erkennen, die mit dieser hkl-Phase nicht angepasst und keiner der bekannten Titanyl- oder Titandioxidphasen zugeordnet werden können (Abbildung 31).

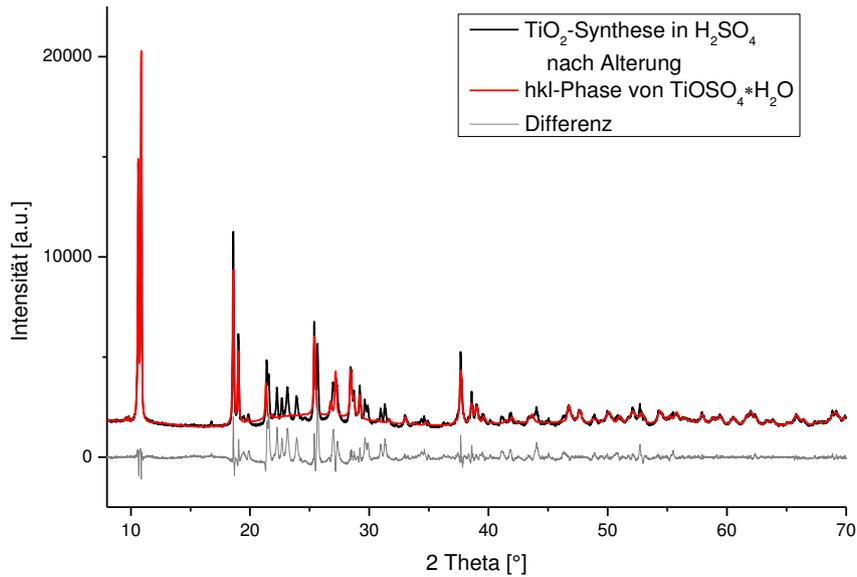


Abbildung 31: hkl-Phasen Anpassung anhand des Diffraktogramms der gealterten Partikel aus der Titandioxidsynthese in schwefelsaurer Lösung.

Mittels TGA wurde der Masseverlust beim Erhitzen der Partikel bestimmt. Die gemessenen TGA-Kurven sind in Abbildung 32 dargestellt und die Ergebnisse in Tabelle 1 zusammengefasst.

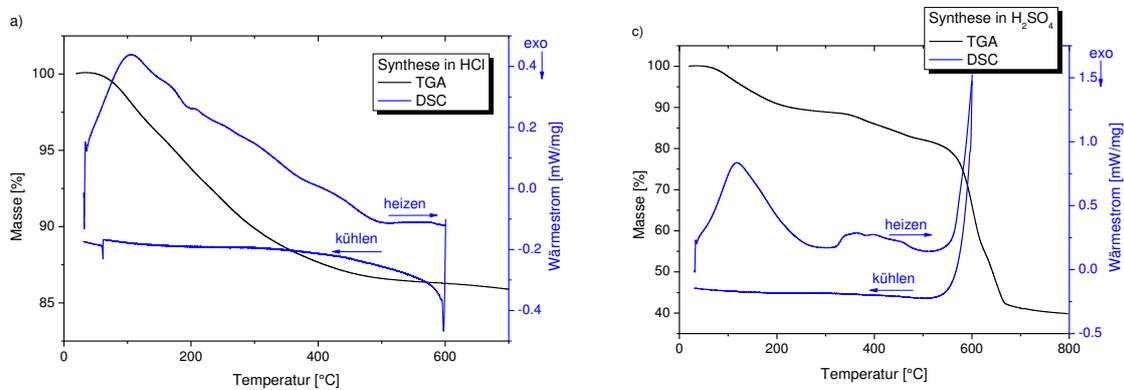


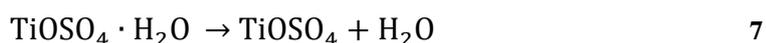
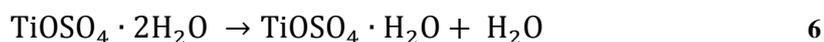
Abbildung 32: TGA- und DSC-Kurven der Partikel aus Sol-Gel-Synthesen in verschiedenen Säuren: a) HCl und b) H₂SO₄.

Tabelle 1: TGA der in verschiedenen Säuren modifizierten TiO₂-Partikel.

Partikelsynthese in	Masseverlust (20 °C - 800 °C) [%]
Salpetersäure	15,6
Salzsäure	14,7
Schwefelsäure	59,9

Während der Masseverlust bei den in Salpetersäure und Salzsäure synthetisierten Partikeln mit 15,6 % bzw. 14,7 % sehr ähnlich ist, ist er bei den in Schwefelsäure hergestellten Partikeln mit 59,9 % deutlich höher. Dies bestätigt die These, dass eine andere Titanverbindung entstanden ist. Titandioxid hat eine molare Masse von 80 g/mol, Titanylsulfat eine molare Masse von 160 g/mol. Die Umwandlung von Titanylsulfat zu Titandioxid würde somit zu einem Masseverlust von 50 % führen. Deshalb ist davon auszugehen, dass bei der Umsetzung von Titan-tetra-isopropoxid in verdünnter Schwefelsäure Titanylsulfat TiOSO_4 entstanden ist. Mittels Elementaranalyse konnte ein Schwefelgehalt von 15,8 % bestimmt werden, der der Zusammensetzung $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ entspricht.

Die DSC-Kurven der synthetisierten Partikel sehen grundverschieden aus. In der Kurve der in Salzsäure synthetisierten Partikel (Abbildung 32a)) ist lediglich ein breites endothermes Signal mit einem Maximum bei 110 °C vorhanden, das wahrscheinlich auf Verdampfen von Wasser zurückzuführen ist. Anders sieht die DSC-Kurve der in Salpetersäure hergestellten Partikel (Abbildung 26) aus. Hier tritt ein scharfes exothermes Signal bei 161 °C auf, welches sich auf eine Reaktion von adsorbierten Nitrationen mit adsorbierter Organik zurückführen lässt. Die DSC-Kurve der in Schwefelsäure synthetisierten Partikel (Abbildung 32b) zeigt zunächst ein breites endothermes Signal mit einem Maximum bei 118 °C, das mit einem Masseverlust von etwa 10 % einhergeht. Ein weiteres breites endothermes Signal tritt zwischen 330 °C und 470 °C auf. Auch hier ist ein Massenverlust von etwa 10 % zu verzeichnen. Dies bedeutet, dass das Kristallwasser des Titanylsulfates stufenweise abgespalten wird (Gleichung 6 und 7). Ab ca. 560 °C schließlich ist ein stark endothermes Signal zu erkennen. Hier ist auch der größte Sprung in der TGA-Kurve (von 80 % auf 40 % der Ausgangsmasse) zu erkennen. Wenn man davon ausgeht, dass zu Beginn Titanylsulfat und am Ende Titandioxid vorliegt, entspricht dieses endotherme Signal der Abspaltung von SO_3 , bzw. der Abspaltung von SO_2 und $0,5 \text{ O}_2$ (Gleichung 8).²³¹



Das FTIR-Spektrum der während der TGA freiwerdenden Gase der in schwefelsaurer Lösung synthetisierten Partikel (Abbildung 33) zeigt ab etwa 50 °C die Desorption von Wasser. Bei 200 °C ist ein sprunghafter Anstieg der Intensitäten der Banden des Wassers zwischen 3500 cm^{-1} und 3800 cm^{-1} sowie zwischen 1300 cm^{-1} und 1800 cm^{-1} zu verzeichnen. Dies

entspricht der Abspaltung des ersten Moleküls des Kristallwassers. Ein zweiter Anstieg tritt bei 350 °C auf und entspricht der Abspaltung des zweiten Moleküls Kristallwasser. Oberhalb von 580 °C wird schließlich die Abspaltung SO₃ bzw. SO₂ detektiert, erkennbar an den Banden bei 1375 cm⁻¹, 1360 cm⁻¹ und 1342 cm⁻¹. Das Maximum der jeweiligen Intensitäten wird bei 700 °C erreicht.

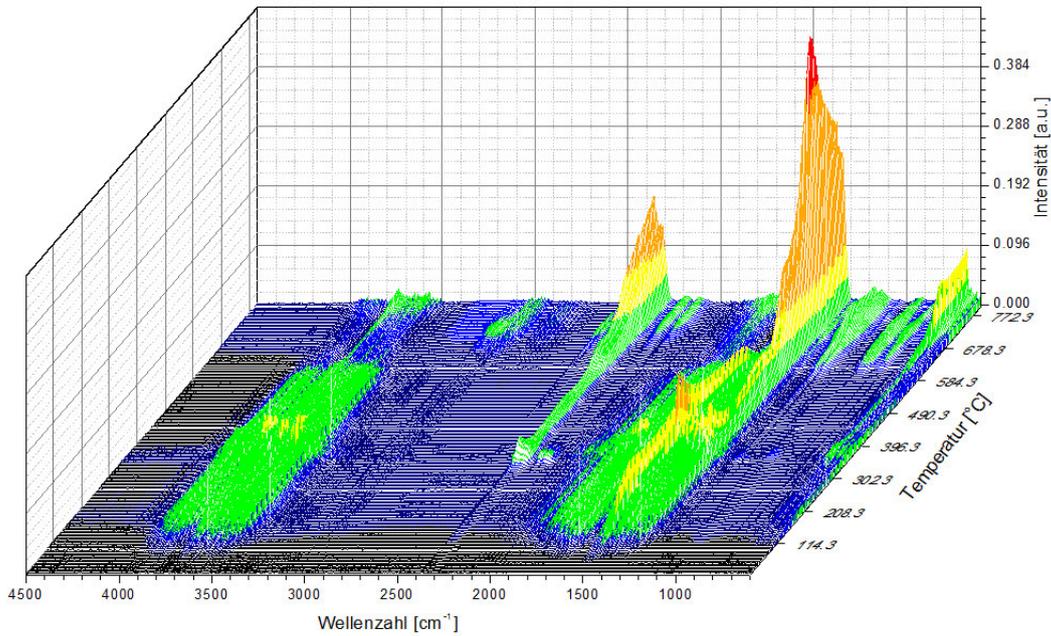


Abbildung 33: TG-FTIR-Spektrum der in schwefelsaurer Lösung synthetisierten Titandioxidnanopartikel.

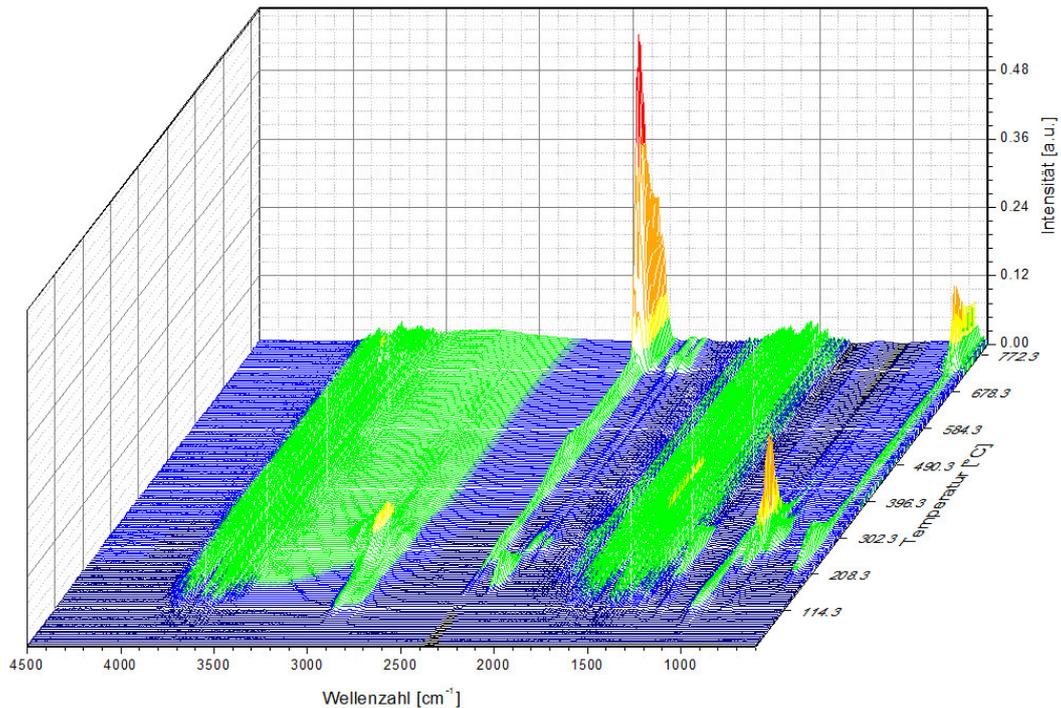


Abbildung 34: TG-FTIR-Spektrum der in salzsaurer Lösung synthetisierten Titandioxidnanopartikel.

Auch das FTIR-Spektrum der während der TGA freiwerdenden Gase der in salzsaurer Lösung synthetisierten Partikel lässt eine Desorption von Wasser ab etwa 50 °C erkennen. Ab 290 °C treten zusätzliche Banden bei 950 cm^{-1} und 2990 cm^{-1} auf. Diese entsprechen den C-C- und C-O-Schwingungen eines Alkohols. Aus der hohen Temperatur, bei denen dieser freigesetzt wird, kann geschlossen werden, dass es sich dabei um Propanol handelt, das aus nicht vollständig hydrolysiertem Titantetraisopropoxid resultiert. Oberhalb von 700 °C, bei Zufuhr von Sauerstoff, verbrennt noch vorhandene Organik zu CO_2 .

Die temperaturabhängige Phasenumwandlung der Titandioxidnanopartikel wurde durch Röntgenpulverbeugung in einer Hochtemperaturkammer untersucht. Dabei wurden die Partikel unter Luftatmosphäre schrittweise bis auf 800 °C erhitzt. In Abbildung 35 sind die jeweiligen Diffraktogramme dargestellt.

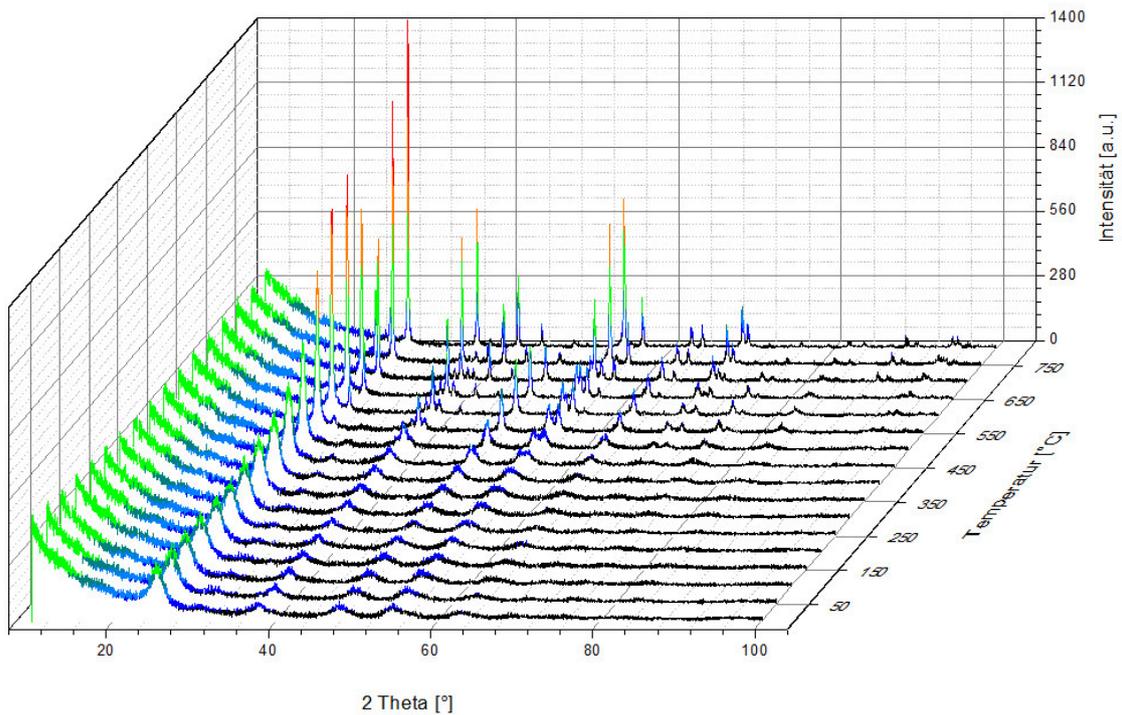
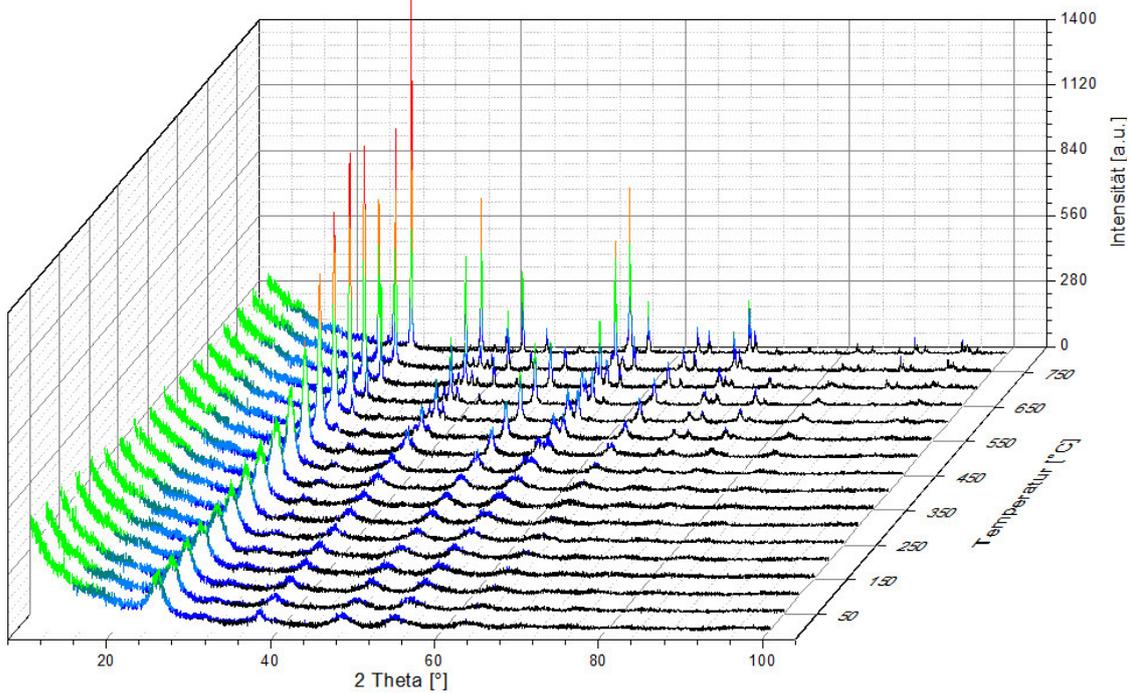
a) Partikelsynthese in HNO_3 b) Partikelsynthese in HCl 

Abbildung 35: Phasenumwandlung der Titandioxidnanopartikel aus der Synthese in a) salpetersaurer und b) salzsaurer Lösung.

Bei Raumtemperatur liegen als kristalline Phasen Anatas und die bereits erwähnte Nebenphase, erkennbar an dem Reflex bei $2\theta = 30^\circ$ vor. Ab 650°C ist diese nicht mehr vorhanden. Dies bestätigt die Annahme, dass es sich dabei um eine hydrierte Titanoxidspezies

wie $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ oder $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ handelt, die durch Tempern in TiO_2 umgewandelt wird. Bei 500 °C setzt die Bildung einer Rutilphase ein. Der Anteil der Rutilphase nimmt mit Erhöhung der Temperatur zu, bis bei 800 °C fast ausschließlich Rutil vorliegt.

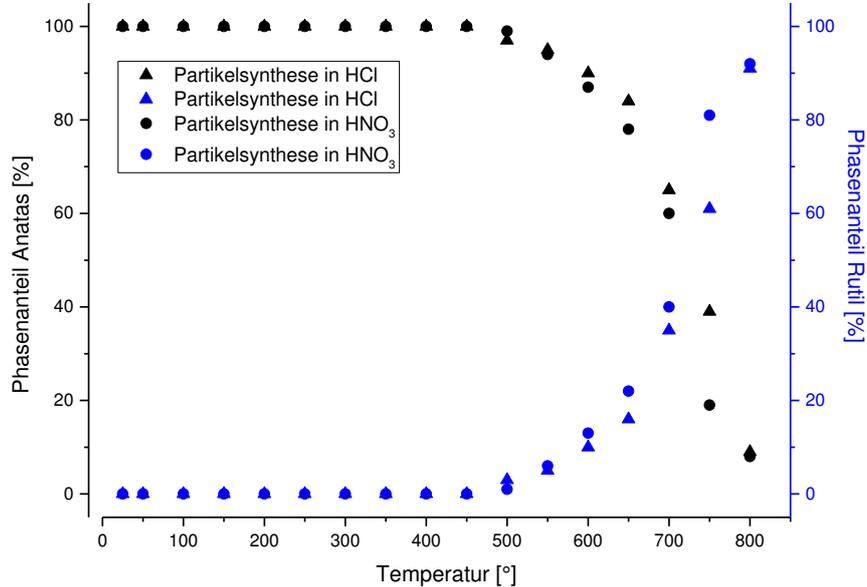


Abbildung 36: Anteil von Anatas (schwarz) und Rutil (blau) an der Zusammensetzung der kristallinen Phasen in den in salzsaurer Lösung und salpetersaurer Lösung synthetisierten Titandioxidnanopartikeln.

In Abbildung 36 ist der Anteil von Anatas und Rutil an der Zusammensetzung der kristallinen Phasen, der sich aus der Rietveldverfeinerung der einzelnen Diffraktogramme ergibt, dargestellt. Bereits frühere Studien zeigten, dass die Phasenumwandlung von nanokristallinem Anatas zu Rutil bei 450 °C²⁹, 500 °C²³² bzw. 465-525 °C²³³ einsetzt und ab 600 °C²⁹ bzw. 700 °C²³² hauptsächlich Rutil vorliegt. Dass in diesem Fall bei 600 °C lediglich etwa 10 % und bei 700 °C lediglich etwa 40 % der kristallinen Phasen in der Rutilmodifikation vorliegen, kann mehrere Gründe haben. Zum einen wurden die Proben nicht für längere Zeit getempert, sondern auf 600 °C erhitzt und dann direkt vermessen, sodass die Phasenumwandlung möglicherweise noch nicht abgeschlossen war. Zum anderen zeigten Suresh *et al.*, dass die Temperatur der Phasenumwandlung stark vom pH-Wert der Partikelsynthese abhängig ist, und insbesondere ein niedriger pH-Wert zu einer sehr stabilen Anatasphase führt.²³⁴

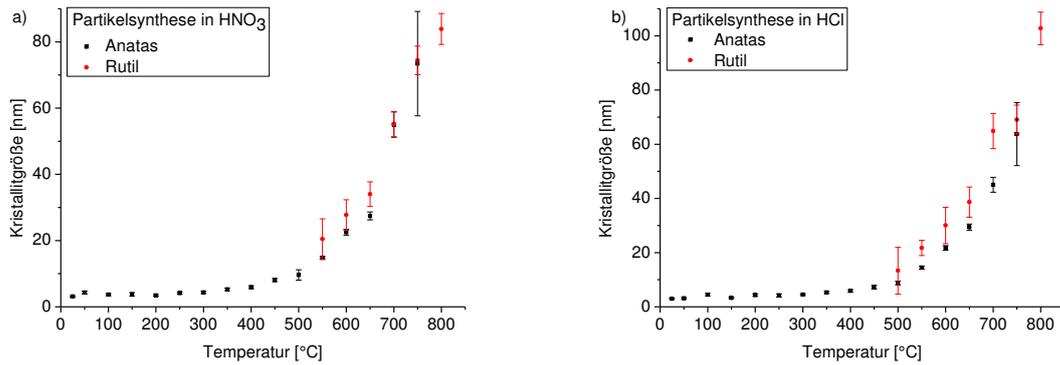


Abbildung 37: Kristallitgrößen der Anatas- und Rutilphasen der in a) salpetersaurer und b) salzsaurer Lösung synthetisierten Titandioxidnanopartikel.

Die Diffraktogramme der Titandioxidnanopartikel (Abbildung 35) zeigen, dass die Reflexe mit zunehmender Temperatur schmaler werden, was sich auf eine Zunahme der Kristallinität zurückführen lässt. Die jeweiligen Kristallitgrößen wurden mittels Rietveldverfeinerung aus der integralen Linienbreite bestimmt (Abbildung 37). Sie nehmen mit steigender Temperatur zu, wobei der Anstieg oberhalb einer Temperatur von 500 °C besonders stark ausgeprägt ist. Die Kristallitgröße der Anatasphase ist jedoch immer kleiner als die der Rutilphase bei der selben Temperatur. Dieser Effekt wurde ebenfalls für Titandioxidproben, die bei unterschiedlichen Temperaturen für jeweils zwei Stunden getempert wurden, gemacht.²³² Die Aktivierungsenergie für das Kristallitwachstum von Anatas beträgt abhängig von der zur Synthese verwendeten Säure 30-41 kJ mol⁻¹, bei Rutil lediglich 8 kJ mol⁻¹, was bedeutet, dass das Kristallitwachstum von Anatas im Vergleich zu dem von Rutil gehemmt ist.^{232, 235}

Auch die temperaturabhängige Phasenumwandlung der Partikel, die in schwefelsaurer Lösung synthetisiert wurden, wurde durch Röntgenpulverbeugung in einer Hochtemperaturkammer untersucht. Die Messung wurde analog zu der Messung der anderen Proben durchgeführt. Die erhaltenen Diffraktogramme sind in Abbildung 38 dargestellt.

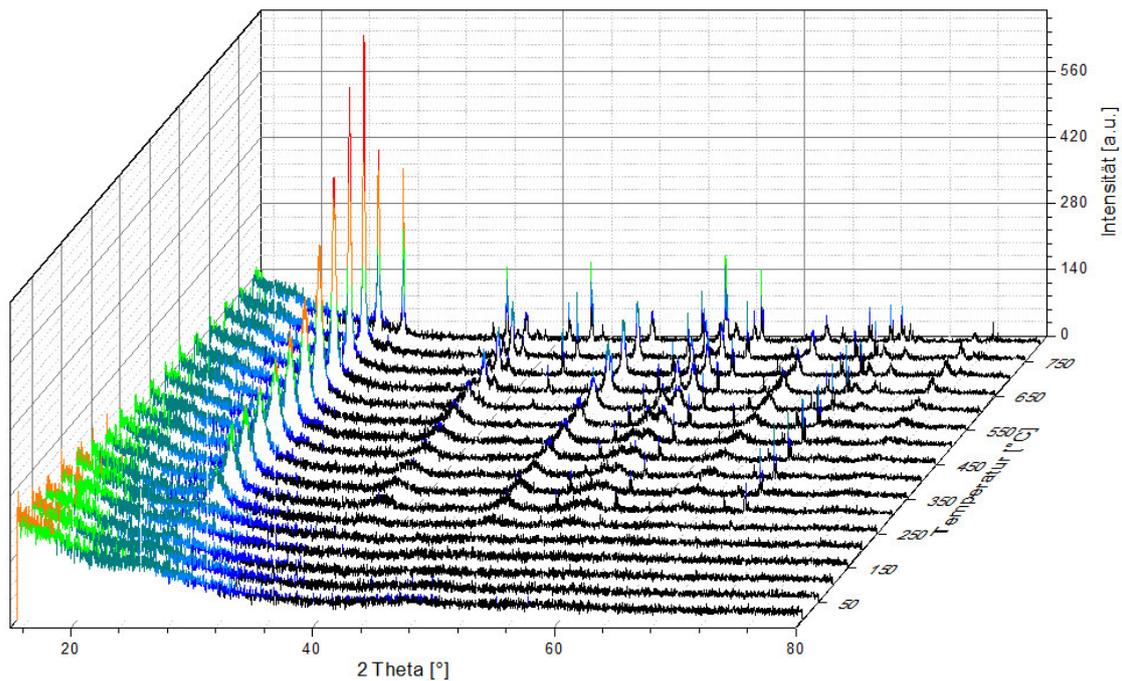
Partikelsynthese in H_2SO_4 

Abbildung 38: Phasenumwandlung der Partikel aus der Synthese in schwefelsaurer Lösung.

Zu Beginn liegt die Probe amorph vor. Sehr schwach ausgeprägt ist bei $2\theta = 18,5^\circ$ ein Reflex zu erkennen, ebenso bei $2\theta = 25,3^\circ$. Ersterer entspricht dem 2θ -Wert des (310)- und des (020)-Reflexes von $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, letzterer dem 2θ -Wert des (011)-Reflexes von Anatas, aber auch dem (001)-Reflex von $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Ab 250°C beginnt die Ausbildung einer Anatasphase, deren Reflexe mit höherer Temperatur schärfer werden. Dies ist deutlich unterhalb der Temperatur, bei der in der TGA die Abspaltung des Schwefeloxids festzustellen ist. Der schwach ausgeprägte Reflex bei $2\theta = 18,5^\circ$ bleibt jedoch bis 550°C erkennbar, danach tritt er nicht mehr auf. In der TGA konnte die Abspaltung von SO_3 ab einer Temperatur von 560°C festgestellt werden. Ab 750°C beginnt die Bildung der Rutilphase. Diese Temperatur ist deutlich höher als die Temperatur, bei der die Rutilbildung der in salpeter- und salzsaurer Lösung synthetisierten Partikel einsetzt. Diese Beobachtung kann mehrere Ursachen haben. Zum einen führt eine höhere Kristallinität zu einer höheren Phasenumwandlungstemperatur,^{32, 229, 236} zum anderen ist Schwefel ein Inhibitor für die Phasenumwandlung.³²

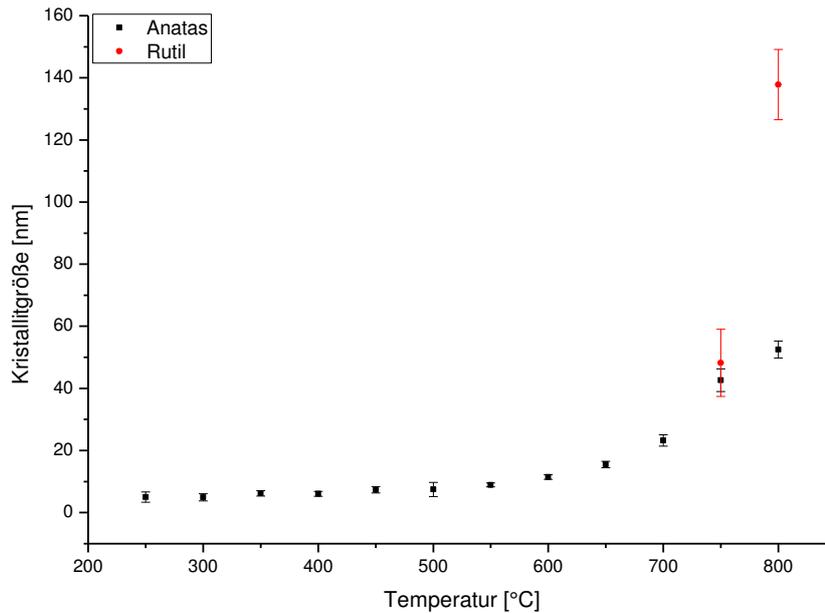


Abbildung 39: Kristallitgrößen der Anatas- und Rutilphasen der in schwefelsaurer Lösung synthetisierten Titandioxidnanopartikel.

Die Reflexe der beiden kristallinen Phasen (Anatas und Rutil) werden mit zunehmender Temperatur schärfer, was sich auf eine Zunahme der Kristallitgrößen zurückführen lässt. Diese wurden mittels Rietveldverfeinerung aus der integralen Linienbreite bestimmt (Abbildung 39). Sie nehmen analog zu den zuvor charakterisierten Proben mit steigender Temperatur zu, sind jedoch insgesamt etwas größer als die der in salz- und salpetersaurer Lösung synthetisierten Partikel. Allerdings sind in diesem Fall die aus der Rietveld-Verfeinerung ermittelten Kristallitgrößen stark fehlerbehaftet, da sich während des Aufheizens die Probenoberfläche aufgrund des hohen Masseverlusts stark veränderte.

In einem weiteren Versuch wurden die in Salzsäure synthetisierten und isolierten Partikel in mit Salpetersäure angesäuertem Wasser dispergiert und mit Ethanol versetzt. Nach eintägigem Rühren bei Raumtemperatur wurden die Partikel isoliert und getrocknet. Diese Partikel wurden erneut mittels DSC untersucht (Abbildung 40). Auch hier ist ein scharfes, exothermes Signal zu erkennen. Es hat sein Maximum bei 275 °C und ist damit im Vergleich zu den in Salpetersäure synthetisierten Partikeln zu höheren Temperaturen verschoben. Es liegt somit nahe, dass es tatsächlich durch die Oxidation von Ethanol an der Oberfläche durch ebenfalls adsorbierte Salpetersäure zustande kommt. Durch die Adsorption während der Synthese ist die Salpetersäure oder das Ethanol stärker aktiviert, so dass die Oxidation bereits bei niedrigeren Temperaturen stattfinden kann.

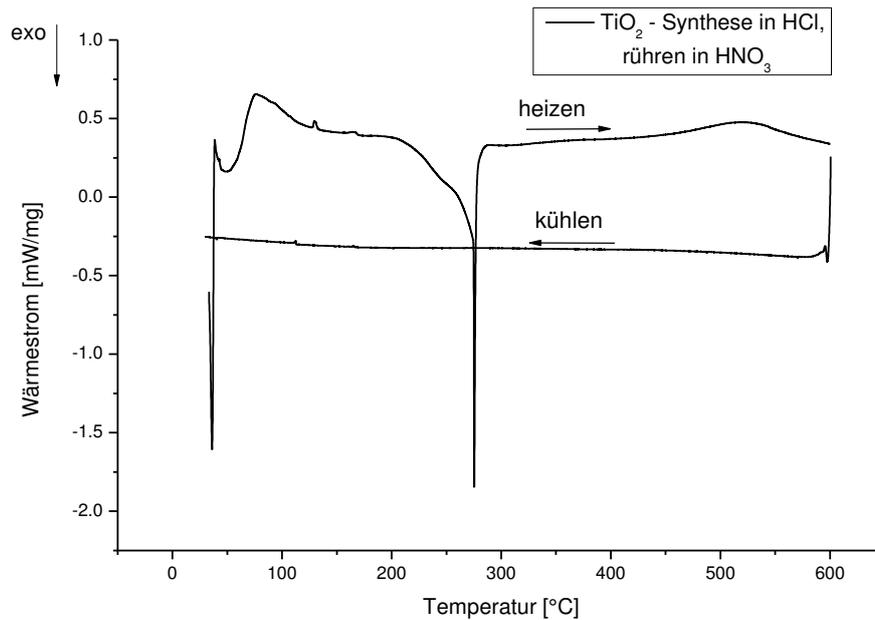


Abbildung 40: DSC-Kurve der in HCl synthetisierten TiO_2 -Nanopartikel nach Rühren in HNO_3 .

Die Titandioxidnanopartikel aus der Synthese in salpeter- und salzsaurer Lösung wurden hinsichtlich ihres *point of zero charges* (PZC) untersucht. Dazu wurden wässrige Suspensionen der Partikel mit Natronlauge (0,1 M) titriert und das Zetapotential gemessen. Die erhaltenen Titrationskurven sind in Abbildung 41 dargestellt.

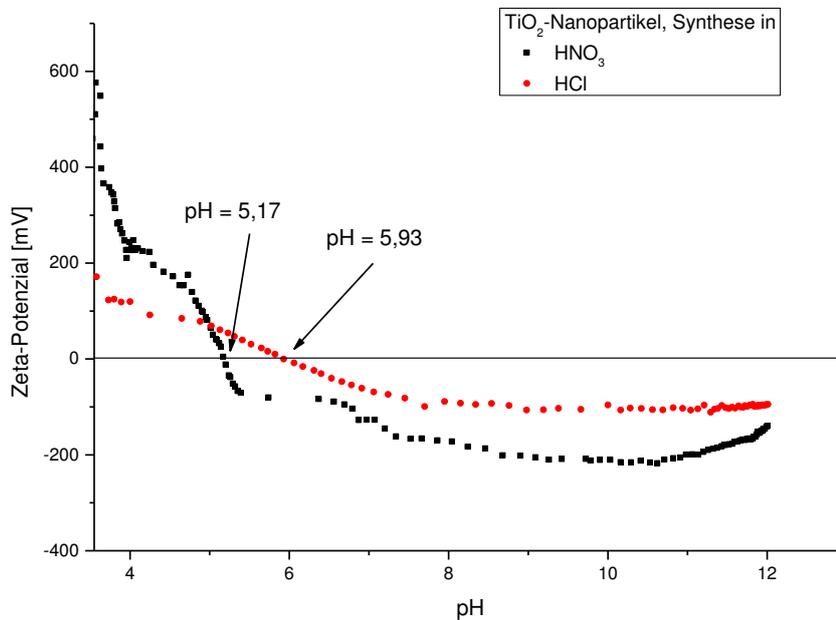


Abbildung 41: Zetapotentialmessungen der in salpeter- und salzsaurer Lösung hergestellten Titandioxidnanopartikel.

Der PZC der in salpetersaurer Lösung hergestellten Partikel ist mit $\text{pH} = 5,17$ etwas niedriger als der der in salzsaurer Lösung synthetisierten Partikel mit $\text{pH} = 5,93$. Die in der Literatur beschriebenen Werte für Titandioxid aus verschiedenen Quellen schwanken zwischen $\text{pH} = 4$ und $\text{pH} = 7,2$. Für aus Titantetraisopropoxid gewonnenes Titandioxid sind Werte zwischen $\text{pH} = 5,1$ und $\text{pH} = 5,9$ veröffentlicht.²³⁷⁻²³⁹ Die hier beschriebenen Werte für den PZC stimmen folglich gut mit zuvor publizierten Werten überein. Der Unterschied zwischen den Werten der in salpeter- und salzsaurer Lösung synthetisierten Partikel kann aus der Adsorption der unterschiedlichen Ionen resultieren.²⁴⁰ Allerdings ist dieser Zusammenhang relativ komplex und von vielen Einflüssen abhängig. Es existiert kein „scharfer“ PZC für ein bestimmtes Material, sogar innerhalb einer kommerziellen Probe kann es zu Abweichungen von bis zu 0,5 pH-Einheiten kommen,²⁴¹ sodass der Unterschied der Werte für den PZC der beiden Titandioxidnanopartikeln auch dadurch erklärt werden kann.

Aus dem Vergleich der Analysen der Nanopartikel, die in unterschiedlichen verdünnten Säuren synthetisiert wurden, kann man schließen, dass bei Verwendung von Salpetersäure und Salzsäure die gleichen Partikel entstehen, und zwar Anatasnanopartikel mit einem Durchmesser von etwa 6 nm. Aber nur bei den in der oxidierenden Säure HNO_3 synthetisierten Partikeln kommt es beim Aufheizen zu einer exothermen Reaktion durch adsorbiertes Nitrat mit adsorbierten organischen Verbindungen.

3.1.1.2 TiO₂-Nanopartikel mit einem Durchmesser von 18 nm

TiO₂-Nanopartikel mit einer Partikelgröße von etwa 20 nm können ebenfalls mittels eines Sol-Gel-Prozesses in salzsaurer Lösung hergestellt werden.²⁴² Die Partikelgröße kann dabei über das Verhältnis $\text{HCl}:\text{Wasser}:\text{Titantetraisopropoxid}$ und die Temperatur während der Reaktion eingestellt werden. Die Partikelgröße wurde mittels DLS bestimmt, wobei die Halbwertsbreite als Abweichung angenommen wurde. Der massengewichtete Partikeldurchmesser beträgt $17,56 \pm 8,62$ nm (Abbildung 42). Ein Teil der Partikel bildet dabei kleinere Agglomerate mit einem Durchmesser von etwa 40 nm. Nur sehr wenige größere Aggregate sind vorhanden.

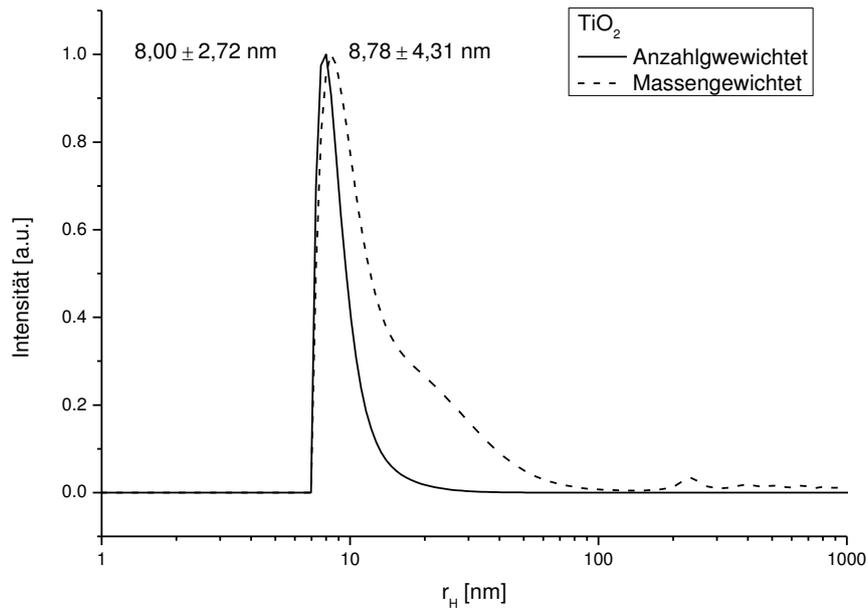


Abbildung 42: Partikelgrößenverteilung der TiO₂-Nanopartikelsynthese in HCl-saurer Lösung bestimmt mittels DLS in wässriger Suspension, angestrebter Partikeldurchmesser: 20 nm.

Die Röntgenpulverdiffraktometrie (Abbildung 43) mit anschließender Rietveld-Verfeinerung ergibt auch hier Anatas als Hauptphase. Zusätzlich tritt hier die gleiche Nebenphase auf wie bei den zuvor synthetisierten Partikeln, erkennbar an dem Reflex bei $2\theta = 30^\circ$.

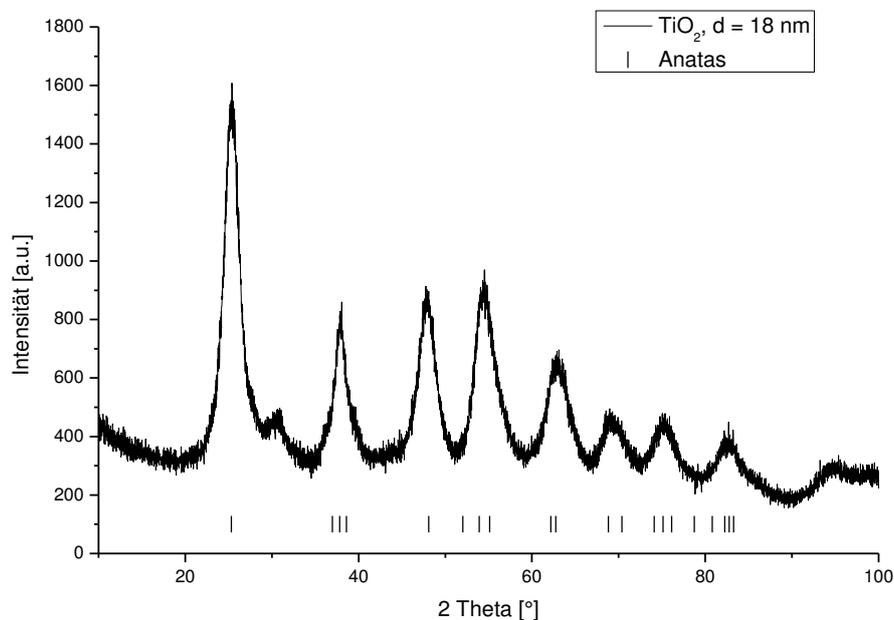


Abbildung 43: Diffraktogramm der TiO₂-Nanopartikelsynthese in HCl-saurer Lösung, angestrebter Partikeldurchmesser: 20 nm.

Die Kristallitgröße der Anatasphase, die sich aus der integralen Linienbreite mit Hilfe der Rietveldverfeinerung ergibt, beträgt $4,561 \pm 0,027$ nm.

3.1.1.3 Zusammenfassung der TiO_2 -Nanopartikelsynthesen

Die Synthese von TiO_2 -Nanopartikeln mit Partikelgrößen von ca. 6 nm und 18 nm war mittels Sol-Gel-Synthesen ausgehend von Titan-tetraisopropoxid in saurer Lösung möglich. Entscheidend für die erhaltenen Partikelgrößen ist der pH-Wert, die Titan-tetraisopropoxidkonzentration und die Reaktionstemperatur. Ein niedrigerer pH-Wert, niedrigere Titan-tetraisopropoxidkonzentration und niedrigere Reaktionstemperatur führen zu kleineren Partikelgrößen. Als Hauptphase wurde jeweils Anatas erhalten, begleitet von einer Nebenphase, die sich auf eine hydrierte Titanoxidspezies zurückführen lässt. Als Säure zum Einstellen des pH-Wertes können sowohl Salpeter- als auch Salzsäure gewählt werden, ohne die Partikelgrößen oder die Phasenzusammensetzung zu ändern. Wird allerdings Salpetersäure zum Ansäuern gewählt, sind anschließend auf der Partikeloberfläche Nitrationen adsorbiert, die oxidativ aktiv sind. Durch die Adsorption während der Synthese sind die Nitrationen aktiviert, und die Oxidation von Organik findet bereits bei niedrigeren Temperaturen statt als bei nachträglich mit Salpetersäure behandelten Partikeln. Bei der Verwendung von Schwefelsäure zur pH-Einstellung entsteht hingegen kein Anatas, sondern amorphes Titanyl-sulfat, das sich erst bei Temperaturen von über 600 °C zu TiO_2 umsetzt.

3.1.2 Synthese von Silica-Nanopartikeln

Die Synthese von Silica-Nanopartikeln erfolgte mittels eines modifizierten Stöber-Prozesses. Dabei wird in einer ethanolischen, ammoniakalischen Lösung Tetraethylorthosilikat hydrolysiert und zu SiO_2 -Nanopartikeln kondensiert.⁸³ Die Konzentration des Tetraethylorthosilikats und des Ammoniaks wurden so gewählt, dass eine Partikelgröße von etwa 20 nm erhalten wird. Die erhaltenen Partikel wurden hinsichtlich ihrer Größe mittels dynamischer Lichtstreuung charakterisiert (Abbildung 44).

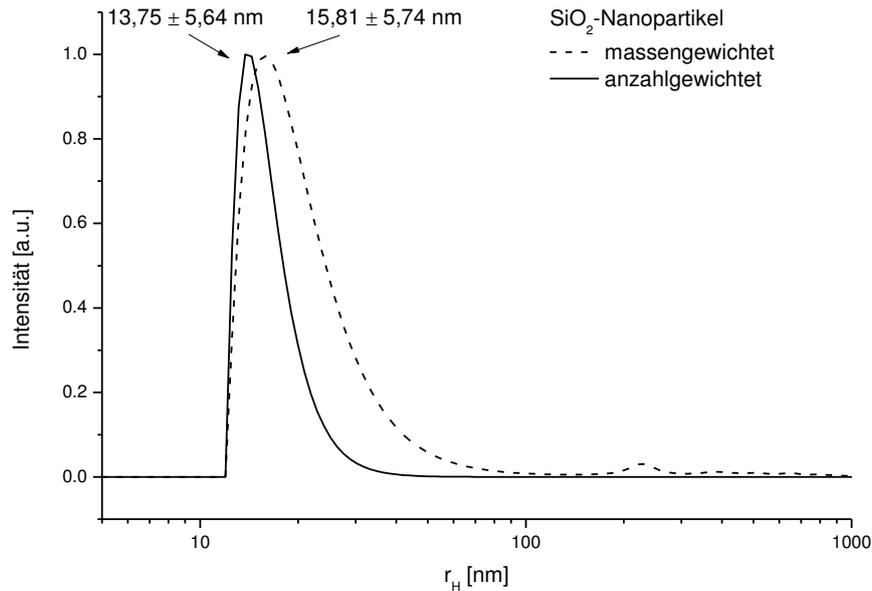


Abbildung 44: Partikelgrößenverteilung der SiO₂-Nanopartikel bestimmt mittels DLS in ethanolischer Suspension.

Die mittels dynamischer Lichtstreuung aus der anzahlgewichteten Verteilung bestimmte Partikelgröße beträgt $27,5 \pm 11,2$ nm. Die massengewichtete Partikelgrößenverteilung ist unimodal und zeigt, dass keine signifikanten Mengen an Agglomeraten vorhanden sind.

Die TEM-Aufnahmen der Partikel (Abbildung 45) zeigen, dass die Partikel eine sphärische Geometrie besitzen. Obwohl die DLS-Studie nahelegt, dass die Partikel in Suspension gut dispergiert vorliegen, existieren in den TEM-Aufnahmen keine isolierten Partikel, sondern unregelmäßige Agglomerate von mehreren hundert Nanometern Größe, die durch das Auftropfen der Partikelsuspensionen auf das TEM-Netz und das nachfolgende Trocknen entstanden sind. Auch in höherer Vergrößerung sind keine Netzebenen in den einzelnen Partikeln erkennbar, was nahelegt, dass die Partikel amorph sind. Dies ist in guter Übereinstimmung mit der Literatur.⁸³

Der mittlere Partikeldurchmesser, der durch Ausmessen von 200 Partikeln aus den TEM-Aufnahmen und einer Kurvenanpassung gemäß einer Gauß-Verteilung bestimmt wurde (Abbildung 46), beträgt $18,9 \pm 7,9$ nm. Die Halbwertsbreite der Gauß-Kurve diente als Maß für die Abweichung. Damit ist die Partikelgröße, die mittels der TEM-Aufnahmen bestimmt wurde, etwas kleiner, als die mittels DLS gemessene. Da mittels der DLS jedoch der hydrodynamische und nicht der absolute Radius der Partikel gemessen wird, liegt diese Abweichung am Messverfahren.

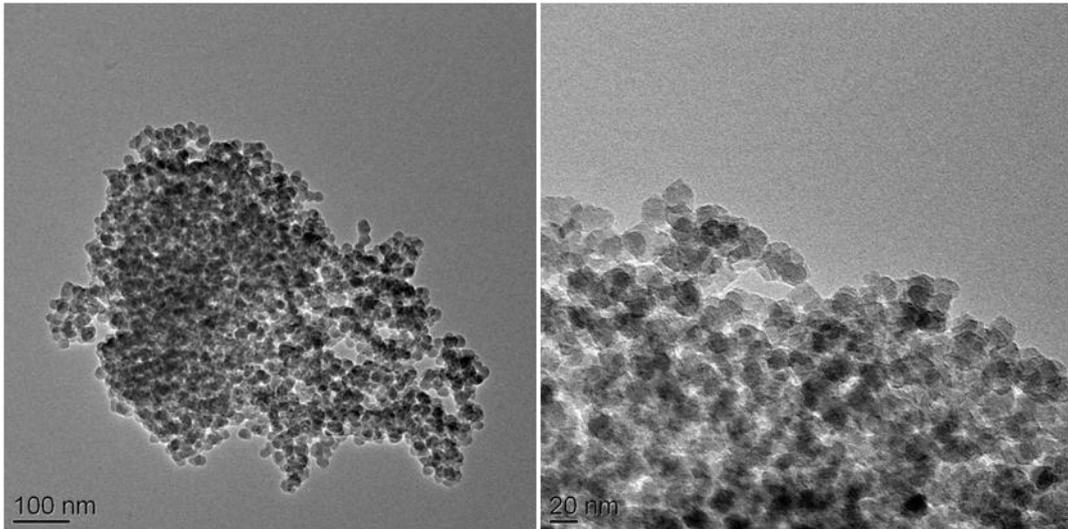


Abbildung 45: TEM-Aufnahmen der Silicananopartikel.

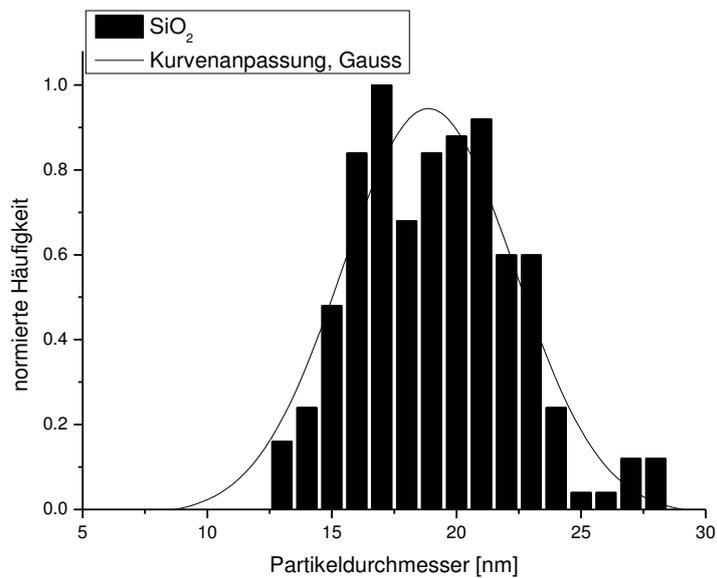


Abbildung 46: Partikelgrößenverteilung der SiO₂-Partikel, bestimmt aus den TEM-Aufnahmen.

3.2 Synthese der Kupplungsreagenzien

3.2.1 Verwendete Kupplungsreagenzien

Da die P-O-Ti-Bindung eine besonders stabile Bindung ist, die sehr schnell ausgebildet wird (Kapitel 1.4.2), wurde als Ankergruppe der zur Funktionalisierung der Titandioxidnanopartikel verwendeten Kupplungsreagenzien die Phosphonatgruppe gewählt.

Zur amphiphilen Funktionalisierung werden hydrophile und hydrophobe Spacer benötigt. Um den Einfluss der Spacerlänge auf die Eigenschaften der Partikel zu untersuchen, wurden molekulare und polymere Spacer verwendet. Als Endgruppe wurde jeweils eine CH₃-Gruppe gewählt. Somit wurden als hydrophile Kupplungsreagenzien 1-(3-Diethylenglycolmonomethylether)propoxyphosphonsäure (DEG-Phosphonsäure) sowie 1-(3-Polyethylenglycolmonomethylether)propoxyphosphonsäure (PEG-Phosphonsäure) und als hydrophobe Kupplungsreagenzien Octadecylphosphonsäure (ODP) sowie α -(1-Propyl-3-phosphono), ω -ⁿBu-poly(dimethylsiloxan) (PDMS-Phosphonsäure) eingesetzt. Als Initiator für die oberflächeninitiierte ATRP wurde 10-(2-Bromopropoxy)-undecylphosphonsäure verwendet. In Abbildung 47 sind die zur Oberflächenfunktionalisierung der Titandioxidnanopartikel eingesetzten Kupplungsreagenzien dargestellt.

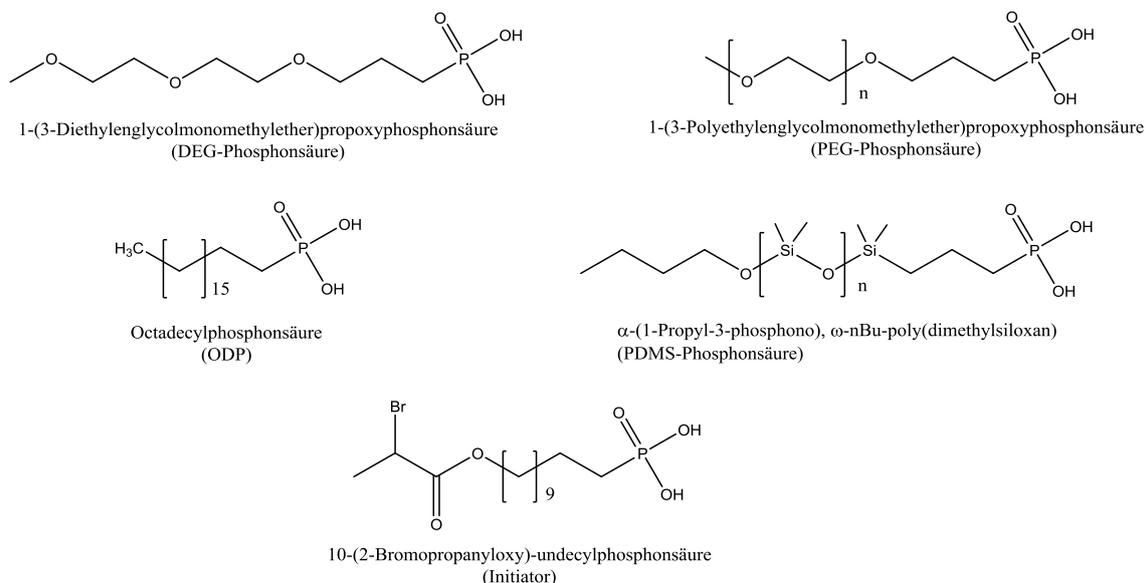


Abbildung 47: Zur Oberflächenfunktionalisierung von Titandioxidnanopartikeln eingesetzte Kupplungsreagenzien.

Zur Oberflächenfunktionalisierung von Siliciumdioxidnanopartikeln bieten sich Organosilane als Kupplungsreagenzien an. Hier kommt es zur Ausbildung einer stabilen kovalenten Si-O-Si-Bindung.⁹³ Um die zur schnellen Funktionalisierung benötigten Reaktionsbedingungen zu identifizieren, wurden Silane mit nur einer Abgangsgruppe gewählt, da so die Bildung von Oligomeren ausgeschlossen werden kann. Um eine spätere ATRP ausgehend von den Siliciumdioxidnanopartikeln zu ermöglichen, wurden 10-Dimethylethoxysilyl-undec-1-yl-2-brompropanoat und 10-Dimethylchlorsilyl-undec-1-yl-2-brompropanoat als Kupplungsreagenzien gewählt (Abbildung 48).

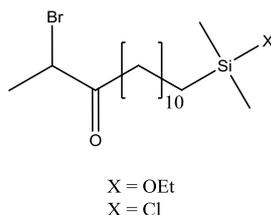


Abbildung 48: 10-Dimethylethoxysilyl-undec-1-yl-2-bromopropanoat (X = OEt) bzw. 10-Dimethylchlorsilyl-undec-1-yl-2-bromopropanoat (X = Cl)

3.2.2 Phosphonsäuren

Diethylenglycol und Polyethylenglycol sind in zahlreichen polaren und unpolaren Lösemitteln sowie in Wasser löslich. Durch ihre simple Struktur und chemische Stabilität sind sie inert und biokompatibel, weshalb sie bei zahlreichen medizinischen Anwendungen zum Einsatz kommen.⁶ An der Partikeloberfläche bewirken ethylenglycolbasierte Kupplungsreagenzien nicht nur die Hydrophilie der Oberfläche, sondern stoßen andere Kupplungsreagenzien sterisch ab, wodurch eine weitere Funktionalisierung verhindert wird.²⁴³⁻²⁴⁵ Die Oberflächenfunktionalisierung mit ethylenglycolbasierten Kupplungsreagenzien mit einer Methylgruppe als Endgruppe resultiert somit in stabilen, inerten Partikeln.^{6, 246, 247} DEG- und PEG-Phosphonsäure wurden als hydrophile Kupplungsreagenzien zur amphiphilen Oberflächenfunktionalisierung der Titandioxidnanopartikel gewählt, da aufgrund der sterischen Repulsion anderer Moleküle eine zusätzliche Funktionalisierung der hydrophilen Partikelhemisphäre mit hydrophoben Kupplungsreagenzien verhindert werden soll.

DEG- bzw. PEG-Phosphonsäure wurde in drei Stufen ausgehend von Diethylenglycolmonomethylether bzw. Polyethylenglycolmonomethylether nach einem bereits beschriebenen Verfahren synthetisiert (Abbildung 49).^{8, 90} Diethylenglycol- und Polyethylenglycolmonomethylether mit unterschiedlichsten molaren Massen sind kommerziell erhältlich. Verwendet wurde ein Polyethylenglycolmonomethylether mit einer mittleren Molmasse von 750 g mol^{-1} . Dies entspricht 17 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ -Einheiten.

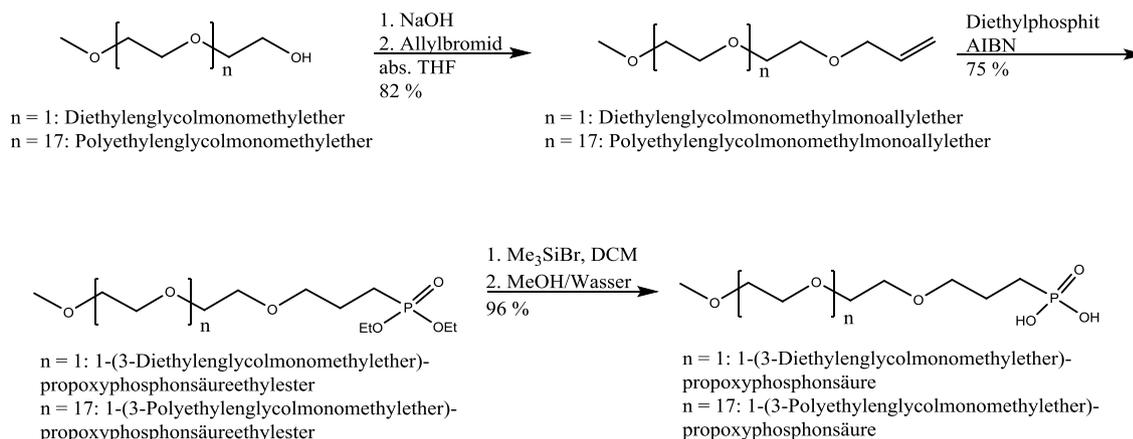


Abbildung 49: Syntheschema von DEG- und PEG-Phosphonsäure.

Im ersten Schritt wurde ausgehend von Di- bzw. Polyethylglycolmonomethylester und Allylbromid in einer Williamson-Ethersynthese Di- bzw. Polyethylglycolmonomethylmonoallylether in 82 % Ausbeute erhalten. Die Deprotonierung wurde dabei mit NaOH durchgeführt, als Lösemittel diente THF.²⁴⁸ Der Allylether wurde im zweiten Schritt mit Diethylphosphit in einer Pudovic-Abramov-Reaktion mit AIBN als Radikalstarter zum entsprechenden Phosphonsäurediethylester umgesetzt.²⁴⁹ Die Ausbeute betrug 75 %. Das Produkt enthielt dabei noch etwa 1 Gew.% Diethylphosphit, das sich auch durch eine Destillation bei 110 °C und 0,1 mbar nicht vollständig entfernen ließ. Eine Hydrolyse des Phosphonsäureesters durch Erhitzen mit konzentrierter oder verdünnter Salzsäure war nicht möglich, da unter diesen Bedingungen die Ethylglycolkette nicht stabil ist. Aus diesem Grund wurde zunächst eine Umesterung zum Silylester mit Bromtrimethylsilan in absolutem Dichlormethan durchgeführt und dieser anschließend mit Wasser in Methanol hydrolysiert.²⁴⁹ Die Ausbeute dieser Reaktion betrug 96 %.

Polydimethylsiloxan ist ein stark hydrophobes Polymer. Durch Funktionalisierung von Silicananopartikeln mit PDMS können superhydrophobe Oberflächen erhalten werden.²⁵⁰ Im Vergleich zu Alkylketten sind die PDMS-Ketten hochflexibel, da die Energiebarriere zur Rotation und die zur Deformation der Si-O-Si-Bindungen benötigte Energie niedrig ist,^{251, 252} weshalb die Benetzbarkeit von mit PDMS funktionalisieren Silicapartikeln mit vielen organischen Lösemitteln besonders gut ist.^{90, 252} Infolge dieser Flexibilität besitzt PDMS im Gegensatz zu langkettigen Alkanen keine Tendenz zur Kristallisation.²⁵¹ Von der Funktionalisierung mit Alkylkupplungsreagenzien ist eine Partikelagglomeration aufgrund interpartikulärer Alkylketteninterkalation bekannt. Dieses Phänomen tritt bei PDMS-Kupplungsreagenzien durch die hohe Flexibilität der Ketten nicht auf.⁹⁰ Aufgrund dieser

Eigenschaften bietet sich PDMS-Phosphonsäure als hydrophobes Kupplungsreagenz für die amphiphile Oberflächenfunktionalisierung von Titandioxidnanopartikeln an.

PDMS-Phosphonsäure wurde in drei Stufen ausgehend von Hexamethylcyclotrisiloxan (D_3) nach einem bereits beschriebenen Verfahren synthetisiert (Abbildung 50).⁹⁰ Dabei wurde eine molare Masse von 2000 g mol^{-1} angestrebt. Dies entspricht 25 Einheiten $\text{OSi}(\text{CH}_3)_2$, und damit in etwa der Kettenlänge der Polyethylenglycolkette mit einer mittleren Molmasse von 750 g mol^{-1} .

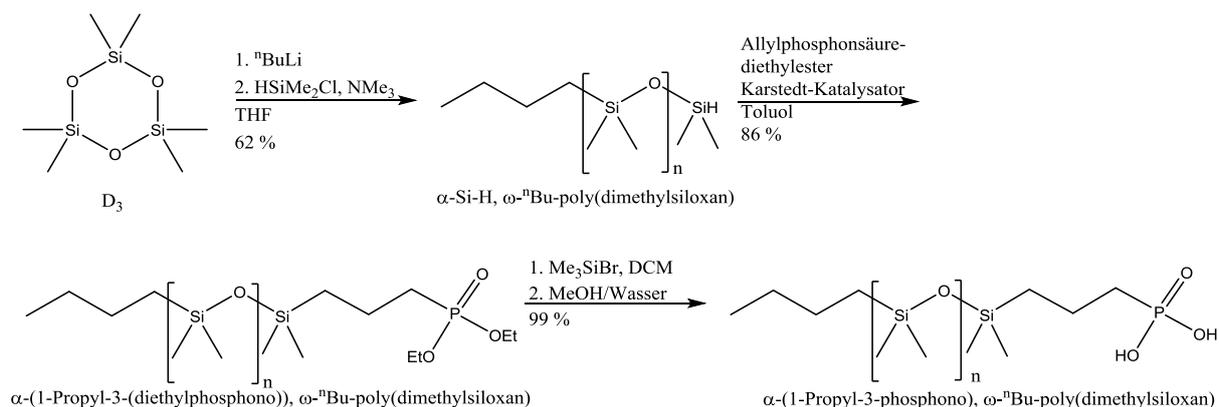


Abbildung 50: Syntheschema von PDMS-Phosphonsäure.

Im ersten Schritt wurde $\alpha\text{-Si-H, } \omega\text{-}^n\text{Bu-poly}(\text{dimethylsiloxan})$ mittels ringöffnender Polymerisation von D_3 gemäß eines literaturbekannten Verfahrens hergestellt.²⁵³ Dabei wurde D_3 in absolutem THF mit ${}^n\text{BuLi}$ umgesetzt. Das Verhältnis ${}^n\text{BuLi}/D_3$ wurde entsprechend einer molaren Masse von 2000 g mol^{-1} gewählt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von Chlordimethylsilan und Triethylamin abgebrochen. Das Integral des $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ -Signals im ${}^1\text{H-NMR}$ -Spektrum kann 138 Protonen zugeordnet werden, dies entspricht 23 $\text{OSi}(\text{CH}_3)_2$ -Einheiten und einer mittleren molaren Masse von 1800 g mol^{-1} . Die Si-H-Gruppe wurde im zweiten Schritt in einer Hydrosilylierungsreaktion mit Allylphosphonsäurediethylester zu $\alpha\text{-}(1\text{-Propyl-3-(diethylphosphono))-, } \omega\text{-}^n\text{Bu-poly}(\text{dimethylsiloxan})$ unter Verwendung des Karstedt-Katalysators umgesetzt.²⁴⁹ Die Ausbeute betrug 86 %. Im dritten Schritt wurde der Phosphonsäurediethylester zunächst mit Bromtrimethylsilan zum Silylester umgeestert, dieser wurde dann mit Wasser in Methanol hydrolysiert.²⁴⁹ Die Ausbeute dieser Reaktion betrug 99 %.

Zur Oberflächenfunktionalisierung mit Polymeren mit hohen Molekulargewichten bietet sich ein *Graftig-From*-Verfahren – insbesondere die ATRP an. Dazu ist zunächst die Funktionalisierung mit einem Initiatormolekül nötig. Typischerweise besitzt ein solches

Molekül eine α -Halogenestergruppe, die durch die Zugabe einfach zu oxidierender Metallsalze wie Cu(I)- oder Fe(II)-Salzen aktiviert werden kann. Entsprechend wurde 10-(2-Bromopropanyloxy)-undecylphosphonsäure als Initiator Kupplungsreagenz für die ATRP ausgehend von Titandioxidnanopartikeln gewählt.

10-(2-Bromopropanyloxy)-undecylphosphonsäure wurde ausgehend von 10-Undecen-1-ol in fünf Stufen synthetisiert.²⁵⁴ Die Synthese wurde analog zu einem für methacrylatfunktionalisierte Phosphonsäuren beschriebenen Verfahren durchgeführt.^{103, 104}

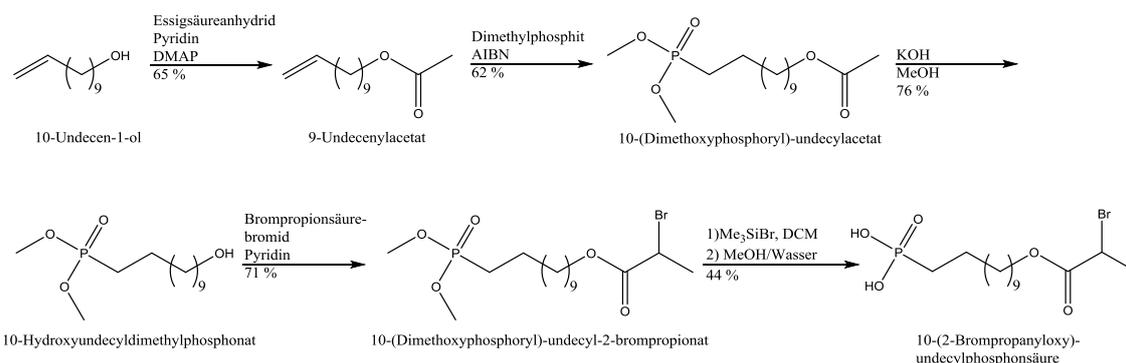


Abbildung 51: Syntheschema des Initiator-Kupplungsreagenzes 10-(2-Bromopropanyloxy)-undecylphosphonsäure.

Im ersten Schritt wird 10-Undecen-1-ol durch eine alkalische Veresterung mit Essigsäureanhydrid zu 9-Undecenylacetat umgesetzt,²⁵⁴ um die Alkoholfunktion zu schützen. Als Base diente dabei Pyridin, als Katalysator für die Veresterung 4-Dimethylaminopyridin (DMAP). Die Ausbeute der Reaktion betrug 65 %. Im zweiten Schritt wurde die Vinylgruppe mit Dimethylphosphit in einer Pudovic-Abramov-Reaktion umgesetzt.^{103, 104} Als Radikalstarter wurde AIBN verwendet. Der entsprechende Phosphonsäuredimethylester wurde in 62 % Ausbeute erhalten. Anschließend wurde der Alkohol mittels einer alkalischen Esterhydrolyse in einer methanolischen KOH-Lösung entschützt.¹⁰³ Die Phosphonsäureestergruppe blieb dabei intakt. Die Ausbeute betrug 76 %. Die Hydroxylgruppe wurde anschließend mit Brompropionsäurebromid erneut basisch verestert.²⁵⁴ Als Base diente wiederum Pyridin, die Ausbeute betrug 71 %. In der letzten Stufe wurde die Phosphonsäureestergruppe mit Bromtrimethylsilan zum Silylester umgesetzt, und anschließend mit Wasser in Methanol hydrolysiert.¹⁰³ Die Ausbeute der Reaktion betrug 44 %.

3.2.3 Organosilane

Um auch ausgehend von den Siliciumdioxidnanopartikeln eine ATRP zu ermöglichen, wurde das zu dem entsprechenden Phosphonsäure-Kupplungsreagenz analoge Silan synthetisiert. Da zur anisotropen Oberflächenfunktionalisierung in einer Pickering-Emulsion die Anbindung des Kupplungsreagenzes an die Partikeloberfläche eine schnelle Reaktion sein sollte, eines der beiden Lösemittel dabei jedoch Wasser ist, muss bei der Hydrolysestabilität der Abgangsgruppe ein Kompromiss gefunden werden. Aus diesem Grund wurde sowohl die eher hydrolysestabile Ethoxygruppe als auch das labilere Chlorid als Abgangsgruppe gewählt.

Die beiden Organosilane 10-Dimethylethoxysilyl-undec-1-yl-2-brompropanoat und 10-Dimethylchlorsilyl-undec-1-yl-2-brompropanoat wurden in jeweils zwei Stufen ausgehend von 10-Undecen-1-ol nach einem literaturbekanntem Verfahren synthetisiert.^{126, 255}

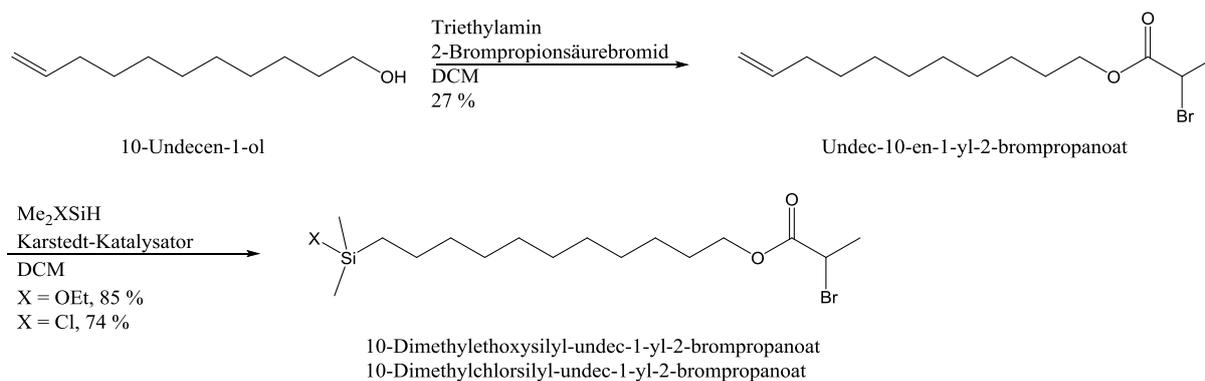


Abbildung 52: : Syntheschema der Kupplungsreagenzien 10-Dimethylethoxysilyl-undec-1-yl-2-brompropanoat und 10-Dimethylchlorsilyl-undec-1-yl-2-brompropanoat.

Im ersten Schritt wurde die Hydroxylgruppe des 10-Undecen-1-ol mit 2-Brompropionsäurebromid in einer alkalischen Veresterung zum entsprechenden α -Bromester umgesetzt.^{126, 255} Als Base wurde Triethylamin verwendet. Die Ausbeute nach der destillativen Aufreinigung betrug 27 %. Im zweiten Schritt wurde die Vinylgruppe mit Ethyl- bzw. Chlordimethylsilan in einer Hydrosilylierungsreaktion unter Verwendung des Karstedt-Katalysators umgesetzt.^{126, 255} 10-Dimethylethoxysilyl-undec-1-yl-2-brompropanoat wurde in 85 % Ausbeute und 10-Dimethylchlorsilyl-undec-1-yl-2-brompropanoat in 74 % Ausbeute erhalten.

3.3 Funktionalisierung der Partikel

3.3.1 Vorbemerkungen

Die Funktionalisierung der zuvor synthetisierten Nanopartikel mit organischen Kupplungsreagenzien erfolgte in Suspension und in Pickering-Emulsion. Eine Modifizierung von Partikeln in Suspension resultiert in einer isotropen Oberflächenfunktionalisierung.¹³⁶

Durch die Anordnung der Partikel an der Phasengrenzfläche einer Pickering-Emulsion soll eine Separation der beiden Hemisphären eines Partikels und damit eine anisotrope Oberflächenfunktionalisierung erreicht werden. Um eine optimale Diskriminierung der Hemisphären zu gewährleisten, ist es nötig, die Rotation von Partikeln an der Phasengrenzfläche sowie eine Phasentrennung der Emulsion während der Reaktion zu verhindern. Dies kann durch die Verwendung von „eingefrorenen“ Emulsionen mit einer festen Phase geschehen,¹⁶⁰ oder durch die Wahl von Reaktionsbedingungen, die eine schnelle Reaktion der Kupplungsreagenzien mit der Partikeloberfläche ermöglichen.

Aus diesem Grund werden zur Funktionalisierung von Metalloxidnanopartikeln Kupplungsreagenzien verwendet, die als Ankergruppe eine Phosphonsäuregruppe besitzen. Diese Gruppe reagiert sehr schnell mit der Partikeloberfläche und bildet kovalente Bindungen aus.^{73, 92, 256} Zur Funktionalisierung von Silicananopartikeln kommen als Ankergruppe Alkoxysilane oder Chlorsilane in Frage. Die Reaktion der Silane mit der Partikeloberfläche ist jedoch sehr komplex und noch nicht vollständig verstanden, da viele Prozesse an der Grenzfläche eine Rolle spielen können – wie die kovalente Anbindung oder die teilweise Polymerisation der Kupplungsreagenzien durch Homokondensation.^{114, 118} Die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Partikeloberfläche ist jedoch relativ gering, sodass Funktionalisierungsreaktionen üblicherweise über einen längeren Zeitraum bei erhöhter Temperatur durchgeführt werden. Aus diesem Grund müssen zunächst die Reaktionsbedingungen optimiert werden.

3.3.2 Modifizierung in Suspension

3.3.2.1 Untersuchung der optimalen Modifizierungsbedingungen von TiO_2 -Nanopartikeln

Um die optimalen Bedingungen zur Modifizierung von TiO_2 -Nanopartikeln zu bestimmen, wurden verschiedene pH-Werte während der Modifizierung getestet. Als Testsystem wurde die isotrope Modifizierung von TiO_2 -Nanopartikeln aus dem Sol-Gel-Prozess (6 nm) mit Octadecylphosphonsäure gewählt. Die Modifizierungen wurden jeweils bei pH = 1, pH = 2, pH = 3, pH = 4 und pH = 5 durchgeführt. Die entsprechenden pH-Werte wurden mit verdünnter Natronlauge bzw. verdünnter Salpetersäure eingestellt. Nach dreitägigem Rühren bei Raumtemperatur, Zentrifugieren, Waschen und Trocknen der Partikel wurden diese mittels TGA (Abbildung 53 und Tabelle 2) und FTIR-Spektroskopie (Abbildung 54) charakterisiert.

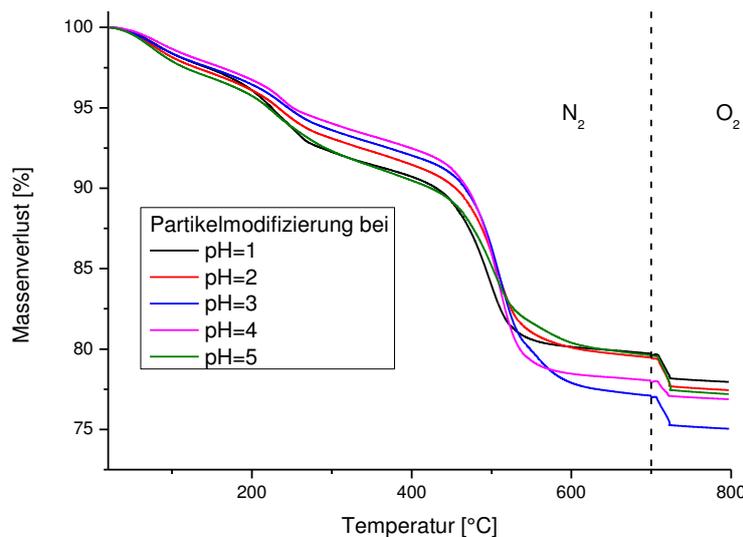


Abbildung 53: TGA-Kurven der bei verschiedenen pH-Werten modifizierten Titandioxidpartikel.

Die TG-Kurven der modifizierten Titandioxidpartikel zeigen einen mehrstufigen Verlauf. Der Masseverlust zwischen 20 °C und 250 °C kann der Desorption von Wasser und Lösemittel sowie der Kondensation von Oberflächenhydroxylgruppen zugeordnet werden. Die zweite Stufe, die bei 250 °C beginnt, resultiert aus der Zersetzung des Kupplungsreagenzes und ist damit für die Bestimmung der Oberflächenbelegung interessant.²²¹ Die Oberfläche der TiO_2 -Nanopartikel beträgt $126,37 \text{ m}^2/\text{g}$, wie durch Stickstoffsorptionsmessungen bestimmt wurde.

Mit diesen Daten kann die Oberflächenbelegung σ der Partikel in Molekülen/nm² aus Gleichung 9 berechnet werden,¹²⁶ wobei Δm_M der Massenverlust zwischen 250 °C und 800 °C, Δm_P die Masse der modifizierten Partikel vor dem relevanten Massenverlust (das heißt bei 250 °C), M_R das Molekulargewicht des Kupplungsreagenzes, S_{BET} die Oberfläche und N_A die Avogadrozahl ist. Bei der Berechnung des Molekulargewichts ist zu beachten, dass die PO₃-Gruppe am Partikel verbleibt, und daher nicht mit eingerechnet werden darf.

$$\sigma = \frac{\Delta m_M}{\Delta m_P * M_R} * \frac{1}{S_{BET}} * N_A * 10^{-18} \text{m}^2/\text{nm}^2 \quad 9$$

Tabelle 2: TGA-Ergebnisse von ODP@TiO₂, funktionalisiert bei pH 1, 2, 3, 4 und 5.

pH-Wert der Funktionalisierung	Masseverlust (250 °C- 800 °C) [%]	Oberflächenbelegung σ [Moleküle/nm ²]
1	15,81	3,2
2	16,85	3,4
3	19,79	3,9
4	18,16	3,6
5	16,61	3,3

In allen Fällen ist die Oberflächenbelegung der Partikel mit Octadecylphosphonsäure mit Werten zwischen 3,2 und 3,9 Molekülen/nm² sehr hoch. Eine Oberflächenbelegung von 4,2-4,5 Molekülen/nm² entspricht der Ausbildung einer Monolage des Kupplungsreagenzes auf einer planaren Oberfläche. Werte in diesem Bereich wurden für die Funktionalisierung von verschiedenen Octadecyl-Kupplungsreagenzien auf Titandioxidpartikeln einer Größe von 2 – 30 μm (4,3 Molekülen/nm² für Octadecylphosphonsäure),²⁵⁷ und Octadecyltrimethoxysilan auf Silicapartikeln einer Größe von 5 μm (3,9 Molekülen/nm²)²⁵⁸ beobachtet. Die in diesem Experiment erhaltenen Werte sind geringfügig kleiner als die für eine Monolage veröffentlichten.

Die pH-Werte zur Oberflächenfunktionalisierung der Titandioxidnanopartikel wurden so gewählt, dass sie unterhalb des PZC liegen. Somit ist die Partikeloberfläche positiv geladen, wodurch zum einen die Abspaltung von Wassermolekülen erleichtert ist und zum anderen die Wechselwirkung mit der dissoziierten Phosphonsäure ermöglicht ist. Um eine möglichst hohe Oberflächenbelegung zu erreichen ist folglich eine möglichst positiv geladene Oberfläche und die Dissoziation der Phosphonsäure nötig. Die Partikeloberfläche ist umso stärker protoniert

und entsprechend umso positiver geladen, je niedriger der pH-Wert ist. Der pK_S -Wert der ersten Deprotonierung von Alkylphosphonsäuren liegt zwischen 2,3 und 2,9.²⁵⁹ Bei niedrigeren pH-Werten liegen sie nicht dissoziiert vor. Folglich wird die höchste Oberflächenbelegung bei der Funktionalisierung bei einem pH-Wert von 3 erreicht. Darunter nimmt die Oberflächenbelegung durch die schlechte Wechselwirkung der undissoziierten Säure mit der positiv geladenen Oberfläche ab, darüber aufgrund der weniger stark protonierten Partikeloberfläche. Diese Beobachtungen stimmen gut mit Ergebnissen der Literatur überein.⁷²

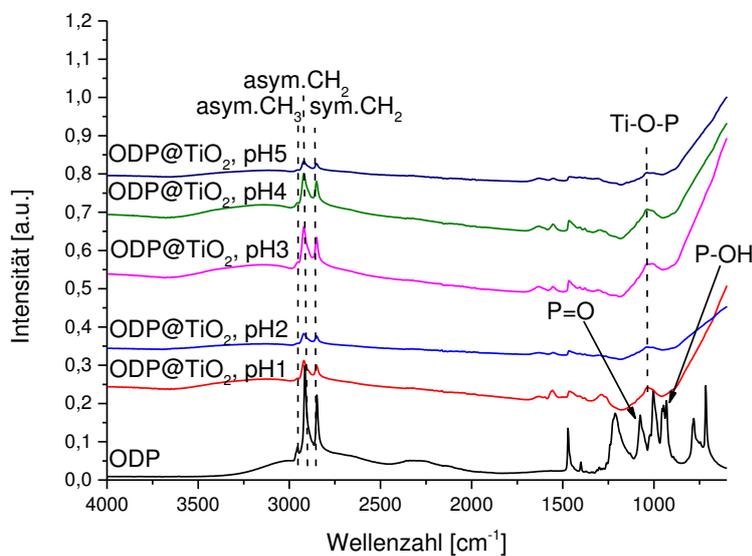


Abbildung 54: FTIR-Spektren von Octadecylphosphonsäure und der bei unterschiedlichen pH-Werten mit Octadecylphosphonsäure modifizierten Titandioxidpartikel.

Die FTIR-Spektren der bei unterschiedlichen pH-Werten modifizierten Titandioxidnanopartikel (Abbildung 54) zeigen, dass eine Modifizierung der Partikel stattgefunden hat. Das Verschwinden der typischen Banden des Kupplungsreagenzes, nämlich der Bande der P=O-Schwingung bei 1074 cm^{-1} und der P-OH-Schwingung bei 931 cm^{-1} sowie das Erscheinen einer breiten Bande zwischen 980 cm^{-1} und 1170 cm^{-1} zeigen die Bildung einer P-O-Ti-Bindung an. Bereits in früheren Studien wurde von ähnlichen Ergebnissen berichtet, wobei das Auftreten der P-O-Ti-Schwingung als Beweis einer kovalenten Anbindung der Phosphonsäure an die Partikeloberfläche gesehen wurde.⁷³ Hinweise auf den Bindungsmodus (Abbildung 5) kann die FTIR-Spektroskopie aber nicht geben. Aufgrund der Möglichkeit zu Wasserstoffbrückenbindungen bedeutet das Fehlen der P=O- und P-OH-Schwingungen nicht automatisch, dass ein tridentater Bindungsmodus

vorliegt.⁷² Weitere Hinweise könnten Festkörper-NMR-Studien (³¹P und ¹⁷O) liefern, wie sie von Mutin *et al.* durchgeführt wurden, aber selbst deren Auswertungen sind auf Grund der Vielzahl von Faktoren, die die chemische Verschiebung beeinflussen können, schwierig. Es konnte jedoch geschlussfolgert werden, dass mehrere Bindungsmodi nebeneinander existieren.²⁶⁰

Da Titandioxid kein explizites Signal liefert,²²⁷ können die FTIR-Spektren nicht normiert werden, sodass eine quantitative Analyse anhand der Spektren nicht möglich ist. Dennoch wird deutlich, dass die Intensität der Signale der CH-Schwingungen bei 2847 cm⁻¹, 2912 cm⁻¹ und 2955 cm⁻¹ bei der Modifizierung bei einem pH-Wert von 3 und 4 deutlich höher ist als in den anderen Fällen. Diese Beobachtung deckt sich sehr gut mit den Ergebnissen der TG-Analyse.

3.3.2.2 *Modifizierung der Titandioxidnanopartikel (d = 5nm) mit hydrophilen und hydrophoben Kupplungsreagenzien*

Titandioxidnanopartikel wurden in Suspension mit den hydrophilen Kupplungsreagenzien DEG-Phosphonsäure und PEG-Phosphonsäure und den hydrophoben Kupplungsreagenzien Octadecyl- und PDMS-Phosphonsäure (Abbildung 47) modifiziert. Dazu wurde jeweils eine einprozentige wässrige Partikelsuspension auf einen pH-Wert von 3 gebracht und mit einer Lösung des jeweiligen Kupplungsreagenzes in Methanol versetzt. Die Menge an Kupplungsreagenz wurde so gewählt, dass die Konzentration in der resultierenden Reaktionsmischung 2,5 mmol/L betrug. Nach dreitägigem Rühren bei Raumtemperatur wurden die Partikel abgetrennt, gewaschen und getrocknet. Um die photokatalytische Zersetzung zu verhindern, wurde die Reaktion im Dunkeln durchgeführt. Die Charakterisierung der Partikel erfolgte mittels FTIR-, Festkörper-NMR-Spektroskopie und TGA.

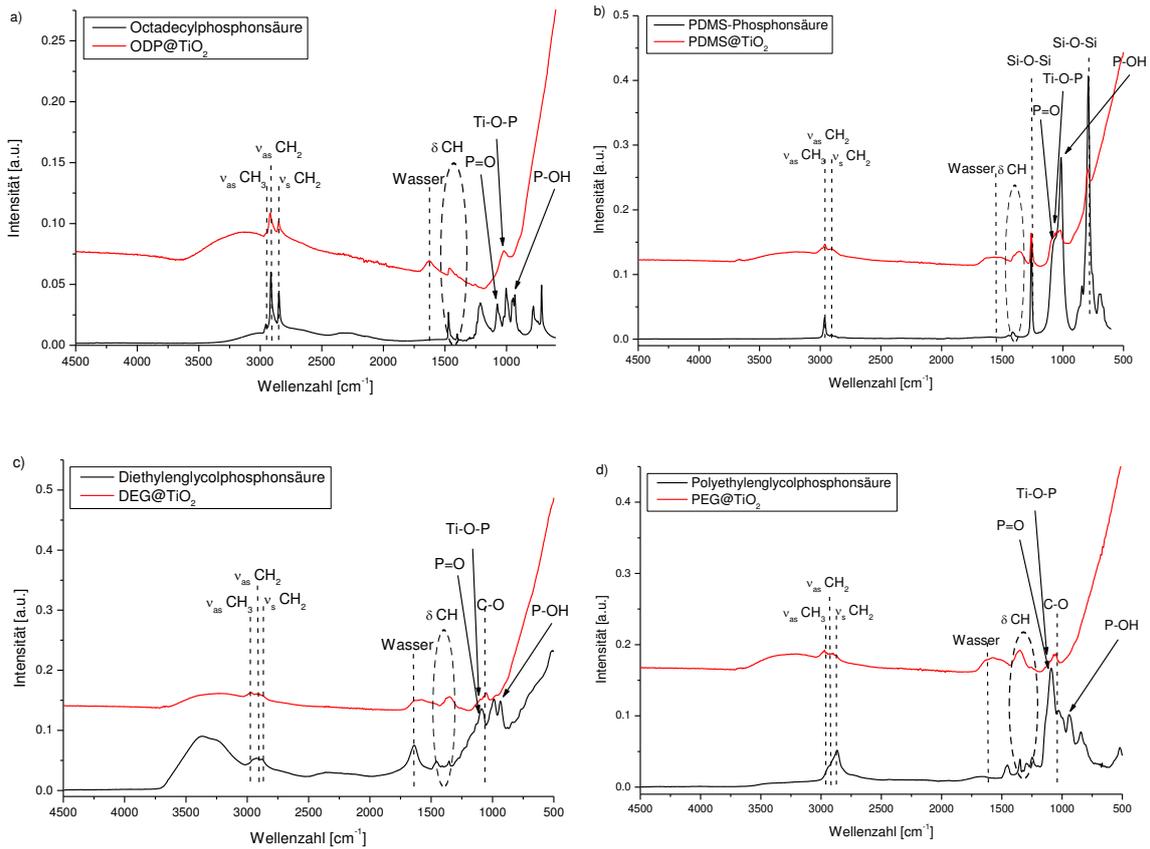


Abbildung 55: FTIR-Spektren der Kupplungsreagenzien und der entsprechend modifizierten Partikel: a) Octadecylphosphonsäure und ODP@TiO₂, b) PDMS-Phosphonsäure und PDMS@TiO₂, Diethylenglycolphosphonsäure und DEG@TiO₂, Polyethylenglycolphosphonsäure und PEG@TiO₂.

Die FTIR-Spektren der jeweiligen Kupplungsreagenzien weisen Banden der P=O-Schwingung bei 1074 cm^{-1} und der P-O-H-Schwingung bei 930 cm^{-1} auf. Diese erscheinen nicht in den Spektren der funktionalisierten Partikel, wohingegen auch dort die für die Kupplungsreagenzien typischen Banden der C-H-Schwingungen bei 2941 cm^{-1} , 2920 cm^{-1} , 2850 cm^{-1} und 1390 cm^{-1} , der C-O-C-Schwingung der Ethylenglycolketten bei 1043 cm^{-1} und der Si-O-Si-Schwingung bei 1259 cm^{-1} und 798 cm^{-1} vorhanden sind. Darüber hinaus tritt in allen Spektren der modifizierten Titandioxidnanopartikel eine breite Bande zwischen 970 cm^{-1} und 1170 cm^{-1} auf. Diese kann auf die Bildung einer P-O-Ti-Bindung zurückgeführt werden.⁷³ Diese Ergebnisse stimmen mit bereits publizierten Arbeiten überein und beweisen die kovalente Anbindung von Phosphonsäuren an die Titandioxidoberfläche.⁹⁴ Die Banden des adsorbierten Nitrats bei 1532 cm^{-1} , 1404 cm^{-1} und 1315 cm^{-1} (Abbildung 25), die in den Spektren der unmodifizierten Partikel sehr prominent sind, treten in den Spektren der modifizierten Partikel nicht mehr auf. Die Bindung der Kupplungsreagenzien an die Partikeloberfläche ist also deutlich stärker als die Adsorption des Nitrats, wodurch dieses vollständig verdrängt wird.

Die Bindung der Phosphonsäuren an die Oberfläche der Titandioxidnanopartikel kann über eine Vielzahl von Bindungsmodi stattfinden. Neben den mono-, di- und tridentaten Bindungsmodi ist auch die zusätzliche Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen möglich (Abbildung 5).

Ausgehend von den FTIR-Spektren ist es schwierig, festzustellen, welcher Bindungsmodus vorliegt. Das Fehlen der P=O- und der P-OH-Schwingung spricht nicht eindeutig für einen tridentaten Bindungsmodus, da Wasserstoffbrückenbindungen möglich sind. Für Titanphosphonatschichtstrukturen wurde ein tridentater Bindungszustand vorgeschlagen²⁶¹ wie er auch in geschichteten Titanphosphonaten auftritt,²⁶² so dass zu erwarten ist, dass auch im Fall der Oberflächenfunktionalisierung die Ausbildung von $\text{RP}(\text{OTi})_3$ -Einheiten vorherrschend ist.⁷³ Zur weiteren Charakterisierung wurden ^{31}P - und ^{13}C -Festkörper-NMR-Spektren (Abbildung 56 und Abbildung 57) angefertigt.

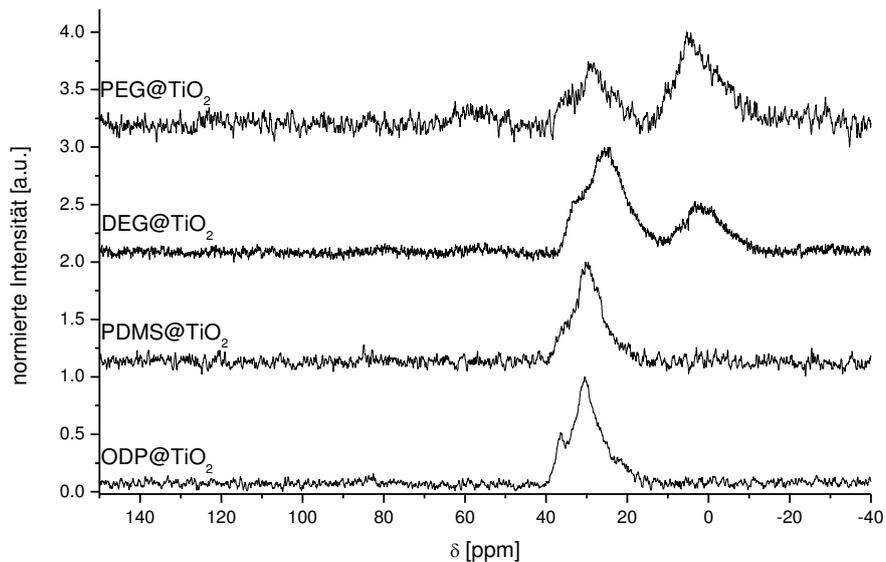


Abbildung 56: ^{31}P -Festkörper-NMR der isotrop mit hydrophilen und hydrophoben Kupplungsreagenzien modifizierten Titandioxidnanopartikel (aufgenommen neun Tage nach der Partikelfunktionalisierung).

Die ^{31}P -NMR-Spektren zeigen ebenfalls die Anbindung der Phosphonsäuren an die Partikeloberfläche. Die Spektren der mit Octadecyl- und PDMS-Phosphonsäure modifizierten Partikel besitzen ein Hauptsignal bei 30,5 ppm beziehungsweise 29,8 ppm. Dieses stammt von einem tridentaten Bindungsmodus und korrespondiert mit den Ergebnissen von Mutin *et al.*⁹⁵ Das Auftreten der kleineren Signale bei 36,5 ppm beziehungsweise 35,5 ppm lässt sich auf einen kleineren Anteil einer bidentat gebundenen Spezies zurückführen. Weitere Signale,

die auf einen monodentaten Bindungszustand hindeuten, sind nicht vorhanden. Ein ebensolches Verteilungsmuster der Bindungsmodi wurde von Vioux *et al.* für die Oberflächenfunktionalisierung von Titandioxid mit Phenylphosphonsäure gefunden.⁷³

Im Fall der hydrophilen Kupplungsreagenzien ist die Auswertung der ³¹P-Festkörper-NMR-Spektren komplexer. Die mit Diethylenglycolphosphonsäure modifizierten Partikel weisen zwar hauptsächlich ebenfalls die Signale des tridentaten und bidentaten Bindungsmodus bei 24,8 ppm beziehungsweise 32,5 ppm auf, zusätzlich ist aber ein weiteres Signal bei 1,8 ppm vorhanden. Im Spektrum der mit PEG-Phosphonsäure modifizierten Partikel treten die Signale des tridentaten und bidentaten Bindungsmodus stärker abgeschwächt auf, das intensivste Signal ist bei 2,5 ppm. Solche niedrigen chemischen Verschiebungen resultieren für gewöhnlich von adsorbierten Phosphatgruppen. Mutin *et al.* konnten zeigen, dass mit Phenylphosphonsäure modifizierte Partikel nach Bestrahlung mit UV-Licht in wässriger Suspension ein ähnliches ³¹P-Festkörper-NMR-Spektrum aufweisen, da die Phosphonsäure photokatalytisch zum Phosphat abgebaut wurde.⁷³ Alle hier gezeigten Festkörper-NMR-Spektren wurden neun Tage nach der Partikelfunktionalisierung gemessen. Dies bedeutet, dass die Ethylenglycol-Kupplungsreagenzien im Gegensatz zu den hydrophoben Kupplungsreagenzien dazu neigen, sich auf der Partikeloberfläche zu zersetzen. Dieser Effekt nimmt mit steigender Molekülmasse und damit auch steigender Hydrophilie zu. Die Zersetzung tritt dabei in den getrockneten Proben bereits bei Tageslicht ein, das heißt, die Zugabe von Wasser und Bestrahlung mit UV-Licht ist nicht notwendig.

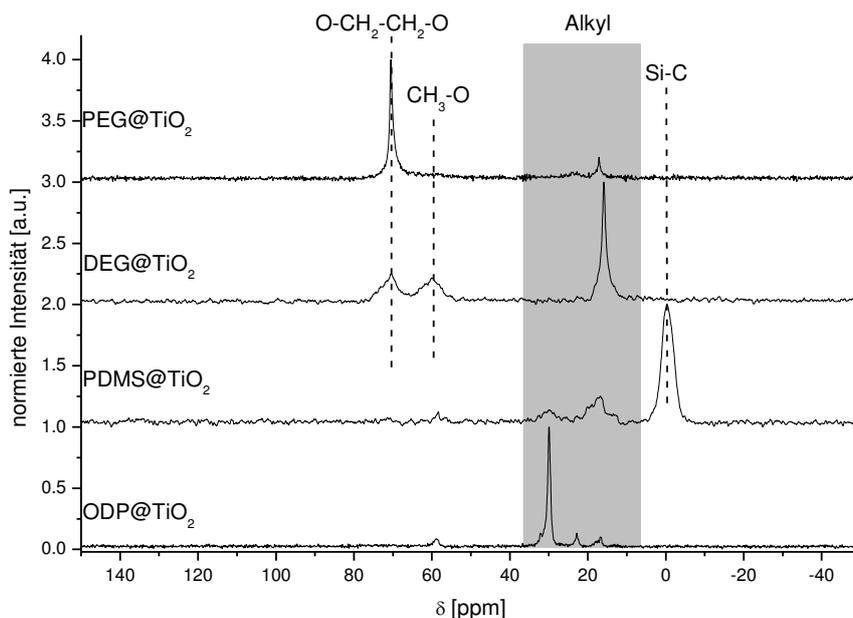


Abbildung 57: ^{13}C -Festkörper-NMR der isotrop mit hydrophilen und hydrophoben Kupplungsreagenzien modifizierten Titandioxidnanopartikel (aufgenommen neun Tage nach der Partikelfunktionalisierung).

Die Spektren der ^{13}C -Festkörper-NMR-Messungen zeigen die erwarteten Signale: In allen Fällen sind die typischen Signale der C-C und C-H-Bindungen der Alkylgruppen zwischen 17 ppm und 30 ppm zu erkennen. In den Spektren der mit PDMS- und PEG-Phosphonsäure funktionalisierten Partikel sind diese relativ schwach ausgeprägt, da hier die Signale der Si-C- bzw. der O-CH₂-CH₂-O-Gruppen bei 0 ppm bzw. 70 ppm dominieren. Letzteres ist auch im Spektrum der mit DEG-Phosphonsäure funktionalisierten Partikel vorhanden, ebenso wie das Signal der O-CH₃-Gruppe bei 60 ppm.

Somit lassen sich aus den spektroskopischen Daten der isotrop modifizierten Titandioxidnanopartikel mehrere Ergebnisse ableiten: Alle verwendeten Phosphonsäuren werden über kovalente Bindungen an die Partikeloberfläche gebunden, wobei der tridentate Bindungsmodus dominiert, allerdings auch der bidentate präsent ist. An der Oberfläche adsorbiertes Nitrat aus der Partikelsynthese wird dabei vollständig verdrängt. Während die hydrophoben Kupplungsreagenzien in trockenem Zustand und bei Tageslicht an der Oberfläche relativ stabil sind, werden die Ethylenglycolkupplungsreagenzien unter diesen Bedingungen zersetzt. Dieser Abbau läuft umso schneller ab, je länger und hydrophiler der organische Rest ist.

Die Oberflächenbelegung der Titandioxidnanopartikel mit den verschiedenen Kupplungsreagenzien wurde aus den TGA-Daten bestimmt (Abbildung 58).

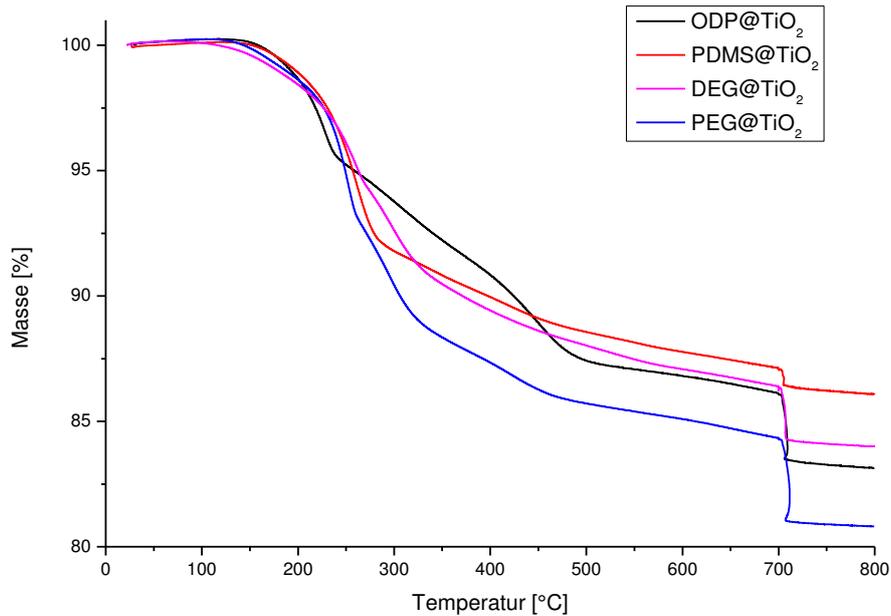


Abbildung 58: TGA-Kurven der isotrop mit hydrophilen und hydrophoben Kupplungsreagenzien modifizierten TiO₂-Nanopartikel.

Da sich bei der Studie zur pH-Wert-Abhängigkeit der Oberflächenbelegung mit Octadecylphosphonsäure herausgestellt hat, dass die Partikel einen hohen Wasser- und Lösemittelgehalt aufweisen, wurden die Partikelproben im TG-Ofen zunächst bei 100 °C für 30 Minuten evakuiert, bevor die eigentliche Messung erfolgte. Die Partikelproben wurden mit einer Heizrate von 20 K/min bis zu einer Temperatur von 700 °C in einer Stickstoffatmosphäre und bis 800 °C in einer Sauerstoff-Stickstoffatmosphäre erhitzt. Die Masseverluste und die sich daraus mit Gleichung 9 ergebende Oberflächenbelegungen sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3: Oberflächenbelegung der in Suspension mit hydrophilen und hydrophoben Kupplungsreagenzien modifizierten Partikel.

Partikel	Massenverlust(150°C-800°C) [%]	Elementaranalyse [%]			σ [Moleküle/nm ²]
		C	H	N	
ODP@TiO ₂	16,84	9,59	1,97	0	3,3
PDMS@TiO ₂	13,89	6,39	1,70	0	0,4
DEG@TiO ₂	15,59	4,65	1,30	0	4,6
PEG@TiO ₂	19,19	4,74	1,21	0	1,2

Diese Daten zeigen mehrere Trends. Zunächst resultiert eine Oberflächenfunktionalisierung mit Kupplungsreagenzien mit höherem Molekulargewicht in einer niedrigeren

Oberflächenbelegung, wie durch den Vergleich der mit Octadecyl- und PDMS-Phosphonsäure beziehungsweise der mit DEG- und PEG-Phosphonsäure modifizierten Partikel festgestellt werden kann. Dies bedeutet, dass die maximale Menge an Kupplungsreagenz, das an die Oberfläche gebunden werden kann, mit steigendem Molekulargewicht abnimmt, da aufgrund des sterischen Anspruchs der bereits adsorbierten Polymere an der Partikeloberfläche eine weitere Modifizierung erschwert wird. Der bereits adsorbierte Polymerfilm bildet dabei eine Art „Diffusionsbarriere“. Diese ist umso ausgeprägter, je größer das Molekulargewicht der Polymere und je höher der bereits vorhandene Grad der Oberflächenbelegung ist. Dieser Effekt wurde schon früher für die *Grafting-to*-Funktionalisierung von Carbon Black mit Polymeren unterschiedlicher Kettenlänge beschrieben.¹²⁹ Dieser sterische Effekt ist bei der Oberflächenfunktionalisierung der Partikel mit PDMS-Phosphonsäure besonders hoch, da die Polysiloxankette hochflexibel ist und einfach um die O-Si-O-Bindung rotieren kann.²⁵¹ Daraus resultiert ein hoher sterischer Anspruch und infolgedessen eine niedrige Oberflächenbelegung. Bereits in einer früheren Arbeit wurde eine Oberflächenbelegung von 0,7 Molekülen/nm² bei einer mittleren molaren Masse der PDMS-Einheit von 850 g mol⁻¹ beschrieben.⁹⁰

Der Grad der Oberflächenbelegung ist im Falle der hydrophilen Kupplungsreagenzien deutlich höher als im Fall der hydrophoben. Die Phosphonsäuregruppe, die als Ankergruppe dient, ist selbst eine hydrophile Gruppe. Somit ist im Fall der hydrophilen Kupplungsreagenzien die „Diffusionsbarriere“ zur Partikeloberfläche schwächer ausgeprägt als bei der Funktionalisierung der Partikel mit hydrophoben Kupplungsreagenzien. Darüberhinaus spielen auch Aggregationsprozesse eine Rolle. Da die Partikel in einem Wasser/Methanolgemisch funktionalisiert wurden, tendieren sie, nach der Modifizierung mit einem hydrophoben Kupplungsreagenz zur Agglomeration. Bei Verwendung der Ethylenglycolphosphonsäuren hingegen bleiben die Partikel gut dispergiert (Abbildung 59). Beide Effekte tragen zu einer höheren Oberflächenbelegung bei Verwendung von hydrophilen Kupplungsreagenzien bei.

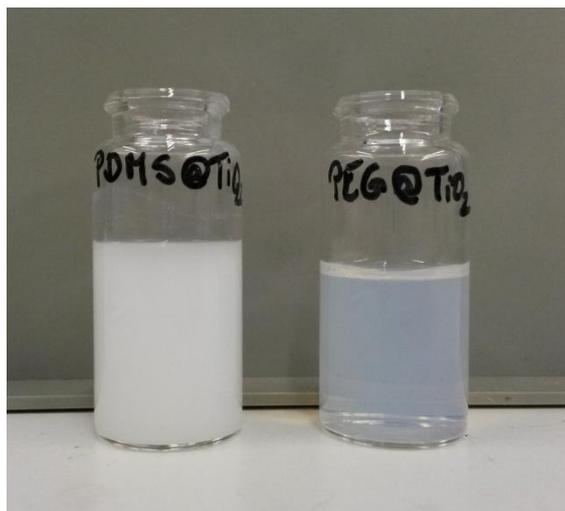


Abbildung 59: Suspensionen von PDMS@TiO₂ (links) und PEG@TiO₂ (rechts).

Die Ergebnisse der Elementaranalyse bestätigen diese Beobachtungen. Zwar ist der Anteil an Organik, der mittels Elementaranalyse gefunden wurde, systematisch etwas niedriger als der Masseverlust in der TGA, die Trends sind jedoch die gleichen. Stickstoff war mittels Elementaranalyse nicht nachweisbar, so dass davon auszugehen ist, dass das aus der Partikelsynthese adsorbierte Nitrat vollständig durch die jeweiligen Kupplungsreagenzien verdrängt wird.

Die hydrophilen und hydrophoben Kupplungsreagenzien sollen später auch zur amphiphilen, anisotropen Oberflächenfunktionalisierung von Titandioxidnanopartikeln verwendet werden. Um auszuschließen, dass die besonderen Eigenschaften dieser Partikel aus einer mittleren Hydrophilie durch die gleichzeitige Funktionalisierung mit einem hydrophilen und einem hydrophoben Kupplungsreagenz resultieren und tatsächlich durch den Januscharakter der Partikel zustande kommen, wurden Partikel mit einer mittleren Hydrophilie durch die statistische Oberflächenfunktionalisierung der Anataspartikel mit einem hydrophilen und einem hydrophoben Kupplungsreagenz synthetisiert. Dazu wurden zur Partikelsuspension sowohl eine 1:1-Mischung aus DEG- und Octadecylphosphonsäure bzw. PEG- und PDMS-Phosphonsäure gegeben. Auch diese Partikel wurden mittels TGA und Elementaranalyse (Tabelle 4) und FTIR-Spektroskopie (Abbildung 60) untersucht.

Tabelle 4: Ergebnisse der TGA und Elementaranalyse der statistisch funktionalisierten Partikel.

Partikel	Massenverlust(150°C-800°C) [%]	Elementaranalyse [%]		
		C	H	N
S-DEG/ODP@TiO ₂	13,8	9,15	1,81	0
S-PEG/PDMS@TiO ₂	13,0	6,54	1,71	0

Aus den Daten der thermischen Analyse wird deutlich, dass eine Oberflächenfunktionalisierung der Partikel stattgefunden hat. Der Massenverlust ist bei den mit den molekularen Kupplungsreagenzien modifizierten Partikeln mit 13,8 % etwas höher als bei den mit den polymeren Kupplungsreagenzien modifizierten Partikeln mit 13,0 %. Zieht man das entsprechend höhere Molekulargewicht in Betracht, ergibt sich eine deutlich niedrigere Oberflächenbelegung für die polymeren Kupplungsreagenzien. Dies entspricht den bereits bei den hydrophil bzw. hydrophob modifizierten Partikeln beobachteten Tendenzen. Die Ergebnisse der Elementaranalyse zeigen den gleichen Trend. Adsorbiertes Nitrat aus der Partikelsynthese konnte nicht mehr nachgewiesen werden, so dass davon auszugehen ist, dass eine vollständige Funktionalisierung der Partikeloberfläche stattgefunden hat. Frühere Untersuchungen zur Koadsorption von unterschiedlichen Phosphonsäuren an die Partikeloberfläche zeigten, dass das Verhältnis der Konzentrationen der Kupplungsreagenzien in der zur Funktionalisierung verwendeten Suspension dem Verhältnis der adsorbierten Konzentrationen entspricht.^{90, 263} Folglich sollten die Partikel gleichermaßen mit dem hydrophilen und dem hydrophoben Kupplungsreagenz funktionalisiert sein.

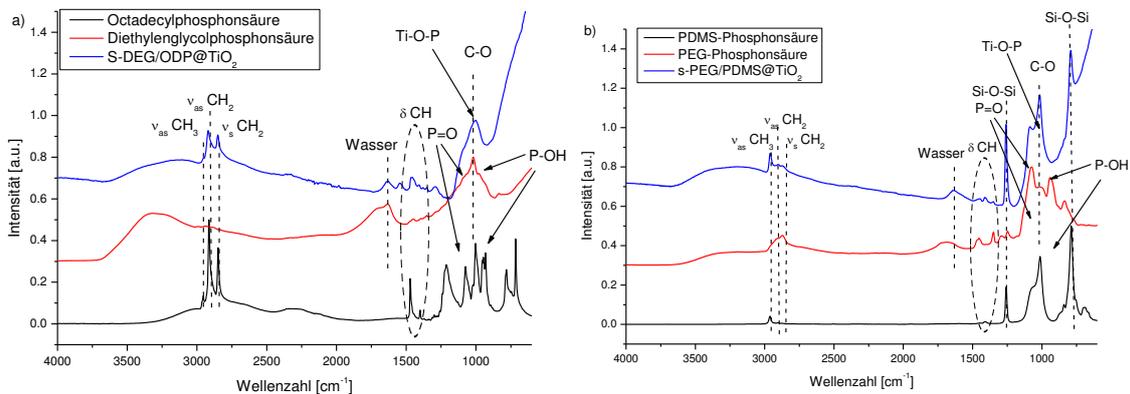


Abbildung 60: FTIR-Spektren der statistisch modifizierten TiO_2 -Nanopartikel und der entsprechenden Kupplungsreagenzien. a) Octadecylphosphonsäure, Diethylenglycolphosphonsäure und statisch mit diesen modifizierte Partikel, b) PDMS- und PEG-Phosphonsäure sowie die entsprechenden statisch modifizierten Partikel.

Zunächst ist durch einen Vergleich der FTIR-Spektren der modifizierten Partikel mit den unmodifizierten Partikeln festzustellen, dass das Signal der N-O-Schwingung bei 1315 cm^{-1} (vgl. Abbildung 25) in allen Fällen vollständig verschwunden ist. Dies stimmt gut mit den Daten der Elementaranalyse überein und bedeutet, dass während der Synthese der Nanopartikel an der Oberfläche adsorbiertes Nitrat vollständig durch die organischen

Kupplungsreagenzien verdrängt wird. Somit spielt es für weitere Untersuchungen keine Rolle, ob die Partikel ursprünglich in salz- oder salpetersaurer Lösung hergestellt wurden.

Das Verschwinden der Banden der P=O-Schwingungen der Kupplungsreagenzien bei 1070 cm^{-1} und das Auftauchen der breiteren Bande bei 1002 cm^{-1} zeigt, dass die Phosphonsäuren chemisch an die Partikeloberfläche gebunden sind. In den Spektren der mit Ethylenglycolphosphonsäure funktionalisierten Partikel tritt zusätzlich zu den Schwingungen der C-H-Gruppen zwischen 1760 und 2980 cm^{-1} auch die C-O-Schwingung bei 1090 cm^{-1} auf. Die Si-O-Si-Schwingung des PDMS-Kupplungsreagenzes verursacht zusätzliche Banden bei 1255 und 789 cm^{-1} . Insbesondere das gemeinsame Auftreten der C-O- und der Si-O-Si-Banden im Spektrum der statistisch mit PEG- und PDMS-Phosphonsäure modifizierten Partikel zeigt eine erfolgreiche Funktionalisierung mit beiden Kupplungsreagenzien an.

3.3.2.3 Modifizierung der TiO_2 -Nanopartikel mit dem Initiatormolekül 11-(2-Brompropanyloxy)-undecylphosphonsäure

Ein Nachteil des bisher verwendeten *Grafting-to-Ansatzes* ist, dass dieser bei der Partikelfunktionalisierung mit sterisch anspruchsvollen, langkettigen Kupplungsreagenzien in niedrigen Oberflächenbelegungen resultiert. Um dieses Problem zu umgehen, sollen die Partikel in einer *Grafting-from*-Polymerisation funktionalisiert werden. Eine sehr robuste Methode ist dabei die oberflächeninitiierte ATRP. Dazu ist zunächst die Modifizierung der Partikel mit einem Initiatorkupplungsreagenz nötig. Als Initiator für die ATRP werden typischerweise α -Halogenester eingesetzt. Aus diesem Grund wurde 11-(2-Brompropanyloxy)-undecylphosphonsäure (Abbildung 47) als Kupplungsreagenz gewählt.

Zur isotropen Modifizierung der TiO_2 -Nanopartikel mit einem Durchmesser von 6 nm oder 18 nm wurden diese zunächst bei einem pH-Wert von 3 in Wasser dispergiert und mit einer Lösung des Initiatormoleküls in Methanol versetzt, so dass die Konzentration in der resultierenden Mischung 2,5 mmol/L betrug. Nach eintägigem Rühren bei Raumtemperatur wurden die Partikel durch Zentrifugation abgetrennt, mit Methanol gewaschen und getrocknet. Die so erhaltenen Partikel wurden mittels FTIR-Spektroskopie (Abbildung 61), Elementaranalyse und TGA (Abbildung 62) charakterisiert.

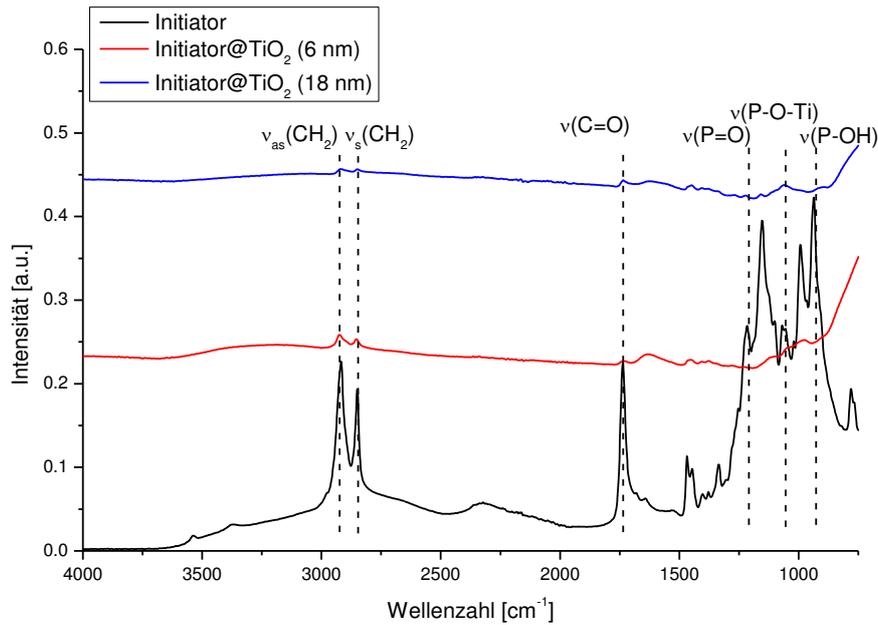


Abbildung 61: FTIR-Spektren des Initiator 11-(2-Brompropanyloxy)-undecylphosphonsäure und isotrop mit Initiator modifizierten Titandioxidnanopartikeln.

Die Banden der P=O- und der P-OH-Schwingung des Initiatormoleküls 11-(2-Brompropanyloxy)-undecylphosphonsäure bei 1153 cm^{-1} und 937 cm^{-1} sind bei den modifizierten Partikeln nicht mehr vorhanden, dafür tritt eine breite Bande der P-O-Ti-Schwingung bei 1001 cm^{-1} (6 nm Partikel) bzw. 1060 cm^{-1} (18 nm Partikel) auf. Damit kann eine erfolgreiche kovalente Anbindung des Kupplungsreagenzes an die Partikeloberfläche nachgewiesen werden. Auch die Bande der C=O-Schwingung der Estergruppe bei 1736 cm^{-1} ist deutlich zu erkennen, so dass die zum Starten der Atom-Transfer-Radikal-Polymerisation (ATRP) benötigte reaktive Gruppe auch nach der Funktionalisierung der Partikel vorhanden ist. Da die TiO_2 -Skelettschwingungen in einer sehr breiten Bande unterhalb 800 cm^{-1} ohne eindeutiges Maximum resultieren,²²⁷ ist eine Normierung der Spektren und damit eine quantitative Auswertung hinsichtlich der Oberflächenbelegung nicht möglich.

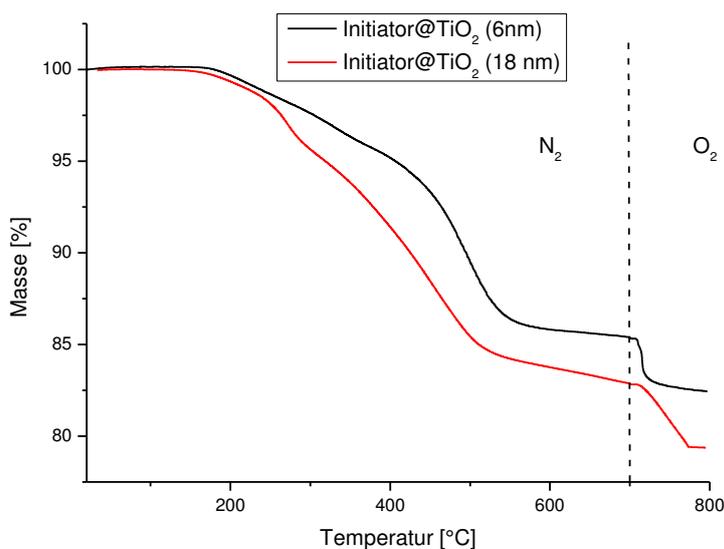


Abbildung 62: TGA-Kurven der isotrop mit dem Initiator-molekül modifizierten Titandioxidpartikel.

Tabelle 5: Ergebnisse der TGA und Elementaranalyse der statistisch funktionalisierten Partikel.

Partikel	Massenverlust(150°C-800°C) [%]	Elementaranalyse [%]		
		C	H	N
Initiator@TiO ₂ (6 nm)	17,6	6,04	1,80	0
Initiator@TiO ₂ (18 nm)	20,6	6,48	1,27	0

Beim Aufheizen unter Stickstoff wird das Kupplungsreagenz in zwei Stufen abgebaut. Die erste Stufe reicht von 150 °C bis 380 °C. Der Masseverlust beträgt im Falle der kleineren Partikel 5,10 %, im Fall der größeren Partikel 7,53 %. Der Masseverlust der zweiten Stufe zwischen 380 °C und 700 °C beträgt bei den kleineren Partikeln 9,57 %, bei den größeren 9,8 %. Die Restmasse nach dem Verbrennen der verbliebenen Organik unter Sauerstoff beträgt 82,4 % bzw 79,4 %. Dieser zweistufige Abbau des Kupplungsreagenzes spricht dafür, dass die eigentliche Initiatorgruppe an der relativ labilen Estergruppe zuerst eliminiert wird. Erst bei höheren Temperaturen wird dann auch der Alkylspacer zwischen dieser und der Phosphonsäuregruppe abgespalten. Das Massenverhältnis zwischen der reaktiven Initiatorgruppe und dem Alkylspacer beträgt 0,8, was auch den Verhältnissen der beiden Stufen der TGA-Kurve entspricht.

Die Kopplung der Thermogravimetrie mit der IR-Spektroskopie (Abbildung 63) bestätigt diese Annahme. Das Spektrum der bei 300 °C abgespaltenen Organik zeigt bei 1768 cm⁻¹ die

Bande der Carbonylgruppe. Bei höheren Temperaturen tritt diese nicht mehr auf. In der zweiten Stufe werden ebenfalls organische Verbindungen abgespalten, erkennbar an der Bande der C-H-Schwingungen bei 2960 cm^{-1} . Dabei handelt es sich um den Alkylspacer des Kupplungsreagenzes. Unter Sauerstoffatmosphäre werden schließlich die noch am Partikel verbliebenen restlichen organischen Bestandteile zu CO_2 verbrannt.

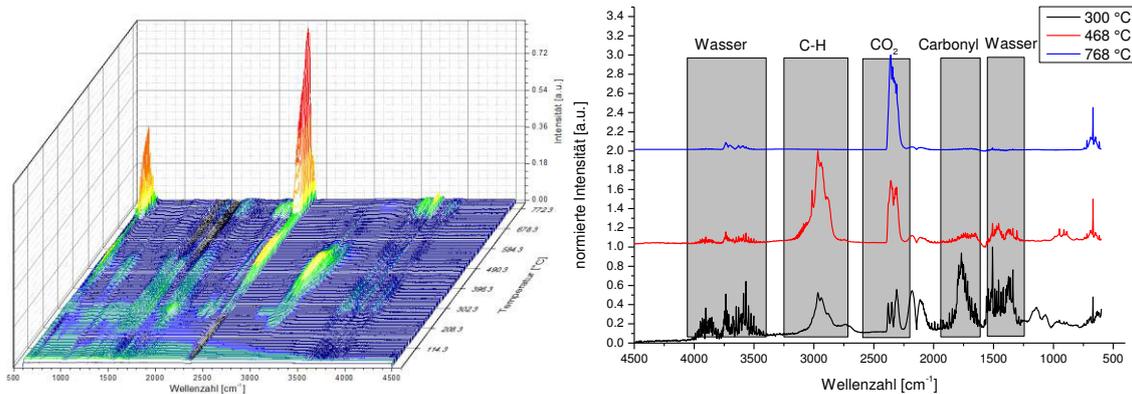


Abbildung 63: TG-IR-Spektren der mit dem Initiator modifizierten TiO_2 -Nanopartikel (18 nm), links: Übersicht, rechts: Spektren bei $300\text{ }^\circ\text{C}$, $468\text{ }^\circ\text{C}$ und $768\text{ }^\circ\text{C}$.

Aus den Masseverlusten während der TGA können mit Gleichung 9 die Oberflächenbelegungen in Molekülen/ nm^2 und mit Gleichung 10 in mmol/g Partikel berechnet werden.

$$\sigma = \frac{\Delta m_M}{m_p * M_R} * \frac{1000}{1\text{ g Partikel}} \quad 10$$

Die erhaltenen Werte sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

Tabelle 6: Oberflächenbelegung der isotrop mit Initiator modifizierten Titandioxidnanopartikel.

Partikel	Oberflächenbelegung [Moleküle/ nm^2]	Oberflächenbelegung [mmol/g Partikel]
Initiator@ TiO_2 (6 nm)	2,7	0,58
Initiator@ TiO_2 (18 nm)	3,0	0,67

Die Oberflächenbelegung der mit dem Initiatormolekül funktionalisierten Titandioxidpartikel ist mit 2,7 bzw. 3,0 Molekülen/ nm^2 etwas kleiner als die der mit Octadecylphosphonsäure funktionalisierten Partikel aufgrund des sterischen Anspruchs der funktionellen Gruppe. Die Oberflächenbelegung der größeren Partikel ist etwas höher als die der kleineren. Diese Beobachtung wurde bereits in einer früheren Arbeit gemacht, und auf die starke

Oberflächenkrümmung von Partikeln mit nur wenigen Nanometern Durchmesser zurückgeführt.⁹⁰ Dadurch ist eine dichte Anordnung der Kupplungsreagenzien wie auf flachen Substraten nicht möglich. Eine Studie zum Vergleich der selbstangeordneten Monolagen von Alkylsilanen auf Silicananopartikeln mit unterschiedlichen Partikelgrößen zeigt, dass eine höhere Krümmung der Oberfläche zur Ausbildung ungeordneterer Monolagen führt.²⁶⁴ Dies bedeutet, dass die Oberflächenbelegung mit abnehmender Partikelgröße abnimmt.

Die Titandioxidnanopartikel mit einer Größe von 6 nm wurden in salpetersaurer Lösung hergestellt. Nach der Funktionalisierung kann auch hier mittels Elementaranalyse kein Nitrat an der Oberfläche nachgewiesen werden.

3.3.2.4 Modifizierung von Silicananopartikeln

Sphärische Silicapartikel können mittels des Stöber-Prozesses sehr einfach in unterschiedlichen Größen hergestellt werden.⁸³ Deshalb bieten sie sich als Modellsystem zur Herstellung von Hybridmaterialien an. Da die Partikel auch in Pickering-Emulsion funktionalisiert werden sollen, ist es nötig, dass die Reaktionsbedingungen an die Anforderungen der Oberflächenfunktionalisierung in Emulsion angepasst werden. Dazu sind zwei nicht miteinander mischbare Lösemittel nötig, die beide eine Oberflächenfunktionalisierung ermöglichen. Häufig kommen in Emulsionen relativ leicht flüchtige organische Lösemittel als Ölphase zum Einsatz, sodass nur moderate Temperaturen zur Reaktion verwendet werden können. Außerdem sollte die Reaktion möglichst schnell verlaufen, um zu verhindern, dass die Partikel an der Phasengrenzfläche rotieren und die Diskriminierung der beiden Hemisphären verschlechtert wird. Schließlich muss die Reaktion des Kupplungsreagenzes mit der Partikeloberfläche sowohl in der wässrigen als auch in der organischen Phase stattfinden.

Aus diesen Gründen wurde versucht, die Reaktionsbedingungen in Suspension zu optimieren. Als Kupplungsreagenz wurde zunächst 10-Dimethylethoxysilyl-undec-1-yl-2-bromopropanoat (Abbildung 48) gewählt. Dieses bietet den Vorteil, dass es nur eine reaktive Gruppe besitzt, so dass, sollte es zur Homokondensation kommen, lediglich das Dimer gebildet wird. Dieses bleibt weiterhin in Lösung und kann daher einfach von den Partikeln abgetrennt werden. Somit werden die nachfolgenden Analysen nicht beeinträchtigt. Die Charakterisierung aller Proben erfolgte mittels TGA und FTIR-Spektroskopie. Auf die

Durchführung von Elementaranalysen wurde verzichtet, da bereits bei den funktionalisierten Titandioxidnanopartikeln eine Übereinstimmung der Daten aus der TGA, FTIR-Spektroskopie und Elementaranalyse gezeigt wurde.

Eine wässrige Silicapartikelsuspension wurde mit einer methanolischen Lösung des Kupplungsreagenzes versetzt, so dass die Konzentration in der resultierenden Reaktionsmischung 2,5 mmol/L betrug. Ein Teil der Suspension wurde mit Ammoniaklösung, ein anderer mit NaF versetzt. Typische Basen wie Ammoniak oder Triethylamin deprotonieren Si-OH-Gruppen an der Oberfläche und erleichtern somit die Adsorption.²⁶⁵ Fluoridionen hingegen können durch ihre hohe Elektronegativität Si-O-Bindungen spalten, wobei sie bevorzugt mit den Si-O-Si-Bindungen des Gitters und weniger mit den Si-OH-Gruppen an der Oberfläche reagieren.^{266, 267} Dadurch werden mehr reaktive Gruppen an der Partikeloberfläche erzeugt. Die Reaktionen wurden sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 90°C durchgeführt. Nach jeweils zwei Stunden, einem Tag und drei Tagen wurden Proben entnommen, die Partikel abgetrennt, mit Methanol gewaschen und mittels TGA (Tabelle 7) und FTIR-Spektroskopie (Abbildung 64) analysiert.

Tabelle 7: Masseverluste der Silicananopartikel nach den Modifizierungsversuchen mit 10-Dimethylethoxysilyl-undec-1-yl-2-bromopropanoat in wässriger Suspension.

Ansatz	Zusatz	Temperatur [°C]	Masseverlust (250-800°C) [%]		
			2h	1d	3d
A	---	RT	9,5	7,8	10,9
B	NH ₃	RT	9,0	7,1	6,15
C	NaF	RT	7,3	7,7	7,01
D	---	90°C	6,8	6,6	9,1
E	NH ₃	90°C	6,6	7,5	12,6
F	NaF	90°C	6,4	6,2	6,5

Der Masseverlust von unfunktionalisierten SiO₂-Nanopartikeln zwischen 250 °C und 800 °C beträgt in der TGA 7,0 %. Bereits früher wurde von einem Kohlenstoffgehalt von 4,2 % in Silicapartikeln, die mittels des Stöber-Prozesses hergestellt wurden, berichtet. Dieser kann auf nicht vollständig hydrolysiertes Tetraethylorthosilicat zurückgeführt werden, was zu einem gewissen Anteil an Ethoxygruppen in der SiO₂-Matrix führt.²⁵⁵

Die Masseverluste nach den Funktionalisierungsversuchen mit 10-Dimethylethoxysilyl-undec-1-yl-2-bromopropanoat in wässriger Suspension sind in einem ähnlichen Bereich wie

der der unmodifizierten Partikel, so dass davon ausgegangen werden kann, dass eine Funktionalisierung bei schonenden Bedingungen nicht stattgefunden hat. Lediglich durch den Zusatz von Ammoniaklösung und dreitägigem Rühren bei 90 °C kann eine signifikante Zunahme des Masseverlustes verzeichnet werden. Die Zugabe von Natriumfluoridlösung führt nicht zu einer erfolgreichen Funktionalisierung. Üblicherweise wird die Spaltung der Si-O-Bindung durch Fluoridionen im Sauren durchgeführt. Eine entsprechende Einstellung des pH-Wertes wurde jedoch nicht vorgenommen, um ein Auflösen der Partikel durch entstehendes HF zu vermeiden.^{266, 267}

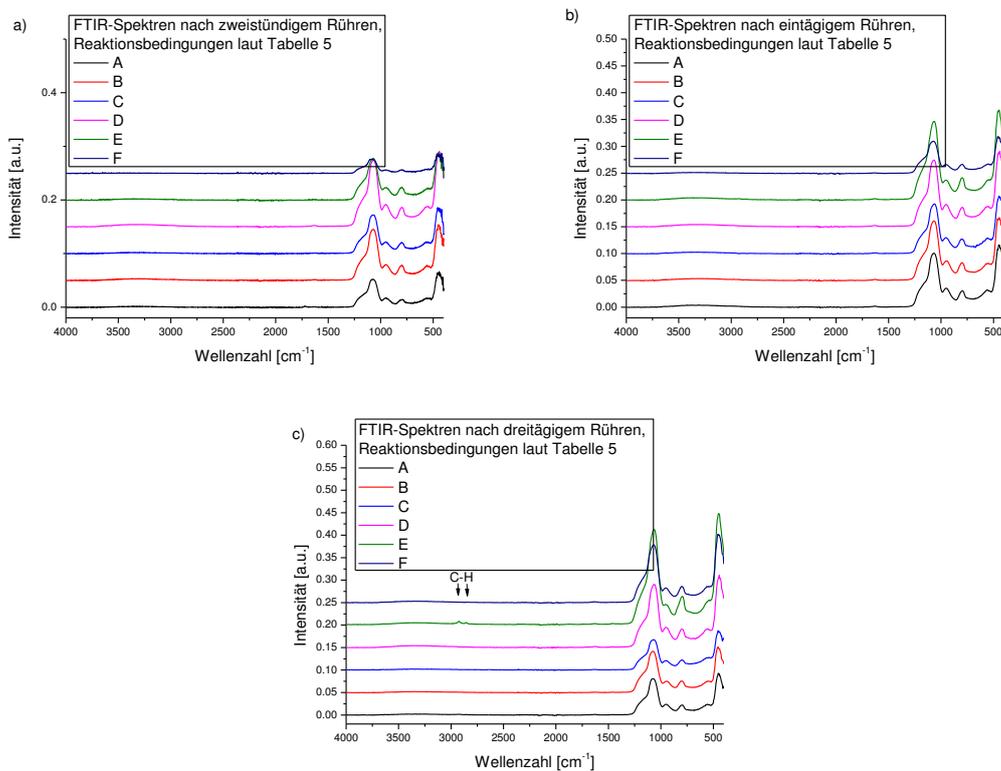


Abbildung 64: FTIR-Spektren der SiO₂-Modifizierung in wässriger Suspension, a) nach 2 h, b) nach 1 d, c) nach 3 d. Reaktionsbedingungen laut Tabelle 7.

In den FTIR-Spektren sind vor allem die Signale der SiO₂-Partikel zu erkennen. Lediglich bei den Partikeln, die für drei Tage bei 90 °C in verdünnter Ammoniaklösung gerührt wurden (Abbildung 64c, E) treten bei 2856 cm⁻¹ und 2926 cm⁻¹ Banden auf, die sich auf C-H-Schwingungen zurückführen lassen. Dies spricht dafür, dass in diesem Fall eine Oberflächenmodifizierung stattgefunden hat. Die Ergebnisse der FTIR-Untersuchung decken sich somit mit denen der TGA-Studie.

Diese Testreihe zeigt, dass die Reaktion von Ethoxysilanen mit der Partikeloberfläche lange Reaktionszeiten, hohe Reaktionstemperaturen und eine basische Reaktionslösung benötigen. Diese Bedingungen sind mit der anisotropen Modifizierung von Silicananopartikeln in Emulsion nicht vereinbar.

Die Hydrolysegeschwindigkeit von Chlorsilanen ist signifikant höher als die der entsprechenden Ethoxysilanen.¹¹⁷ Aus diesem Grund wurde die Messreihe mit 10-Dimethylchlorsilyl-undec-1-yl-2-bromopropanoat wiederholt. Proben aus den jeweiligen Suspensionen wurden nach einer Stunde und nach drei Tagen entnommen, die Partikel gewaschen, getrocknet und mittels TGA (Tabelle 8) charakterisiert.

Tabelle 8: Masseverluste der Silicananopartikel nach den Modifizierungsversuchen mit 10-Dimethylchlorsilyl-undec-1-yl-2-bromopropanoat in wässriger Suspension.

Ansatz	Zusatz	Temperatur [°C]	Masseverlust (250-800 °C) [%]	
			1h	3d
A	---	RT	8,3	15,3
B	NH ₃	RT	9,6	16,4
C	NaF	RT	9,3	13,4
D	---	90°C	9,6	21,5
E	NH ₃	90°C	9,6	24,5
F	NaF	90°C	9,1	19,2

Die Verwendung des Chlorsilans zur Oberflächenfunktionalisierung der Silicananopartikel bringt eine deutliche Verbesserung. Bereits nach einer Stunde Reaktionsdauer ist eine leichte Zunahme des Masseverlustes zu verzeichnen. Nach drei Tagen ist eine deutliche Steigerung der Menge an organischen Substanzen bemerkbar. Dabei führt das Rühren bei erhöhter Temperatur zu einem weiteren Anstieg, ebenso wie die Zugabe von Ammoniaklösung. Die Zugabe von Natriumfluoridlösung führt zu keiner weiteren Verbesserung, viel mehr ist ein etwas geringerer Masseverlust zu verzeichnen.

Zur Oberflächenmodifizierung von Silicananopartikeln mit Alkoxy- und Chlorsilanen ist eine zweistufige Reaktion nötig: Im ersten Schritt muss das Silan hydrolysiert werden, und erst danach kann die Reaktion mit der Partikeloberfläche erfolgen.^{93, 114, 115} Im basischen Milieu ist die Hydrolyse des Silans der langsamere Reaktionsschritt.¹¹⁷ Aus diesem Grund wurde die Reaktion in zwei Stufen getrennt. Zunächst wurde das Silan in einer schwach basischen wässrigen Lösung hydrolysiert. Da diese Reaktion unabhängig von der Reaktion mit der

Partikeloberfläche ist, kann sie auch bei der Modifizierung in Emulsion bei höheren Temperaturen und über einen längeren Zeitraum durchgeführt werden. Aus diesem Grund wurden zwei Testansätze durchgeführt wobei das Kupplungsreagenz einmal über Nacht bei Raumtemperatur (Ansatz A) und einmal über Nacht bei 100 °C (Ansatz B) gerührt wurde. Zwei weitere Ansätze zur Hydrolyse über Nacht bei 100 °C wurden bei pH 11 durchgeführt, wobei der pH-Wert mit Ammoniaklösung (Ansatz C) oder NaOH-Lösung (Ansatz D) eingestellt wurde. Erst danach wurde zu den abgekühlten Reaktionsmischungen die Partikelsuspension gegeben. Nach einer Stunde und nach 3 Tagen Rühren der Suspension bei Raumtemperatur wurden Proben entnommen, die Partikel isoliert und mittels TGA (Tabelle 9) und FTIR-Spektroskopie (Abbildung 65) untersucht.

Tabelle 9: Masseverluste während der TGA der in Suspension mit 10-Dimethylethoxysilyl-undec-1-yl-2-bromopropanoat modifizierten Silicananopartikel nach vorheriger Hydrolyse des Silans.

Ansatz	Hydrolysetemperatur	pH-Wert-Einstellung	Masseverlust (250-800 °C) [%]	
			1h	3d
A	Raumtemperatur	---	9,1	10,6
B	100 °C	---	7,3	11,5
C	100 °C	NH ₃	8,6	36,7
D	100 °C	NaOH	8,8	29,1

Ohne Einstellung des pH-Wertes, das heißt bei einem pH-Wert von 9,6 sind die Masseverluste nach einer Stunde in einem ähnlichen Bereich wie der der unfunktionalisierten Partikel. Über einen Zeitraum von drei Tagen ist ein minimaler Anstieg zu verzeichnen. Eine Erhöhung der Hydrolysetemperatur auf 100 °C führt ebenfalls zu einer geringfügigen Zunahme des Funktionalisierungsgrades.

Auch bei einem höheren pH-Wert (pH = 11) ist nach einer Stunde Reaktionsdauer keine nennenswerte Funktionalisierung festzustellen. Nach dreitägigem Rühren bei Raumtemperatur nach vorheriger Hydrolyse des Silans bei 100 °C jedoch ist eine deutliche Zunahme des Masseverlustes während der TGA zu verzeichnen. Generell hat der pH-Wert also einen wesentlichen Einfluss auf die Funktionalisierung. Die Art der verwendeten Base spielt eine kleinere Rolle, jedoch kann durch die Verwendung von Ammoniak ein etwas höherer Funktionalisierungsgrad erreicht werden.

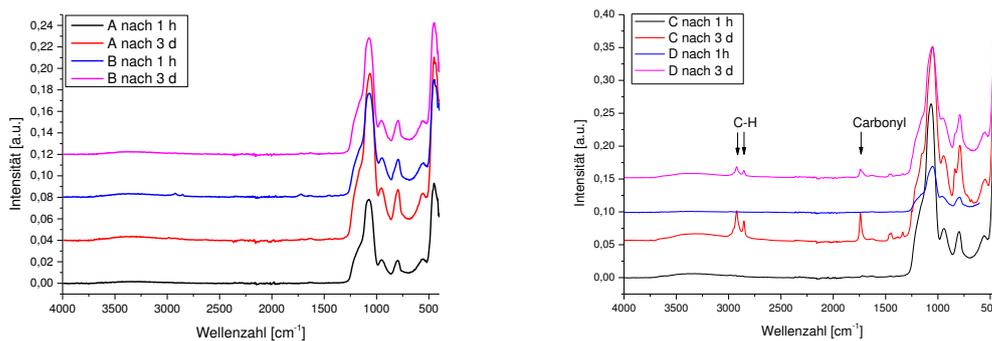


Abbildung 65: FTIR-Spektren der in Suspension mit 10-Dimethylethoxysilyl-undec-1-yl-2-bromopropanoat modifizierten Silicananopartikel nach vorheriger Hydrolyse des Silans.

Die FTIR-Spektren der Modifizierungsversuche mit 10-Dimethylethoxysilyl-undec-1-yl-2-bromopropanoat nach vorheriger Hydrolyse des Silans bei Raumtemperatur und 100 °C weisen sowohl nach einstündigem als auch nach dreitägigem Rühren keine Banden der C-H-Schwingungen auf. Somit kann davon ausgegangen werden, dass hier keine Funktionalisierung stattgefunden hat. Bei einem höheren pH-Wert zeigt sich nach einstündigem Rühren das gleiche Bild, nach drei Tagen hingegen sind deutlich die symmetrische und asymmetrische Schwingung der CH₂-Gruppen bei 2927 cm⁻¹ und 2855 cm⁻¹ und die Bande der Carbonylschwingung bei 1742 cm⁻¹ zu erkennen. Damit stützen die FTIR-Spektren die Ergebnisse der TGA, dass bei einem pH-Wert von 11 eine Funktionalisierung der Silicapartikel nach vorheriger Hydrolyse des Silans innerhalb von drei Tagen möglich ist. Diese Funktionalisierung ist zwar bei Raumtemperatur möglich, allerdings verläuft die Reaktion auch nach vorheriger Hydrolyse des Silans sehr langsam und ist damit keine Option für die anisotrope Oberflächenfunktionalisierung in Pickering-Emulsion.

Auch die Funktionalisierung der Partikel mit 10-Dimethylchlorsilyl-undec-1-yl-2-bromopropanoat wurde nach vorheriger Hydrolyse des Silans durchgeführt. Der Hydrolyseschritt wurde über Nacht bei 100 °C durchgeführt, die Einstellung des pH-Wertes erfolgte mit verdünnter Natronlauge. Die erhaltenen Partikel wurden mittels TGA (Tabelle 10) und FTIR-Spektroskopie untersucht.

Tabelle 10: Masseverluste während der TGA der in Suspension mit 10-Dimethylchlorsilyl-undec-1-yl-2-bromopropanoat modifizierten Silicananopartikel nach vorheriger Hydrolyse des Silans.

Ansatz	pH	Masseverlust (250-800 °C) [%]	
		1h	3d
A	9,6	8,6	13,2
B	12	8,4	14,0

Der Masseverlust der Proben nach einstündigem Rühren bei Raumtemperatur mit dem zuvor hydrolysierten Chlorsilan ist nur geringfügig höher als der der unfunktionalisierten Partikel. Erst nach drei Tagen ist eine signifikante Oberflächenfunktionalisierung feststellbar. Der Masseverlust fällt aber mit etwa 14 % deutlich geringer aus als bei der direkten Funktionalisierung mit dem Chlorsilan oder der Funktionalisierung mit dem Ethoxysilan nach vorheriger Hydrolyse. Die Hydrolysegeschwindigkeit von Chlorsilanen ist deutlich höher als die der Ethoxysilane. Dies spricht dafür, dass während des Hydrolyseschrittes ein Teil des Chlorsilans zum Dimer reagiert ist und deshalb nicht zur Reaktion mit der Partikeloberfläche zur Verfügung stand.

Die jeweils höchsten Oberflächenbelegungen und zugehörigen Funktionalisierungsbedingungen sind in Tabelle 11 aufgelistet.

Tabelle 11: Maximal erreichte Oberflächenbelegungen bei der Funktionalisierung von Silicananopartikeln.

Kupplungsreagenz	Funktionalisierungsbedingungen	Zeit [d]	Oberflächenbelegung σ [Moleküle/nm ²]
Ethoxysilan	Suspension, Zugabe von NH ₃ , 90 °C	3	0,24
Chlorsilan	Suspension, Zugabe von NH ₃ , 90 °C	3	0,76
Ethoxysilan	Vorherige Hydrolyse des Silans bei 100 °C, pH-Wert-Einstellung mit NH ₃ , Funktionalisierung bei Raumtemperatur	3	1,29
Chlorsilan	Vorherige Hydrolyse des Silans bei 100 °C, pH-Wert-Einstellung mit NaOH, Funktionalisierung bei Raumtemperatur	3	0,3

Die aus den TG-Daten berechneten Oberflächenbelegungen der Silicananopartikel sind insgesamt deutlich niedriger als die der Titandioxidpartikel und weit von den Werten für eine dichte Monolage entfernt. Es ist bekannt, dass durch die beiden Methylgruppen am

Siliciumatom keine Ausbildung einer dichten Monolage möglich ist und somit die erhaltenen Oberflächenbelegungen niedriger sind.⁹³ Auch in einer früheren Studie mit dem identischen Silan wurde eine Oberflächenbelegung von 1,3 Moleküle/nm² erreicht.¹²⁶ Durch die Verwendung eines unpolaren Lösemittels wie Isobutylmethylketon, das nicht mit der Partikeloberfläche wechselwirkt und folglich nicht mit dem Kupplungsreagenz konkurriert, und eines hohen Überschusses an Kupplungsreagenz kann die Oberflächenbelegung bis auf 2,2 Moleküle/nm² erhöht werden.

Prinzipiell ist eine Funktionalisierung der Silicananopartikel mit 10-Dimethylchlorsilyl-undec-1-yl-2-bromopropanoat oder 10-Dimethylethoxysilyl-undec-1-yl-2-bromopropanoat bei Raumtemperatur also möglich. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist aber sehr langsam, so dass lange Reaktionszeiten nötig sind. Somit kann eine Rotation der Partikel an der Phasengrenzfläche der Pickering-Emulsion nicht ausgeschlossen werden. Eine kürzere Reaktionszeit (Sekunden bis Minuten) ist möglich zwischen Trichlorsilanen und Siliciumdioxidoberflächen in unprotischen, nahezu wasserfreien Lösemitteln wie Bicyclohexan,^{93, 268} allerdings sind diese Bedingungen bei der Verwendung einer wässrigen Phase in der Pickering-Emulsion nicht erreichbar. Im Falle der Silicananopartikel muss also zur anisotropen Oberflächenfunktionalisierung auf die Fixierung der Partikel an einer festen Phasengrenzfläche, also die Verwendung von Wachs als Ölphase in der Pickering-Emulsion, zurückgegriffen werden.

3.3.3 Modifizierung in Emulsion

3.3.3.1 Vorbemerkungen

Eine Möglichkeit, Nanopartikel anisotrop zu modifizieren ist die Oberflächenfunktionalisierung an Phasengrenzflächen. Insbesondere sogenannte Pickering-Emulsionen, bei denen sich die Partikel an der Grenzfläche zwischen zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten anordnen, eignen sich auf Grund ihrer sehr großen Phasengrenzfläche zur Synthese größerer Mengen an Janus-Nanopartikeln. Häufig wird dazu als Ölphase ein Wachs verwendet, an dessen Oberfläche nach dem Abkühlen der Emulsion die Partikel fixiert sind, um ein Drehen und damit eine homogene Oberflächenmodifizierung zu verhindern.^{160, 162, 163} Dieses Vorgehen zieht allerdings einige Schritte der Aufarbeitung nach sich, wodurch es relativ aufwändig wird. Ist die Reaktion zwischen hydrophobem Kupplungsreagenz und

hydrophiler Partikeloberfläche schnell genug, sollte eine Rotation der Partikel durch die entstehende Amphiphilie verhindert werden.

3.3.3.2 *Anisotrope Oberflächenmodifizierung von Titandioxidnanopartikeln mit hydrophoben Kupplungsreagenzien*

Titandioxidnanopartikel besitzen durch die Oberflächenhydroxylgruppen eine hydrophile Oberfläche. Somit sollte bereits eine anisotrope Oberflächenfunktionalisierung mit hydrophoben Kupplungsreagenzien zu einem amphiphilen Charakter der Partikel führen. Durch die Funktionalisierung einer Hemisphäre in einer Pickering-Emulsion wird demzufolge die Rotation der Partikel eingeschränkt und eine Funktionalisierung der zweiten Hemisphäre mit dem hydrophoben Kupplungsreagenz verhindert. Die anisotrope Oberflächenfunktionalisierung von Titandioxidnanopartikeln mit einer Größe von 6 nm wurde mit Octadecyl- und PDMS-Phosphonsäure durchgeführt. Zusätzlich wurden Titandioxidnanopartikel mit einer Größe von 6 nm und 18 nm mit dem Initiator-Kupplungsreagenz 11-(2-Brompropanyloxy)-undecylphosphonsäure anisotrop funktionalisiert.

Titandioxidnanopartikel mit einem Durchmesser von etwa 6 nm wurden in Wasser dispergiert und mit einem Dispergiergerät gerührt. Eine Lösung des Kupplungsreagenzes in Toluol wurde zugetropft und die Emulsion anschließend gealtert (Abbildung 66). Nach dem Abtrennen, Waschen und Trocknen der Partikel wurden diese mittels FTIR-Spektroskopie und TGA (Tabelle 12) charakterisiert.

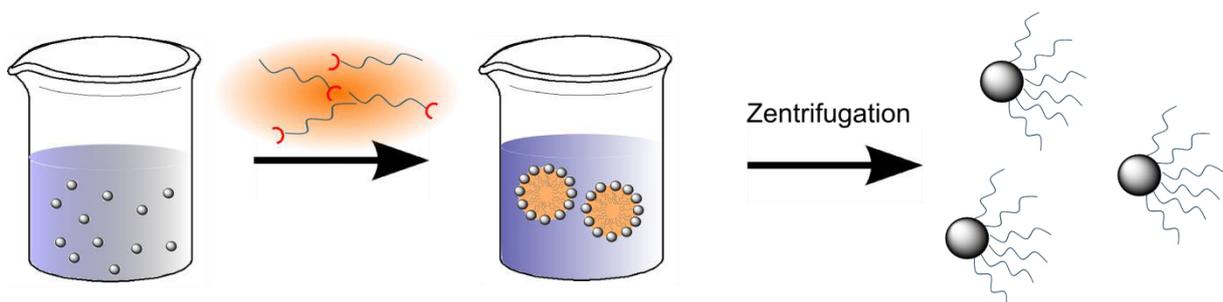


Abbildung 66: Schematische Darstellung der anisotropen Oberflächenfunktionalisierung in Pickering-Emulsion.

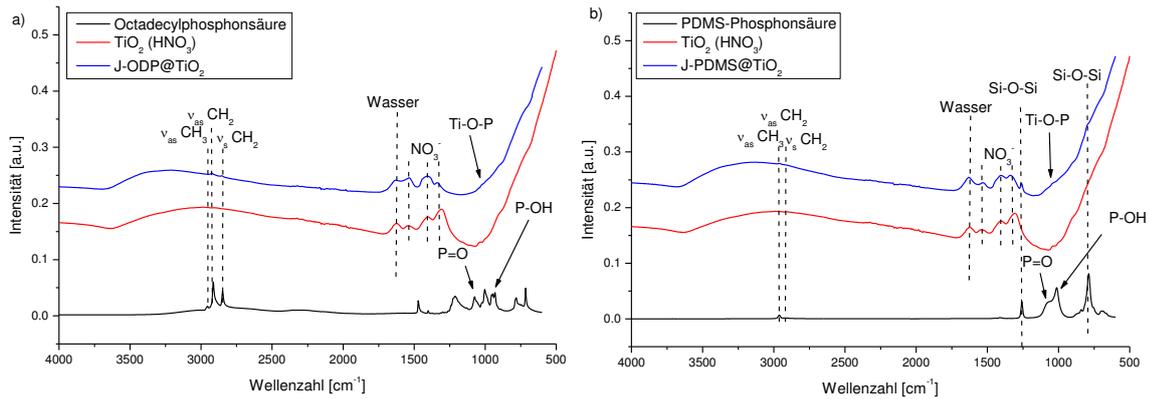


Abbildung 67: FTIR-Spektren der anisotrop mit a) Octadecylphosphonsäure und b) PDMS-Phosphonsäure modifizierten TiO_2 -Nanopartikel.

In den Spektren der anisotrop mit Octadecyl- oder PDMS-Phosphonsäure modifizierten Partikel sind die Signale der P=O- und der P-OH-Schwingung der jeweiligen Phosphonsäuren nicht vorhanden. Die Bande der Ti-O-P-Schwingung ist nur sehr schwach ausgeprägt als Schulter in der breiten Bande der TiO_2 -Gerüstschwingung zu erkennen. Die Signale der C-H-Schwingungen der organischen Kupplungsreagenzien sowie der Si-O-Si-Schwingung der PDMS-Phosphonsäure sind jedoch in den Spektren der Partikel zu erkennen. Dies zeigt, dass eine Funktionalisierung der Partikeloberfläche stattgefunden hat. Die Oberflächenbelegung bezogen auf das gesamte Partikel ist relativ gering, was dafür spricht, dass die gewünschten Janus-Strukturen erhalten wurden. Die drei Banden der NO_3^- -Schwingungen bei 1532 cm^{-1} , 1404 cm^{-1} und 1315 cm^{-1} sind in den Spektren der in Emulsion funktionalisierten Partikel vorhanden, das Nitrat aus der Partikelsynthese wurde also im Gegensatz zu den in Suspension funktionalisierten Partikeln nicht vollständig durch Kupplungsreagenzien verdrängt. Die Bande der C-H-Deformationsschwingung bei 1390 cm^{-1} ist nicht zu erkennen, da sie durch die Nitratbande überlagert wird. Dafür spricht, dass die Intensität dieser Bande bei den funktionalisierten Partikeln höher ist als bei den unfunktionalisierten.

Tabelle 12: Ergebnisse der TGA und Elementaranalyse der anisotrop mit hydrophoben Kupplungsreagenzien modifizierten Titandioxidnanopartikel.

Partikel	Masseverlust (150°C - 800°C) [%]	Elementaranalyse [%]			σ [Moleküle/ nm^2]
		C	H	N	
J-ODP@ TiO_2	12,6	5,70	1,58	0,34	2,4
J-PDMS@ TiO_2	9,5	3,21	1,79	0,57	0,25

Die Massenverluste der in Emulsion funktionalisierten Partikel während der TGA (Tabelle 12) sind signifikant niedriger als die der in Suspension funktionalisierten Partikel. Die Ergebnisse der Elementaranalyse zeigen den gleichen Trend. Zusätzlich konnte auch Stickstoff auf der Oberfläche nachgewiesen werden, der aus nicht vollständig durch die Kupplungsreagenzien verdrängtem Nitrat resultiert. Der Stickstoffgehalt ist deutlich niedriger als der der unfunktionalisierten Partikel. Diese Tatsachen sprechen dafür, dass die gewünschten Janus-Strukturen erhalten wurden.

Die Oberflächenbelegungen, die in Tabelle 12 angegeben sind, wurden mit Gleichung 9 berechnet. Dabei kann die TGA jedoch nur einen Überblick über alle Partikel geben und erlaubt keine Rückschlüsse auf die tatsächliche Oberflächenbelegung auf der funktionalisierten Partikelhemisphäre. Unter der Annahme, dass die Dichte der Kupplungsreagenzien auf der funktionalisierten Hemisphäre genauso hoch ist wie auf den isotrop funktionalisierten Partikeln, kann aus dem Verhältnis der Oberflächenbelegungen mit Gleichung 11 der Anteil eines Partikels, der modifiziert wurde, berechnet werden. Er beträgt bei den anisotrop mit Octadecylphosphonsäure modifizierten Partikeln lediglich 73 %, bei den anisotrop mit PDMS-Phosphonsäure modifizierten Partikeln 63 %.

$$x = \frac{\sigma_{isotrop}}{\sigma_{anisotrop}} \quad 11$$

Das Größenverhältnis von unmodifiziertem zu modifiziertem Partikelteil wird Janusbalance genannt.¹⁵⁹ Es ist abhängig von der Benetzbarkeit der Partikeloberfläche mit den verwendeten Lösemitteln und sollte im idealen Fall 0,5 betragen.²⁶⁹ Die unmodifizierten, hydrophilen Titandioxidnanopartikel werden hauptsächlich von der Wasserphase benetzt und nur ein kleiner Teil des Partikels taucht in die Ölphase ein.¹⁹⁴ Aus diesem Grund ist für die Funktionalisierung der Titandioxidnanopartikel in Pickering-Emulsionen ein Wert von deutlich unter 0,5 für die Janusbalance zu erwarten.

Der deutlich höhere Wert lässt sich mit mehreren Argumenten erklären. Zum einen können an der unfunktionalisierten Hemisphäre der in Emulsion behandelten Partikel Ethanol und 2-Propanol aus der Partikelsynthese adsorbiert sein, ähnlich wie bei den unmodifizierten Partikeln. Dies erhöht den Masseverlust und somit auch die daraus berechnete Oberflächenbelegung.

Des Weiteren sind die an der Phasengrenzfläche zwischen zwei flüssigen Phasen adsorbierten Partikel in gewissem Maße mobil und können sich leicht um ihre eigene Achse bewegen.

Folglich gerät ein größerer Teil des Partikels in Kontakt mit der Ölphase und dem darin enthaltenen hydrophoben Kupplungsreagenz, wodurch der tatsächlich funktionalisierte Teil des Partikels größer ist, als es die Hydrophilie der unfunktionalisierten Partikel erwarten lässt.

Darüber hinaus wird durch die Funktionalisierung mit einem hydrophoben Kupplungsreagenz diese Hemisphäre hydrophober. Die Benetzbarkeit mit der Ölphase wird somit erhöht, das Partikel kann tiefer in diese eintauchen und der modifizierte Anteil wird erhöht. Diese beiden zuletzt aufgeführten Effekte stärken einander, so dass es schlussendlich zu einer Janusbalance deutlich über 0,5 kommt.

Titandioxidnanopartikel mit einem Durchmesser von etwa 6 nm und 18 nm wurden anisotrop in Pickering-Emulsion mit dem zur ATRP benötigten Initiator 11-(2-Brompropanyloxy)-undecylphosphonsäure funktionalisiert. Das Vorgehen war dabei identisch mit dem, das zur anisotropen Modifizierung der Partikel mit hydrophoben Kupplungsreagenzien gewählt wurde. Die Partikel wurden nach dem Waschen und Trocknen mit FTIR-Spektroskopie (Abbildung 68) sowie TGA und Elementaranalyse (Tabelle 13) charakterisiert.

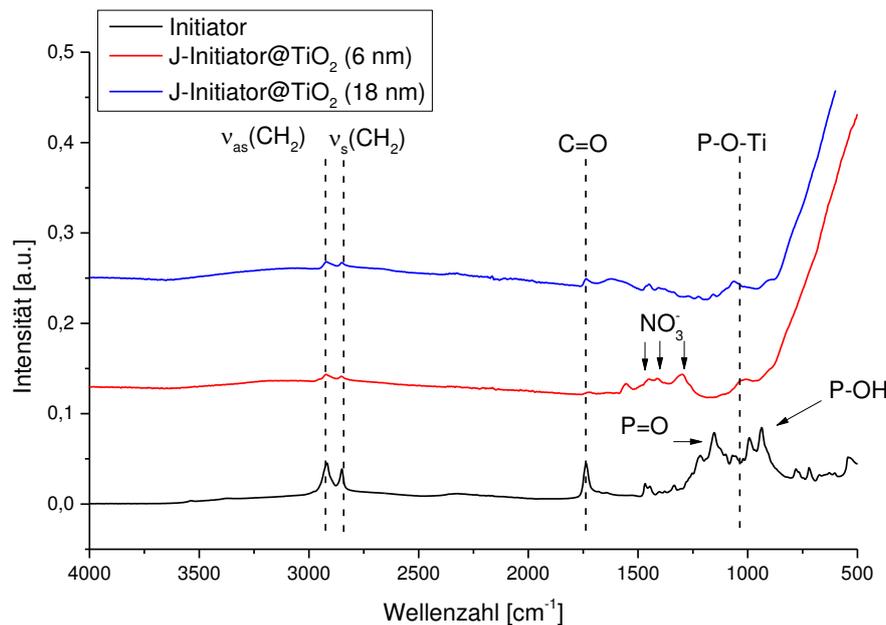


Abbildung 68: FTIR-Spektren vom Initiator 11-(2-Brompropanyloxy)-undecylphosphonsäure und anisotrop mit Initiator modifizierten Titandioxidnanopartikeln.

Auch hier weist das Verschwinden der Banden der P=O- und der P-OH-Schwingungen bei 1153 cm⁻¹ bzw. 937 cm⁻¹ sowie das Erscheinen der breiten P-O-Ti-Bande bei 997 cm⁻¹ eine erfolgreiche kovalente Anbindung des Kupplungsreagenzes an die Partikeloberfläche nach.

Die Banden der CH₂-Schwingungen bei 2918 cm⁻¹ und 2849 cm⁻¹ und der C=O-Schwingung bei 1736 cm⁻¹ sind relativ schwach ausgeprägt und deutlich kleiner als bei den isotrop modifizierten Partikeln, was auf eine niedrigere Oberflächenbelegung hindeutet. Im Spektrum der Partikel mit einer Größe von 6 nm sind die drei Banden der NO₃⁻-Schwingungen bei 1532 cm⁻¹, 1404 cm⁻¹ und 1315 cm⁻¹ vorhanden. Auch hier wurde das Nitrat nicht vollständig von der Partikeloberfläche verdrängt. Die größeren Partikel wurden nicht in salpetersaurer Lösung hergestellt, so dass diese Banden hier nicht auftreten.

Tabelle 13: Oberflächenbelegung der anisotrop mit Initiator modifizierten Titandioxidnanopartikel.

Partikel	Massenverlust (150°C-800°C)[%]	Elementaranalyse [%]			σ(Initiator)	σ(Initiator)
		C	H	N	[Moleküle/nm ²]	[mmol/g Partikel]
J-Initiator@TiO₂ (6nm)	11,6	4,83	1,94	0,68	1,8	0,37
J-Initiator@TiO₂ (18nm)	14,5	4,09	0,95	0	2,1	0,47

Diese niedrigere Oberflächenbelegung kann durch die TG-Analyse bestätigt werden. Im Gegensatz zu den isotrop modifizierten Partikeln mit einem Gesamtmasseverlust von 17,6 % bzw. 20,6 % beträgt dieser bei den anisotrop modifizierten Partikeln lediglich 14,5 % bzw. 11,6 %. Auch hier ist, wie schon im Fall der isotrop funktionalisierten Partikel, die Oberflächenbelegung der kleineren Partikel kleiner als die der größeren. Dies kann mit der starken Krümmung der Partikeloberfläche erklärt werden, die die Ausbildung einer dichten Monolage verhindert.²⁶⁴ Aus den Oberflächenbelegungen, die mit Hilfe der Gleichungen 9 und 10 berechnet wurden, und den Oberflächenbelegungen der isotrop funktionalisierten Partikel ergibt sich eine Janusbalance von 64 % bzw. 70 %. Auch dieser Wert ist höher als der aufgrund der Hydrophilie der verwendeten Partikel erwartete. Die Gründe dafür wurden bereits zuvor diskutiert.

3.3.3.3 Amphiphile Oberflächenfunktionalisierung von Titandioxidnanopartikeln

Ein Vorteil der Verwendung einer flüssigen Ölphase bei der anisotropen Oberflächenmodifizierung in Pickering-Emulsion ist die Möglichkeit, beide Hemisphären in einem Schritt zu funktionalisieren. Besonders geeignet ist dazu die Verwendung eines

hydrophoben Kupplungsreagenzes, das in der Ölphase gelöst wird, und eines hydrophilen Kupplungsreagenzes, das in der Wasserphase gelöst ist.

Durch die unterschiedliche Funktionalisierung beider Hemisphären der Nanopartikel mit jeweils einem hydrophilen und hydrophoben Kupplungsreagenz kann die Amphiphilie der Partikel weiter gesteigert werden. Solchermaßen modifizierte Partikel besitzen eine große strukturelle Ähnlichkeit mit amphiphilen Blockcopolymeren. Die Selbstanordnung solcher Blockcopolymeren kann über die Länge der beiden Blöcke, die hydrophile-hydrophobe Balance gesteuert werden.²⁷⁰ Eine gute Adsorption an der Phasengrenzfläche wird dabei durch eine ausgewogene hydrophile-hydrophobe Balance gewährleistet.²⁷¹ Aus diesem Grund wurden die beiden Hemisphären der Partikel jeweils mit den Kupplungsreagenzien funktionalisiert, deren Kettenlängen sich entsprechen, das heißt mit Octadecyl- und DEG- bzw. PDMS- und PEG-Phosphonsäure.

Titandioxidnanopartikel mit einem Durchmesser von etwa 6 nm wurden in Wasser dispergiert und mit einem Dispergiergerät gerührt. Zunächst wurde eine Lösung des hydrophoben Kupplungsreagenzes in Toluol zugetropft, anschließend eine Lösung des hydrophilen Kupplungsreagenzes in Wasser (Abbildung 69). Danach wurde die Emulsion gealtert, die Partikel abgetrennt, gewaschen, getrocknet und mittels FTIR-Spektroskopie (Abbildung 70) und TGA (Tabelle 14) charakterisiert.

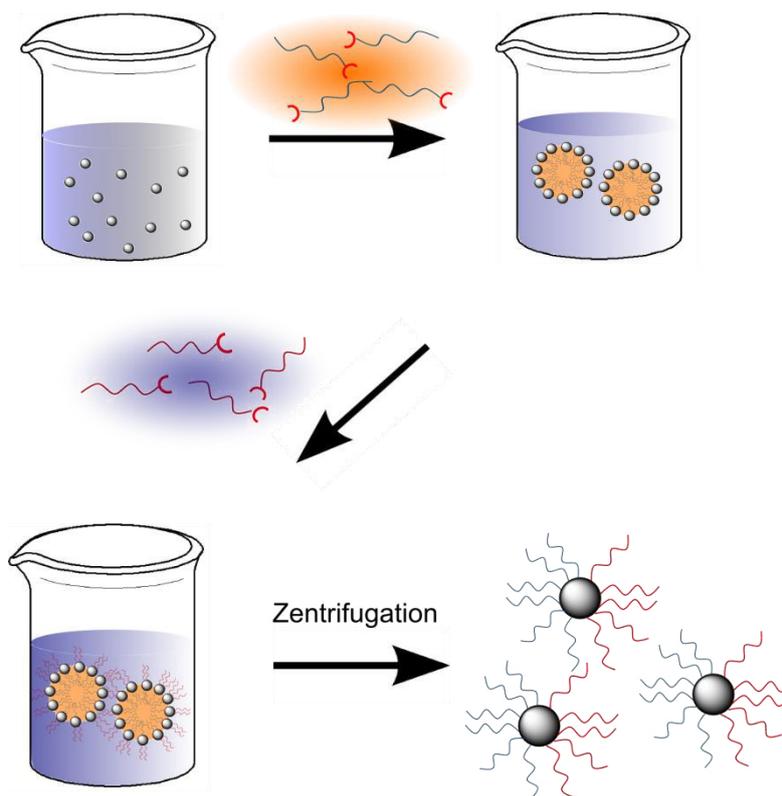


Abbildung 69: Schematische Darstellung der amphiphilen Oberflächenfunktionalisierung in Pickering-Emulsion.

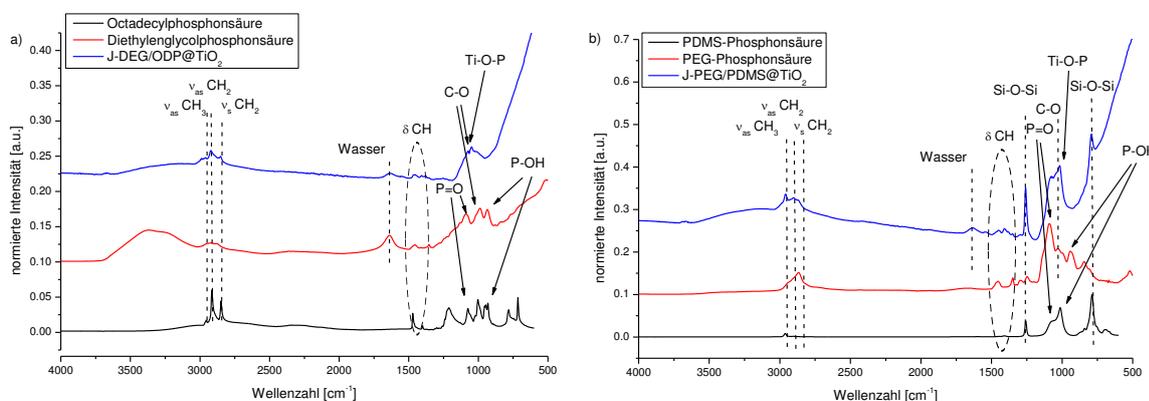


Abbildung 70: FTIR-Spektren der amphiphil modifizierten Titandioxidnanopartikel.

Auch im Falle der amphiphil modifizierten Titandioxidnanopartikel zeigt der Vergleich der FTIR-Spektren der Kupplungsreagenzien und der modifizierten Partikel durch das Verschwinden der P=O-Bande und der P-O-H-Bande sowie das Auftreten der breiten Bande der P-O-Ti-Schwingung zwischen 970 cm^{-1} und 1170 cm^{-1} an, dass die Modifizierung erfolgreich war. Genau wie in den FTIR-Spektren der isotrop mit ethylenglycolbasierten Kupplungsreagenzien modifizierten Partikeln ist auch in den Spektren der amphiphil modifizierten Partikel ein Signal bei 1088 cm^{-1} vorhanden, das sich auf die C-O-C-

Schwingung der Ethylenglycolkette zurückführen lässt. Im Spektrum der amphiphil mit PEG- und PDMS-Phosphonsäure modifizierten Partikel tritt zusätzlich auch die Bande der Si-O-Si-Schwingung der PDMS-Ketten bei 1257 cm^{-1} auf. Die Banden der NO_3^- -Gruppe bei 1532 cm^{-1} , 1404 cm^{-1} und 1315 cm^{-1} , die in den Spektren der in Emulsion mit hydrophoben Kupplungsreagenzien deutlich erkennbar sind, sind in den Spektren der amphiphil funktionalisierten Partikel nicht mehr vorhanden, was für eine Funktionalisierung beider Hemisphären spricht. Das Auftreten der charakteristischen Banden für sowohl das hydrophobe als auch das hydrophile Kupplungsreagenz im Spektrum der amphiphil modifizierten Partikel zeigt, dass eine Funktionalisierung mit beiden Kupplungsreagenzien stattgefunden hat. Da die Oberflächenfunktionalisierung in einer Pickering-Emulsion und damit an der Phasengrenzfläche durchgeführt wurde, und das hydrophobe Kupplungsreagenz nur in der Toluolphase, das hydrophile Kupplungsreagenz nur in der Wasserphase löslich ist, kann davon ausgegangen werden, dass die gewünschten Janus-Strukturen erhalten wurden.

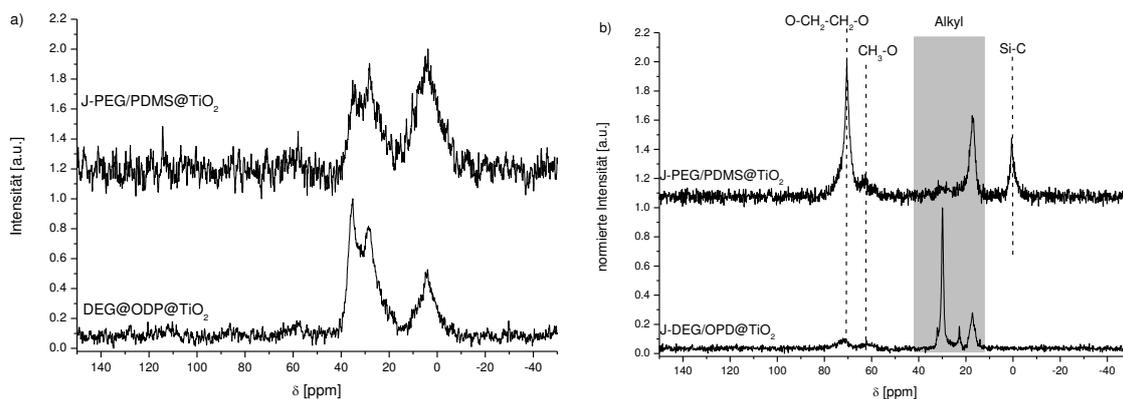


Abbildung 71: a) ^{31}P - und b) ^{13}C -Festkörper-NMR-Spektren der amphiphil funktionalisierten Partikel.

Die Charakterisierung der amphiphil modifizierten Partikel erfolgte zusätzlich mittels Festkörper-NMR-Spektroskopie (Abbildung 71). Die Spektren wurden jeweils neun Tage nach der Synthese aufgenommen. Die ^{31}P -NMR-Spektren weisen drei Signale auf. Die Peaks bei 35,0 ppm und 28,4 ppm bei den mit Octadecyl- und DEG-Phosphonsäure funktionalisierten Partikeln beziehungsweise 35,2 ppm und 28,2 ppm bei den mit PDMS- und PEG-Phosphonsäure modifizierten Partikeln entsprechen dem bi- und tridentaten Bindungsmodus der Phosphonsäuren an der Partikeloberfläche.⁹⁵ Das Signal bei 4,0 ppm beziehungsweise 3,8 ppm resultiert aus einer Phosphatspezies an der Partikeloberfläche, die durch die photokatalytische Zersetzung der hydrophilen Kupplungsreagenzien während der Lagerung entstanden ist. Somit weisen die ^{31}P -Festkörper-NMR-Spektren der amphiphil

modifizierten Partikel alle Signale auf, die auch in den einzelnen Spektren der isotrop funktionalisierten Partikel vorhanden sind. Das gleiche gilt auch für die ^{13}C -NMR-Spektren der amphiphil funktionalisierten Partikel. Im Spektrum der mit den molekularen Kupplungsreagenzien sind sowohl die Signale der Alkylkette der Octadecylphosphonsäure zwischen 17 ppm und 30 ppm als auch die Signale der Ethylenglycolkette der DEG-Phosphonsäure bei 62 ppm und 72 ppm vorhanden. Im Spektrum der mit polymeren Kupplungsreagenzien funktionalisierten Partikel treten sowohl die Signale der Si-C-Bindung der PDMS-Phosphonsäure bei 0 ppm als auch die Signale der Ethylenglycolkette der PEG-Phosphonsäure sowie die Signale des Alkylspacers beider Kupplungsreagenzien auf.

Tabelle 14: Ergebnisse der TGA der amphiphil modifizierten Titandioxidnanopartikel.

Partikel	Masseverlust (150°C-800°C) [%]	Elementaranalyse			$\sigma(\text{hydrophob})$ [Moleküle/nm ²]	$\sigma(\text{hydrophil})$ [Moleküle/nm ²]
		C	H	N		
J-DEG/ODP@TiO ₂	17,7	10,09	2,41	0	2,4	1,5
J-PEG/PDMS@TiO ₂	18,1	7,90	2,18	0	0,25	0,5

Die Daten der TGA der amphiphil modifizierten Titandioxidnanopartikel zeigen, dass die Zugabe eines hydrophilen Kupplungsreagenzes zur Pickering-Emulsion im Vergleich zu den anisotrop modifizierten Partikeln in einer Zunahme der Oberflächenbelegung resultiert. Mit der Annahme, dass die Oberflächenbelegung mit dem hydrophoben Kupplungsreagenz unabhängig von der Zugabe des hydrophilen Kupplungsreagenzes ist, kann aus den TGA-Daten der anisotrop modifizierten Partikel (Tabelle 12) und den TGA-Daten der amphiphil funktionalisierten Partikel die Oberflächenbelegung auf den beiden Hemisphären der amphiphilen Partikel mit Gleichung 9 berechnet werden. Die Oberflächenbelegung mit den hydrophilen Kupplungsreagenzien beträgt 1,5 Moleküle/nm² bzw. 0,5 Moleküle/nm².

Die zuvor getroffene Annahme vernachlässigt die in Kapitel 3.2.3.2 angeführten Argumente für eine erhöhte Janusbalance im Fall der anisotrop modifizierten Partikel. Durch die Funktionalisierung der zweiten Hemisphäre sollte kein Lösemittel mehr adsorbiert sein und den Masseverlust erhöhen. Durch die erhöhte Hydrophilie der zweiten Hemisphäre durch die Funktionalisierung mit den ethylenglycolbasierten Kupplungsreagenzien und der daraus resultierenden Amphiphilie der Partikel wird die Mobilität der Partikel an der Oberfläche eingeschränkt. Somit dürfte die tatsächliche Oberflächenbelegung mit den hydrophilen Kupplungsreagenzien höher ausfallen.

Mittels der Elementaranalyse kann kein Stickstoff nachgewiesen werden. Dies deutet darauf hin, dass beide Hemisphären funktionalisiert wurden und die Kupplungsreagenzien das an der Partikeloberfläche adsorbierte Nitrat verdrängt haben.

Die zur Charakterisierung der amphiphil funktionalisierten Partikel verwendeten spektroskopischen und thermischen Methoden ermöglichen nur einen Überblick über die gesamten Partikel. Ein definitiver Nachweis des gewünschten Janus-Charakters der Partikel ist mit diesen Techniken nicht möglich. Jedoch konnte gezeigt werden, dass die Partikel jeweils mit dem hydrophilen und dem hydrophoben Kupplungsreagenz funktionalisiert sind. Da beide Kupplungsreagenzien in unterschiedlichen Phasen gelöst waren, ist dies ein deutlicher Hinweis für die Bildung von Janus-Strukturen an der Grenzfläche zwischen zwei flüssigen Phasen.

3.3.4 Funktionalisierung mit länger-kettigen Polymeren mittels Atom-Transfer-Radikalpolymerisation (ATRP)

Um die anisotrope Modifizierung mittels Elektronenmikroskopie sichtbar zu machen, ist eine Modifizierung mit möglichst langkettigen Kupplungsreagenzien – idealerweise mit Polymeren notwendig. In Kapitel 3.2.1.2 wurde gezeigt, dass die Oberflächenfunktionalisierung von Partikeln mit polymeren Kupplungsreagenzien aufgrund des sterischen Anspruchs in einer niedrigen Oberflächenbelegung resultiert.¹²⁹ Eine dichtere Anordnung der Polymerketten kann durch einen *Grafting-from*-Ansatz erreicht werden. Dabei werden die Partikel mit einem Initiator funktionalisiert, von dem ausgehend anschließend polymerisiert wird.

Als Polymer wurde Polymethylmethacrylat PMMA gewählt, das mittels einer oberflächeninitiierten ATRP polymerisiert werden kann.

Zur *Grafting-from* Polymerisation von Methylmethacrylat MMA ausgehend von der Partikeloberfläche wurden Suspensionen von isotrop und anisotrop mit dem Initiatormolekül 11-(2-Brompropoxy)-undecylphosphonsäure modifizierte Partikel, MMA, *N,N,N',N',N''*-Pentamethyldiethylenetriamin (PMDETA) als Ligand und CuBr als Übergangsmetallsalz verwendet.

Isotrop und anisotrop mit dem Initiator Kupplungsreagenz funktionalisierte Titandioxidnanopartikel mit einem Durchmesser von etwa 6 nm wurden zur Polymerisation mittels ATRP und ARGET ATRP verwendet. Die isolierten, gewaschenen und getrockneten Partikel wurden mittels TGA untersucht. In der Literatur sind für die ATRP von PMMA ausgehend von Silicananopartikeln Initiatoreffizienzen von 3 % bis 24 % beschrieben.²⁵⁵ Dabei wurde die Oberflächenbelegung mit dem Initiator aus der Elementaranalyse bestimmt. Nach erfolgreicher Polymerisation wurden die Partikel in Flusssäure aufgelöst und die mittlere Molmasse der Polymere mittels Gelpermeationschromatographie ermittelt. Aus diesen beiden Werten kann die Initiatoreffizienz errechnet werden.²⁵⁵ Aufgrund dieser Studie wurde der minimale Polymerisationsgrad DP mit Gleichung 12 berechnet unter der Annahme, dass jedes vierte Initiatormolekül auf der Oberfläche eine Reaktion startet.

$$DP = \frac{\Delta m_M - \Delta m_{Initiator}}{\Delta m_P \cdot \frac{1}{4} \sigma_{Initiator}} \cdot \frac{1}{M_{Monomer}} * \frac{1000}{g} \quad 12$$

Die Bestimmung des tatsächlichen Polymerisationsgrades mittels Gelpermeationschromatographie ist im Fall der verwendeten Partikel nicht möglich. Dazu müsste das Polymer nach erfolgter Polymerisation vom Partikel getrennt werden, was entweder die Abspaltung mittels labiler Gruppen oder das Auflösen des Partikels erfordert. Titandioxidpartikel können nur unter sehr harschen Bedingungen wie in konzentrierten Mineralsäuren bei hohen Temperaturen aufgelöst werden⁷⁹ - Bedingungen die auch eine Zersetzung des Polymers zur Folge hätten.²⁷² Phosphonatgruppen binden sehr stabil an die Partikeloberfläche, so dass diese nicht einfach gespalten werden können. Abhilfe könnte hier ein Initiator Kupplungsreagenz schaffen, das eine spaltbare Gruppe besitzt. Denkbar ist beispielsweise die Verwendung von Phosphaten statt Phosphonaten oder eines Initiator Kupplungsreagenzes, das das Diels-Alder-Addukt aus einer Furan- und einer Maleimid-Gruppe enthält und somit thermisch gespalten werden kann.

Die Ergebnisse der TGA und der daraus errechneten Polymerisationsgrade sind in Tabelle 15 zusammengefasst.

Tabelle 15: Ergebnisse der TGA nach der *Grafting-From*-Polymerisation ausgehend von TiO₂-Nanopartikeln mit einem Durchmesser von etwa 6 nm.

Isotrop/anisotrop	Angestrebter DP	Art	Masseverlust [%]	DP
Isotrop	Initiator	---	17,6	---
Isotrop	100	ATRP	59,4	29
Isotrop	200	ATRP	71,4	37
Isotrop	100	ARGET ATRP	83,0	45
Anisotrop	Initiator	---	11,4	---
Anisotrop	100	ATRP	20,2	10
Anisotrop	200	ATRP	20,2	10
Anisotrop	100	ARGET ATRP	23,4	13

Der deutlich höhere Masseverlust nach der Durchführung der Polymerisation ausgehend von isotrop mit Starter modifizierten Partikeln zeigt, dass eine Polymerisation stattgefunden hat. Der gewünschte Polymerisationsgrad von 100 oder 200 konnte jedoch nicht erreicht werden. Ein höherer Monomergehalt führt zwar zu einem höheren Polymerisationsgrad, jedoch nicht in dem Maße wie die Monomerkonzentration erhöht wurde. Der aus den TG-Daten berechnete Polymerisationsgrad beträgt bei der Verwendung der Bedingungen für die klassische ATRP nur 29 bzw. 37 statt der angestrebten 100 bzw. 200.

Die Ursachen dafür können vielfältiger Natur sein. Möglicherweise war die Reaktion in der gewählten Reaktionszeit von 24 Stunden nicht vollständig abgeschlossen und es war noch Monomer in der Lösung vorhanden. Allerdings ist in der Literatur für einen neunzigprozentigen Umsatz bei einem Polymerisationsgrad von 100 eine Reaktionsdauer von 16,8 Stunden beschrieben.²⁷³ Diese Reaktionszeit wurde jedoch anhand einer Polymerisation in Lösung ermittelt. Die Lokalisierung des Initiators an der Partikeloberfläche führt möglicherweise durch die eingeschränkte Mobilität zu einer Erhöhung der Reaktionszeit. Entsprechend ist für die oberflächeninitiierte Polymerisation von Polystyrol mittels ATRP ein Monomerumsatz von nur 32 % nach einer Reaktionszeit von 36 Stunden beschrieben.²⁷⁴ In andere Publikationen wird von Monomerumsätzen von 20 % bis 82 % bei der oberflächeninitiierten Polymerisation von MMA nach zwölfstündiger Reaktionszeit berichtet.^{275, 276} Die Reaktionszeit hängt dabei von vielen Faktoren ab – wie der Temperatur, dem Lösemittel, dem Liganden und dem Monomer/Initiator-Verhältnis. Beispielsweise entsteht durch einen gut löslichen Metall-Ligand-Komplex eine Art heterogenes Katalysesystem, das zu langen Reaktionszeiten führt, während ein schlechter löslicher Metall-

Ligand-Komplex sich auf den Partikeln abscheiden kann und sich somit räumlich näher an den reaktiven Kettenenden befindet.²⁷⁶ Durch eine Optimierung der Reaktionsbedingungen sollte der Polymerisationsgrad weiter gesteigert werden können.

Zusätzlich wurde die Polymerisation mittels ARGET-ATRP versucht. Dabei wurde die Polymerisation in Methanol, einem für den Cu(I)-PMDETA-Komplex schlechteren Lösemittel durchgeführt. Als Metallsalz wurde CuBr₂ verwendet, das durch die Zugabe von Hydrazin zu Cu(I) reduziert wird. Mit dieser Methode konnte der Polymerisationsgrad von 29 auf 45 gesteigert werden.

Im Fall der anisotrop modifizierten Partikel findet unter keinen der verwendeten Polymerisationsbedingungen eine nennenswerte Polymerisation statt. Der maximal erhaltene Polymerisationsgrad beträgt 13 und ist damit deutlich unterhalb des angestrebten von 100 bzw. 200. Da die Reaktionsbedingungen aber identisch mit denen bei den isotrop modifizierten Partikeln verwendeten waren, kann die einzige Ursache für die gescheiterten Polymerisationsversuche in der zweiten, unmodifizierten Hemisphäre liegen. Verwendet wurden hier Titandioxidnanopartikel, die in salpetersaurer Lösung hergestellt wurden. Diese besitzen adsorbierte Nitrationen auf der Oberfläche, die bei der Modifizierung zwar durch das Kupplungsreagenz verdrängt werden, aber auf der zweiten, unmodifizierten Hemisphäre noch vorhanden sind. Nitrat ist ein starkes Oxidationsmittel, das das zur ATRP benötigte Cu(I) zu Cu(II) oxidieren kann. Dadurch wird eine Polymerisation verhindert.

Um diese These zu überprüfen wurde eine Polymerisation von MMA mittels ATRP ausgehend von freiem Methyl-2-brompropionat versucht. Zugegeben wurden getrocknete, unmodifizierte TiO₂-Nanopartikel, die in salpetersaurer bzw. salzsaurer Lösung hergestellt wurden. Das Polymer wurde nach einer Reaktionszeit von 18 Stunden mit Methanol ausgefällt und der erhaltene Feststoff (Polymer + Partikel) durch Zentrifugation abgetrennt, mit Methanol gewaschen und im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Im Falle der in salpetersaurer Lösung synthetisierten Partikel wurden 0,49 g eines Feststoffes, im Falle der in salzsaurer Lösung synthetisierten Partikel 1,25 g eines Feststoffes erhalten. Der erhaltene Feststoff wurde durch Mörsern homogenisiert. Anschließend wurden beide Proben mittels TGA (Abbildung 72) charakterisiert.

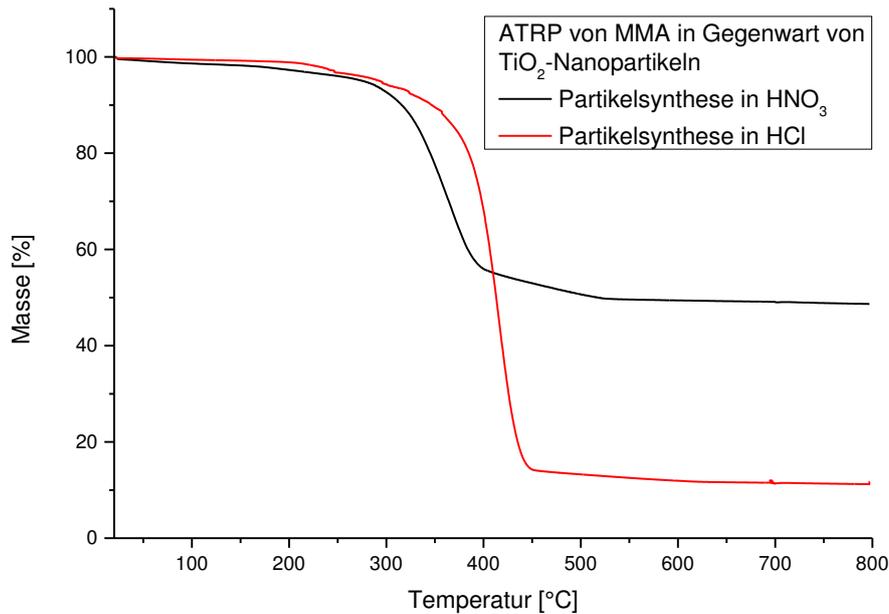


Abbildung 72: TGA-Kurven der Partikel-Polymergemische der ATRP von MMA in Gegenwart von Titandioxidnanopartikeln.

Die TGA-Kurven der Partikel-Polymergemische zeigen einen sprunghaften Masseverlust zwischen 319 °C und 390 °C (Partikelsynthese in salpetersaurer Lösung) bzw. zwischen 389 °C und 437 °C (Partikelsynthese in salzsaurer Lösung). Dabei beträgt der Masseverlust 40,5 % im Fall der in salpetersaurer Lösung synthetisierten Partikel und 81,3 % im Fall der in salzsaurer Lösung synthetisierten Partikel. Die Initiatorkonzentration war in beiden Fällen gleich, so dass die Polymerisation in Gegenwart von in salzsaurer Lösung synthetisierten Partikeln zu einem höheren Molekulargewicht der Polymere führt als die Polymerisation in Gegenwart von in salpetersaurer Lösung. Dieses höhere Molekulargewicht führt zu der Verschiebung des Masseverlusts zu höheren Temperaturen. Aus diesen Ergebnissen wird deutlich, dass die Polymerisation von MMA mittels ATRP in einem nitratfreien System deutlich besser verläuft, die Anwesenheit von Nitrat also tatsächlich die Ursache dafür ist, dass die oberflächeninitiierte ATRP bei Verwendung von anisotrop mit Initiator modifizierten Partikeln nur schlecht abläuft.

Um dieses Problem zu umgehen, wurde die Polymerisation mit einem Überschuss an Cu(I) oder Hydrazin durchgeführt, damit zunächst das noch vorhandene Nitrat reagieren kann und dennoch genügend Cu(I) zur Polymerisation vorhanden ist. Die klassische ATRP wurde in THF mit PMDETA als Ligand durchgeführt. Zusätzlich wurde in einem Versuch als Lösemittel eine Mischung aus Methanol und Wasser verwendet, um die Polymerisation am Partikel zu erleichtern.²⁷³ Hierbei kam Bipyridin als Ligand zum Einsatz. Die ARGET-ATRP

wurde in Methanol mit PMDETA als Ligand durchgeführt. Die gewaschenen und getrockneten Partikel wurden mittels TGA charakterisiert (Tabelle 16).

Tabelle 16: Ergebnisse der TG-Analyse der ATRP an anisotrop mit Starter modifizierten Titandioxidnanopartikeln (6 nm) unter Verwendung eines Überschusses an Cu(I) bzw. Hydrazin.

Probe	Angestrebter DP	Art	Masseverlust [%]	DP
J-Initiator@TiO₂			11,6	0
J-PMMA₁₀₀@TiO₂	100	ATRP	37,4	28
J-PMMA₂₀₀@TiO₂	200	ATRP	40,4	31
J-PMMA₁₀₀@TiO₂ (ARGET)	100	ARGET ATRP	38,3	29
J-PMMA₁₀₀@TiO₂	100	ATRP in Wasser	42,4	33

Die Verwendung eines Überschusses an Cu(I) oder Hydrazin führt zu einer erfolgreichen Polymerisation an anisotrop modifizierten Partikeln. Der aus den TG-Daten berechnete Polymerisationsgrad ist mit 28 bzw. 31 jedoch deutlich niedriger als der angestrebte von 100 oder 200. Auch die ARGET-ATRP oder die Verwendung eines polarerer Lösemittels hat nur einen sehr geringen Effekt. Der Polymerisationsgrad nach der Polymerisation ausgehend von anisotrop funktionalisierten Partikeln bewegt sich jedoch in einem ähnlichen Bereich wie der nach der Polymerisation ausgehend von isotrop modifizierten Partikeln. Insofern dürften die Gründe für das niedrige Molekulargewicht des Polymers die bereits diskutierten sein.

Auch die größeren Titandioxidnanopartikel (18 nm) wurden isotrop und anisotrop mit PMMA funktionalisiert. Dazu wurde ausgehend von den isotrop und anisotrop mit dem Initiator-molekül modifizierten Partikeln in einer ATRP mit CuBr und PMDETA als Ligand polymerisiert. Bei den anisotrop funktionalisierten Partikeln wurde Cu(I) im Überschuss eingesetzt. Die Ergebnisse der TGA sind in Tabelle 17 zusammengefasst.

Tabelle 17: Ergebnisse der TG-Analyse der ATRP an isotrop und anisotrop mit Starter modifizierten Titandioxidnanopartikeln (18 nm).

Probe	Angestrebter DP	ART	Masseverlust [%]	DP
Initiator@TiO₂		ATRP	20,6	0
PMMA₁₀₀@TiO₂	100	ATRP	69,0	29
J-Initiator@TiO₂	100	ATRP	14,5	0
J-PMMA₁₀₀@TiO₂	100	ATRP	49,9	29

Auch im Falle der größeren Titandioxidnanopartikel war die Polymerisation von PMMA erfolgreich. Die Polymerisationsgrade sind im gleichen Bereich wie die der kleineren Partikel und damit deutlich niedriger als der angestrebte Polymerisationsgrad von 100. Auch hier sollte durch eine Optimierung der Reaktionsbedingungen der Polymerisationsgrad gesteigert werden können.

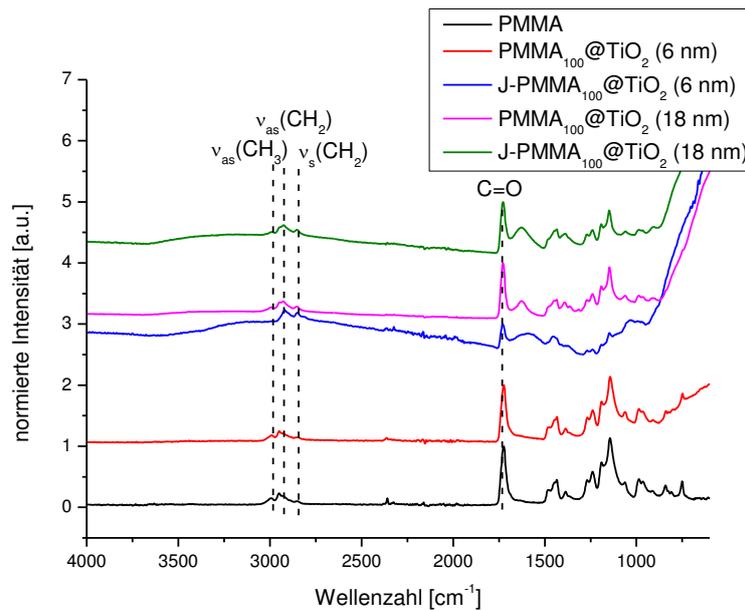


Abbildung 73: FTIR-Spektren von PMMA und der isotrop und anisotrop mit Initiator funktionalisierten Partikel nach der ATRP von MMA.

Die FTIR-Spektren der Partikel nach der Durchführung der ATRP (Abbildung 73) und der Vergleich mit dem FTIR-Spektrum von reinem PMMA zeigen, dass die ATRP erfolgreich verlaufen ist. Alle Spektren weisen die typischen Banden der C-H-Schwingungen bei 2999 cm^{-1} , 2949 cm^{-1} und 2849 cm^{-1} sowie der Carbonylschwingung bei 1728 cm^{-1} auf. Erkennbar ist darüberhinaus, dass die breite Bande zwischen 2500 cm^{-1} und 3500 cm^{-1} , die aus den Oberflächenhydroxylgruppen sowie adsorbierter Feuchtigkeit resultiert, bei den anisotrop funktionalisierten Partikeln deutlich ausgeprägter ist als bei den isotropen. Dies kann als Hinweis darauf gesehen werden, dass eine Hemisphäre der Partikel nicht funktionalisiert ist. Ob tatsächlich die gewünschten Janus-Strukturen erhalten wurden, müssen die weiteren Studien zeigen.

3.4 Beweis der Anisotropie

3.4.1 Kontaktwinkelmessungen

Um die Amphiphilie der in Pickering-Emulsion funktionalisierten Titandioxidpartikel nachzuweisen, wurden Kontaktwinkelmessungen durchgeführt. Hierzu wurden zunächst Siliciumwafer analog zu einem in der Literatur beschriebenen Verfahren vorbereitet.²⁷⁷ Um eine hydrophile Oberfläche zu erzeugen, wurden die Wafer mit Piranha-Lösung (1:1-Mischung aus konzentrierter Schwefelsäure und Wasserstoffperoxidlösung (30 % in Wasser)) gewaschen und mit entionisiertem Wasser gespült. Bis zur Benutzung wurden die Wafer in Ethanol aufbewahrt. Der Wasserkontaktwinkel der so behandelten Wafer betrug $10,4 \pm 1,3^\circ$ und ist damit in guter Übereinstimmung mit den Werten aus der Literatur von etwa 10° .²⁷⁸ Um eine hydrophobe Oberfläche zu erzeugen, wurden die mit Piranha-Lösung gereinigten und anschließend getrockneten Wafer in Cyclohexan mit Hexadecyltrimethoxysilan (HTS) funktionalisiert. Überschüssiges Silan wurde durch Waschen mit Methanol entfernt. Auch diese Wafer wurden bis zur Benutzung in Ethanol aufbewahrt. Der Wasserkontaktwinkel der hydrophobisierten Si-Wafer betrug $114,3 \pm 3,2^\circ$ und ist ebenfalls in guter Übereinstimmung mit dem für eine selbstangeordnete Monolage von Octadecyltrimethoxysilan publizierten Wert von $114 \pm 2^\circ$, sodass davon ausgegangen werden kann, dass eine Monolage ausgebildet wurde.²⁷⁷

Auf die so vorbehandelten Wafer wurden die hydrophilen und hydrophoben Kupplungsreagenzien durch Auftropfen einer Lösung in THF abgeschieden. Der statische Kontaktwinkel zwischen einem Wassertropfen und der beschichteten Oberfläche wurde gemessen (Tabelle 18).

Tabelle 18: Wasserkontaktwinkel der mit Kupplungsreagenzien beschichteten hydrophilen und hydrophoben Oberflächen.

Kupplungsreagenz	Kontaktwinkel auf Si [°]	Kontaktwinkel auf HTS/Si [°]
Octadecylphosphonsäure	$101,2 \pm 0,7$	$102,1 \pm 2,1$
PDMS-Phosphonsäure	$88,8 \pm 0,4$	$89,1 \pm 0,6$
DEG-Phosphonsäure	$43,6 \pm 2,1$	$41,8 \pm 2,6$
PEG-Phosphonsäure	$27,4 \pm 0,5$	$39,1 \pm 1,0$

Die Kontaktwinkel der mit Octadecyl-, PDMS- und DEG-Phosphonsäure beschichteten Oberflächen sind unabhängig von der Hydrophilie der Oberfläche. Lediglich bei der PEG-beschichteten Oberfläche ist der Wasserkontaktwinkel auf dem Si-Wafer deutlich kleiner als auf dem HTS/Si-Wafer. Polyethylenglycol ist sehr hydrophil. Entsprechend ist die Wechselwirkung mit der HTS/Si-Oberfläche klein und mit dem Wassertropfen groß, so dass ein Teil der Phosphonsäure von der Oberfläche desorbiert und entsprechend der Kontaktwinkel größer wird.

Die Kontaktwinkel der mit Octadecyl- und PDMS-Phosphonsäure beschichteten Wafer sind mit etwa 100° bzw. etwa 90° im hydrophoben Bereich. In früheren Studien wurden die Kontaktwinkel von Dodecyl- und PDMS-Phosphonsäure auf ZrO_2 -Oberflächen bestimmt. Sie betragen 110° bzw. 95° .⁹⁰ Der Kontaktwinkel einer Monolage Octadecyltrimethoxysilan auf dem Si-Wafer beträgt 114° .²⁷⁷ Die hier gemessenen Winkel sind etwas kleiner. Allerdings ist die Phosphonsäuregruppe keine passende Ankergruppe zur Funktionalisierung von SiO_2 -Oberflächen, so dass sich die Kupplungsreagenzien auch mit der Phosphonsäuregruppe in Richtung des Wassertropfens anordnen können und somit für eine etwas höhere Hydrophilie sorgen. Die Kontaktwinkel der mit DEG- und PEG-Phosphonsäure beschichteten Wafer sind mit 34° bzw. 27° deutlich im hydrophilen Bereich. In einer früheren Studie betrug der Kontaktwinkel einer mit DEG-Phosphonsäure funktionalisierten Oberfläche 36° .⁹⁰ Für den Kontaktwinkel von mit Oligoethylenglycoltrimethoxysilan funktionalisierte Si-Wafer sind Werte zwischen 32° und 38° ,²⁷⁹ von mit PEG-Thiolen funktionalisierten Goldoberflächen zwischen 25° und 46° publiziert.²⁸⁰ Die hier gemessenen Kontaktwinkel liegen in einem ähnlichen Bereich.

Da die Wasserkontaktwinkel der mit den Kupplungsreagenzien beschichteten Wafer gut mit den Daten aus der Literatur übereinstimmen, wurden die mit Piranha-Lösung und HTS vorbehandelten Wafer auf die gleiche Art mit den Partikeln beschichtet. Isotrop, statistisch und amphiphil funktionalisierte Partikel wurden durch Auftropfen von Suspensionen in THF auf den Wafern abgeschieden. Anschließend wurde der statische Wasserkontaktwinkel gemessen (Tabelle 19).

Tabelle 19: Wasserkontaktwinkel der mit Partikeln beschichteten hydrophilen und hydrophoben Oberflächen.

Partikel	Kontaktwinkel auf Si [°]	Kontaktwinkel auf HTS/Si [°]
J-DEG/ODP@TiO ₂	100,9 ± 7,4	76,9 ± 4,9
S-DEG/ODP@TiO ₂	93,2 ± 0,3	102,7 ± 2,7
ODP@TiO ₂	96,0 ± 1,4	114,8 ± 3,2
DEG@TiO ₂	49,0 ± 3,2	51,4 ± 7,6
J-PEG/PDMS@TiO ₂	98,5 ± 2,5	77,1 ± 1,1
S-PEG/PDMS@TiO ₂	88,1 ± 6,1	98,4 ± 2,2
PDMS@TiO ₂	91,0 ± 7,6	108,0 ± 0,9
PEG@TiO ₂	32,9 ± 0	62,8 ± 5,4

Die Kontaktwinkel der mit isotrop funktionalisierten Partikel (ODP@TiO₂, PDMS@TiO₂, DEG@TiO₂, PEG@TiO₂) beschichteten Wafer liegen in einem ähnlichen Bereich wie die der entsprechenden Phosphonsäuren. Die Kontaktwinkel der mit statistisch funktionalisierten Partikel (S-DEG/ODP@TiO₂, S-PEG/PDMS@TiO₂) beschichteten Oberflächen sind nur geringfügig niedriger als die der entsprechend hydrophob funktionalisierten Partikel. In allen Fällen ist jedoch der Kontaktwinkel der beschichteten HTS/Si-Oberfläche größer als der der beschichteten Si-Oberfläche. Dies spricht dafür, dass keine dichte Monolage abgeschieden wurde, und der Kontaktwinkel etwas von der ursprünglichen Oberfläche beeinflusst wird.

Anders sieht es bei den mit amphiphil funktionalisierten Partikeln (J-DEG/ODP@TiO₂, J-PEG/PDMS@TiO₂) beschichteten Oberflächen aus. Hier ist der Wasserkontaktwinkel auf den beschichteten Si-Oberflächen mit 101° bzw. 99° in einem ähnlichen Bereich wie der der hydrophob funktionalisierten Partikel. Wurden die amphiphilen Partikel jedoch auf der hydrophoben HTS/Si-Oberfläche abgeschieden, beträgt der Kontaktwinkel 77° und ist damit im hydrophilen Bereich. Dies bedeutet, dass die amphiphil funktionalisierten Partikel sich entsprechend ihrer Hydrophilie auf den jeweiligen Oberflächen anordnen (Abbildung 74). Der Kontaktwinkel auf den hydrophoben Oberflächen ist etwas größer als der der mit den entsprechenden hydrophil funktionalisierten Partikeln. Die Ursache dafür könnte in der Janusbalance von 0,73 bzw. 0,63 und dem daraus resultierendem größeren hydrophob funktionalisierten Partikelteil liegen.

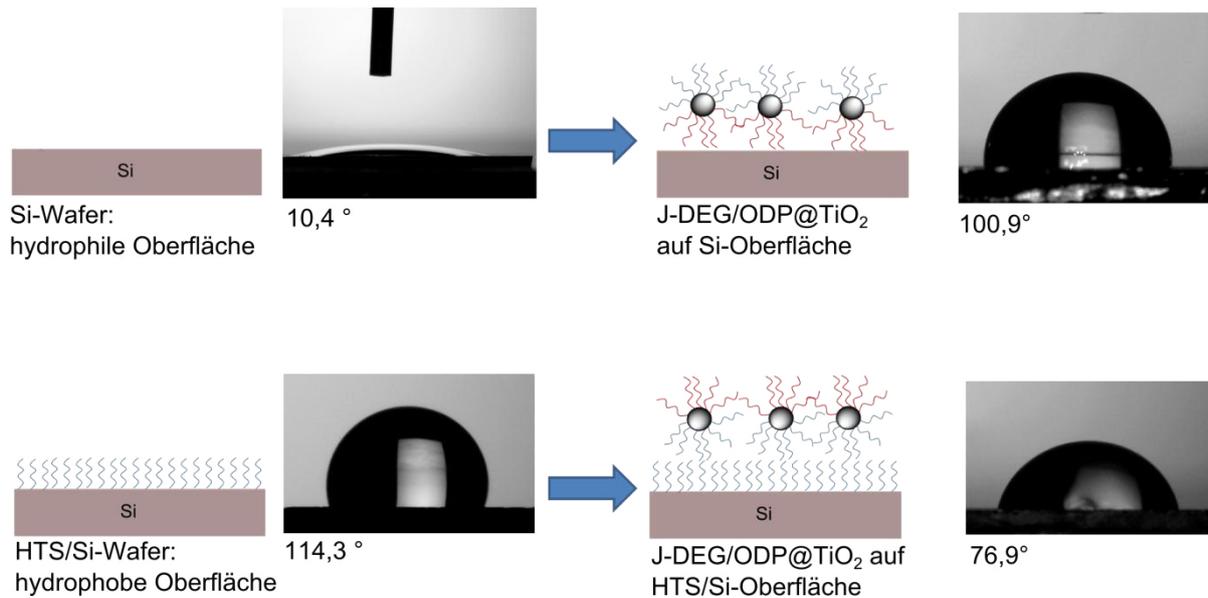


Abbildung 74: Kontaktwinkelmessungen von mit amphiphilen Partikeln beschichteten Oberflächen.

In einer früheren Studie wurden Goldnanopartikel amphiphil und statistisch mit Hexanthiol als hydrophobes und 3-Mercaptopropan-1,2-diol als hydrophiles Kupplungsreagenz funktionalisiert und mittels der Langmuir-Blodgett-Methode in unterschiedlichen Orientierungen auf Glassubstraten abgeschieden. Anschließende Kontaktwinkelmessungen ergaben einen kleineren Kontaktwinkel bei einer Partikelanordnung mit der hydrophil funktionalisierten Hemisphäre in Richtung des Wassertropfens und einen größeren bei der umgekehrten Anordnung. Der Kontaktwinkel der abgeschiedenen statistisch funktionalisierten Partikel liegt dazwischen.²⁸¹ Somit können Kontaktwinkelmessungen von Partikeln in unterschiedlicher Anordnung zum Nachweis der Anisotropie der Oberflächenfunktionalisierung ausgenutzt werden. In einer späteren Studie konnte gezeigt werden, dass die Abscheidung der Partikel mittels der Langmuir-Blodgett-Methode nicht nötig ist, sondern dass sich amphiphil mit Dodecylthiol und Mercaptoundecansäure funktionalisierte Goldnanopartikel auf hydrophilen bzw. hydrophoben Oberflächen entsprechend ihrer Polarität anordnen.¹⁵⁸

3.4.2 TEM-Aufnahmen

Zum bildlichen Nachweis der anisotropen Modifizierung wurden TEM-Aufnahmen der Partikel angefertigt. Verwendet wurden anisotrop mittels einer oberflächeninitiierten Polymerisation mit PMMA modifizierte Anataspartikel mit einem Partikeldurchmesser von

etwa 6 nm. Die gewaschenen Partikel wurden ohne vorherige Trocknung in THF redispersiert und auf ein TEM-Netz mit Kohlefilm getropft. Abbildung 75 zeigt die resultierenden TEM-Aufnahmen.

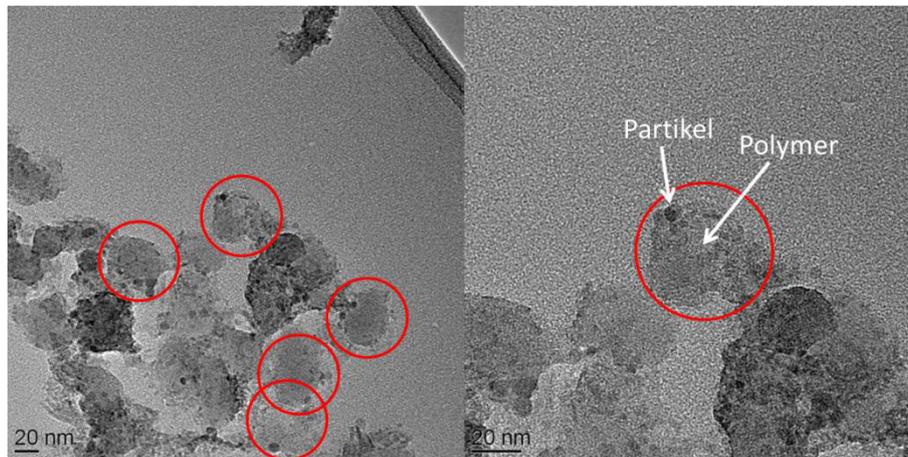


Abbildung 75: TEM-Aufnahmen der anisotrop mit PMMA modifizierten Titandioxidnanopartikel (6 nm).

Im TEM ist der Kontrast zwischen Titandioxidnanopartikeln und Polymer sowie zwischen Polymer und Kohlefilm relativ schwach ausgeprägt. Darüber hinaus tendieren die Partikel aufgrund ihrer geringen Größe zur Agglomeration. Dennoch ist bei einigen Partikeln der Januscharakter zu erkennen. Wichtig dazu ist, dass die Partikel seitlich auf dem TEM-Netz zu liegen kommen, so dass beide Hemisphären abgebildet werden. Janus-Partikel, die entweder mit der unmodifizierten Partikelhälfte oder mit der polymermodifizierten Seite nach unten zu liegen kommen, können den Eindruck erwecken, dass es sich bei ihnen um isotrop modifizierte Partikel handelt.

Die Partikel, die eine Janusstruktur erkennen lassen, bestehen aus einem größeren helleren Bereich, der dem polymeren Anteil zugeordnet werden kann. Jeweils am Rand dieses Bereiches ist ein dunklerer sphärischer Bereich lokalisiert. Die Größe dieses Bereiches entspricht mit etwa 7 nm der der verwendeten Partikel. Der polymere Bereich hat einen Durchmesser von etwa 30 nm. Geht man von gestreckten Polymerketten aus, entspricht diese Länge einem Polymerisationsgrad von etwa 120, was dem angestrebten Polymerisationsgrad von 100 sehr nahe kommt. Der aus der TG berechnete Polymerisationsgrad ist mit 31 deutlich kleiner, allerdings wurde hier angenommen, dass etwa jedes vierte Startermolekül eine Reaktion startet. Dies bedeutet, dass tatsächlich deutlich weniger der an der Oberfläche vorhandenen Moleküle eine Polymerisation initiiert haben, nämlich nur etwa 7 % aller adsorbierten Initiator-moleküle. Die Bestimmung des tatsächlichen Polymerisationsgrades

wäre mittels Gelpermeationschromatographie möglich, wenn das Polymer nach erfolgreicher Polymerisation vom Partikel abgespalten würde.

3.5 Partikel als Tenside

3.5.1 Bildung von Mizellen und Vesikeln

3.5.1.1 Selbstanordnung der amphiphilen Partikel zu Vesikeln und Mizellen

Analog zu Tensiden aggregieren amphiphile Blockcopolymere in Lösung zu vesikularen und mizellaren Strukturen. Obwohl Blockcopolymere eine im Vergleich zu den Tensiden deutlich verschiedene chemische Zusammensetzung besitzen, sind die Prinzipien der Bildung von Vesikeln und Mizellen die gleichen: Beide werden nur durch nicht-kovalente Wechselwirkungen zusammen gehalten.¹⁹⁹ Die amphiphil modifizierten Janusanopartikel (J-DEG/ODP@TiO₂ und J-PEG/PDMS@TiO₂) besitzen große strukturelle Ähnlichkeiten mit amphiphilen Blockcopolymeren, daher ist auch bei ihnen die Ausbildung von Vesikeln und Mizellen zu erwarten (Abbildung 76). Aus diesem Grund wurde ihr Verhalten in Suspension in unterschiedlichen Lösemitteln untersucht.

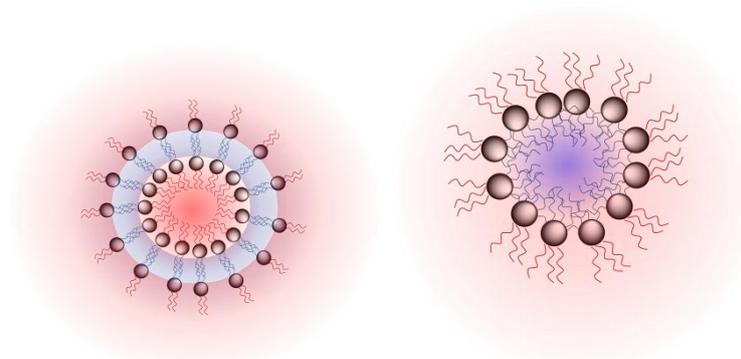


Abbildung 76: Schematische Darstellung eines Vesikels (links) und einer Mizelle (rechts) aus amphiphil funktionalisierten Partikeln.

Die Vorgänge, die bei der Bildung von Vesikeln und Mizellen von PEG-co-PDMS-Blockcopolymeren in einer THF-Lösung während der Zugabe von Wasser ablaufen, wurden von Li *et al.* näher untersucht.²⁸² THF ist ein gutes Lösemittel für beide Polymerteile, den hydrophoben PDMS-Teil und den hydrophilen PEG-Teil. Da die PDMS-Blöcke sehr hydrophob sind, ist die kritische Mizellenkonzentration (englisch: *critical micelle concentration*, CMC) von PEG-co-PDMS-Blockcopolymeren sehr niedrig.²⁸³ Somit neigen

die Polymere bei der Zugabe von Wasser zur THF-Lösung zur Phasenseparation, was durch Aggregation zu Überstrukturen, wie Vesikeln und Mizellen erreicht wird. Dieses Verhalten kann mittels dynamischer Lichtstreuung untersucht werden (Abbildung 77).

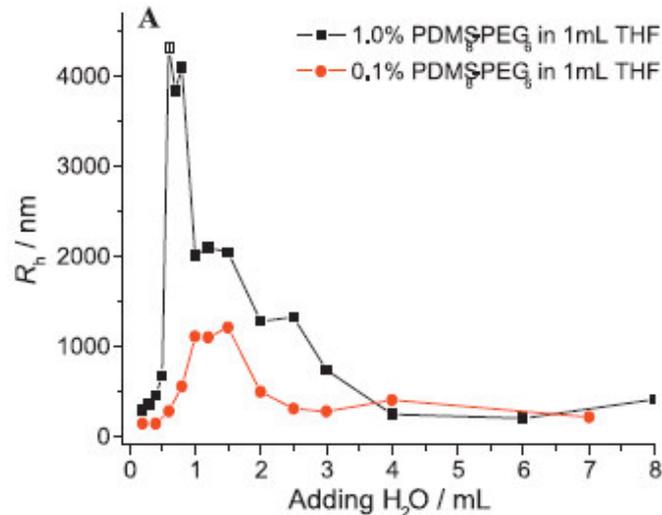


Abbildung 77: Hydrodynamischer Radius der PDMS₈-PEG₈-Lösung in THF bei Wasserzugabe, entnommen aus²⁸².

Li *et al.* beschreiben bei Wasserzugabe zunächst die Bildung von kleinen, sphärischen Mizellen, die zu wurmförmigen Mizellen und anschließend zu scheibenförmigen zweilagigen Mizellen umgewandelt werden. Diese wiederum brechen zu kleinen Vesikeln auf.²⁸² Diese Beobachtung wurde zunächst von Chen *et al.* am Beispiel von Polystyrol₃₁₀-*b*-Polyacrylsäure₅₂-Diblockcopolymeren in Dioxan/Wasser-Mischungen gemacht und mit TEM-Aufnahmen belegt.²⁸⁴ Später wurde dieser Mechanismus von Uneyama durch Simulationen mittels der dynamischen Dichtefunktionaltheorie belegt.²⁸⁵

Das von Li *et al.* für PEG-*co*-PDMS-Blockcopolymer beschriebene Experiment wurde für Suspensionen, die die amphiphil modifizierten Anataspartikel enthalten, durchgeführt. 1 mL einer Partikelsuspension der amphiphil modifizierten Anataspartikel in THF (0,01 wt%) wurde sukzessive mit Wasser versetzt. Nach jeder Wasserzugabe wurde der hydrodynamische Radius der erhaltenen Strukturen mittels dynamischer Lichtstreuung bestimmt (Abbildung 78). Dabei wurden bei der Auswertung Verdünnungseffekte außer Acht gelassen und davon ausgegangen, dass sich die Viskosität bei Wasserzugabe nicht wesentlich ändert.

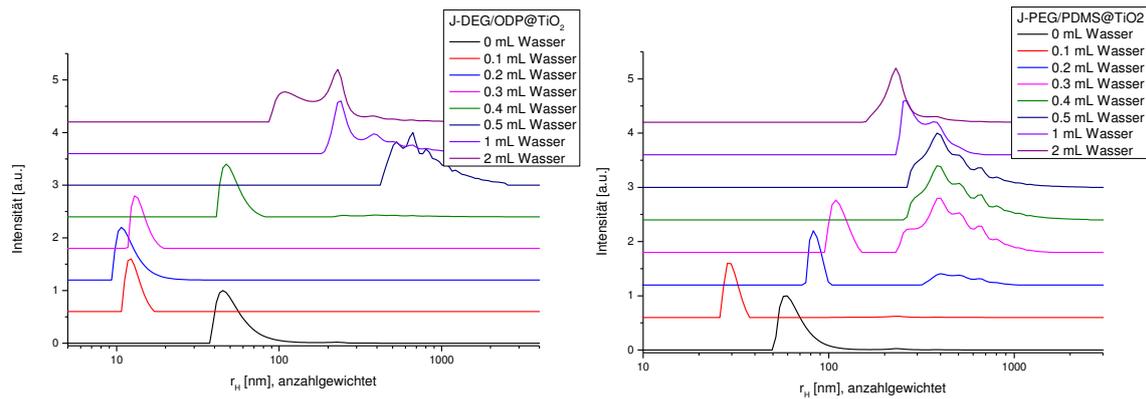


Abbildung 78: DLS-Studie von Suspensionen der anisotrop modifizierten Titandioxidnanopartikel in THF bei Zugabe von Wasser. Links: J-DEG/ODP@TiO₂, rechts: J-PEG/PDMS@TiO₂.

Auch bei den amphiphil modifizierten Janusnanopartikeln ist zu erkennen, dass die Größe der sich bildenden Teilchen sich mit Zugabe von Wasser verändert. Der solvodynamische Radius der einzelnen Partikel ändert sich durch das Aufquellen der organischen Hülle in Abhängigkeit von der Polarität des Lösemittelgemischs. In THF beträgt der solvodynamische Radius der mit den molekularen Kupplungsreagenzien funktionalisierten Partikel 45 nm, der der mit polymeren Kupplungsreagenzien funktionalisierten Partikel 60 nm. Dieser nimmt mit der Zugabe von Wasser ab bis auf 12 nm bzw. 28 nm. Bei weiterer Wasserzugabe (0,4 mL bzw. 0,2 mL) steigt der solvodynamische Radius wieder an bis auf 47 nm bzw. 83 nm. Dieser Effekt kann zum einen durch das Kollabieren der gequollenen organischen Hülle bei unterschiedlich polaren Lösemitteln zustande kommen, zum anderen spielt aber auch deren Dicke eine entscheidende Rolle. In THF sind beide Kupplungsreagenzien gut löslich, so dass sie gequollen und mit einer dicken Solvathülle vorliegen. Durch die Zugabe von Wasser wird die Polarität des Lösemittelgemischs erhöht, und das hydrophobe Kupplungsreagenz ist schlechter löslich. Entsprechend kollabiert es, und die Solvathülle wird kleiner.

Bei der weiteren Erhöhung der Polarität des Lösemittelgemisches kommt es zur Bildung erster, kleinerer Aggregate mit einem solvodynamischen Radius von 47 nm bzw. 83 nm und einem kleinen Anteil größerer Aggregate (etwa 200 – 1000 nm bzw. 300 -1000 nm). Der Anteil dieser großen Strukturen nimmt bei weiterer Wasserzugabe zu, bis schließlich bei einem Wassergehalt von 33 % bzw. 17 % ausschließlich diese großen Aggregate vorliegen. Die Radien dieser Aggregate nehmen bei einer weiteren Steigerung der Polarität des Lösemittelgemisches wieder leicht ab. Eine Auftragung des hydrodynamischen Radius gegen die zugegebene Wassermenge verdeutlicht dies (Abbildung 79).

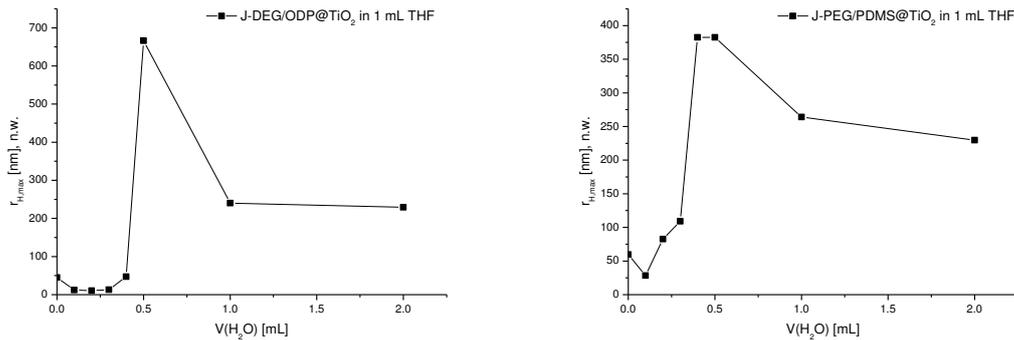


Abbildung 79: Mittels DLS bestimmter Partikelradius in Partikelsuspensionen in THF/Wassermischungen (bei multimodalen Verteilungen wurde der intensivste Wert verwendet). Links: J-DEG/ODP@TiO₂, rechts: J-PEG/PDMS@TiO₂.

Diese Kurven sind denen der analogen PEG-*b*-PDMS-Blockcopolymeren (Abbildung 77) sehr ähnlich.²⁸² Bei einem Wassergehalt von 33 % bzw. 17 % im Lösemittelgemisch ist ein sprunghafter Anstieg des solvodynamischen Radius auf etwa 660 nm bzw. 380 nm zu verzeichnen. Diese Aggregate brechen bei weiterer Wasserzugabe (50 % Wasser im Lösemittelgemisch) zu kleineren Strukturen mit einem Radius von 230 nm bzw. 330 nm auf. Auch bei der Untersuchung der analogen Blockcopolymeren ist ein solcher sprunghafter Anstieg des Radius auf 1,3 μm – 4,3 μm zu verzeichnen. Dieser Radius ist jedoch stark von der Konzentration der Polymere in der Lösung abhängig. Auch hier brechen die großen Vesikel ab einem Wassergehalt von etwa 50 % zu kleineren Vesikeln mit einem Radius von etwa 400 nm auf.²⁸² Damit sind die Aggregate der amphiphil funktionalisierten Partikel deutlich kleiner als die der korrespondierenden Blockcopolymeren.

Die Vesikelbildung von schneemannartigen amphiphilen Januspartikeln aus einem Magnetit- und einem Cyclodextrin-Teil wurde kürzlich beschrieben.²⁸⁶ TEM-Aufnahmen zeigten hier klar die Bildung von doppelwandigen Vesikeln mit Durchmessern von 140-170 nm. Die Bildung dieser doppelwandigen Vesikel wurde zurückgeführt auf starke interpartikuläre Kräfte, die bekanntermaßen zur raschen Agglomeration von Partikeln in zweidimensionalen Schichten führen,^{287, 288} sowie die Starrheit der schneemannartigen Partikel. Die in dieser Arbeit untersuchten amphiphil funktionalisierten Titandioxidnanopartikel ähneln in ihrer Struktur jedoch eher den PEG-*b*-PDMS-Blockcopolymeren, sie besitzen eine deutlich höhere Flexibilität als die starren schneemannartigen Januspartikel. Auch sind die interpartikulären Kräfte deutlich geringer als bei den Cyclodextrinpartikeln, die Wasserstoffbrücken bilden

können. Somit ist in diesem Fall eher die Bildung von Mizellen analog zu den PEG-*b*-PDMS-Blockcopolymeren zu erwarten.

Beim Vergleich der mit molekularen Kupplungsreagenzien funktionalisierten Titandioxidnanopartikel mit den mit polymeren Kupplungsreagenzien modifizierten Partikeln fällt auf, dass die Bildung der großen Strukturen bei ersteren deutlich später einsetzt als bei letzteren. Durch Integration der Signal der einzelnen DLS-Kurven wurde der Anteil an Aggregaten an der Gesamtzahl der vorliegenden Teilchen bestimmt (Abbildung 80). Während bei Suspensionen der mit DEG- und Octadecylphosphonsäure funktionalisierten Partikel Teilchen mit einem hydrodynamischen Radius von über 300 nm erst ab einem Wassergehalt von etwa 29 % auftreten, ist dies bei den mit PEG- und PDMS-Phosphonsäure funktionalisierten Partikeln bereits ab einem Wassergehalt von etwa 17 % der Fall. Ab einem Gehalt von etwa 33 % Wasser im Lösemittelgemisch liegen bei den mit molekularen Kupplungsreagenzien modifizierten Partikeln nur noch Vesikel und keine einzelnen Partikel mehr vor. Dies ist bei den mit polymeren Kupplungsreagenzien modifizierten Partikeln bereits bei einem Wassergehalt von 29 % der Fall. Durch das höhere Molekulargewicht des hydrophoben Kupplungsreagenzes wird eine Phasenseparation schon bei einer geringeren Polarität des Lösemittels angestrebt, und es kommt bereits bei einem geringeren Wasseranteil zur Ausbildung von Mizellen und Vesikeln. Dieser Umstand ist bereits von amphiphilen Blockcopolymeren wie den von Eisenberg *et al.* untersuchten Polystyrol-*b*-Polyacrylsäure-Blockcopolymeren bekannt.²⁸⁹

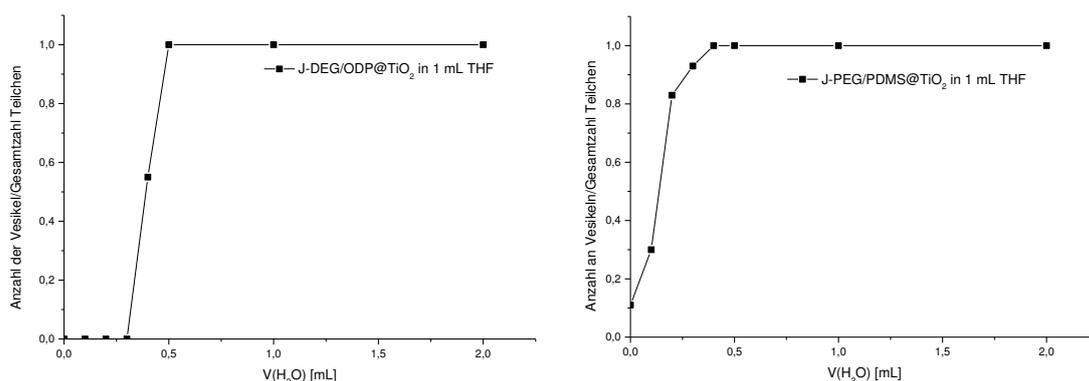


Abbildung 80: Anteil der Vesikel an der Gesamtzahl der Teilchen in einer Partikelsuspension in THF/Wasser-Mischungen. a) J-DEG/ODP@TiO₂, b) J-PEG/PDMS@TiO₂.

Mittels Elektronenmikroskopie sollen Einblicke in die Formen der jeweils gebildeten Aggregate gewonnen werden. Suspensionen der amphiphil mit PEG- und PDMS-

Phosphonsäure funktionalisierten Partikel in THF bzw. THF-Wassermischungen wurden auf TEM-Netze mit Kohlelochfilm aufgebracht und untersucht (Abbildung 81).

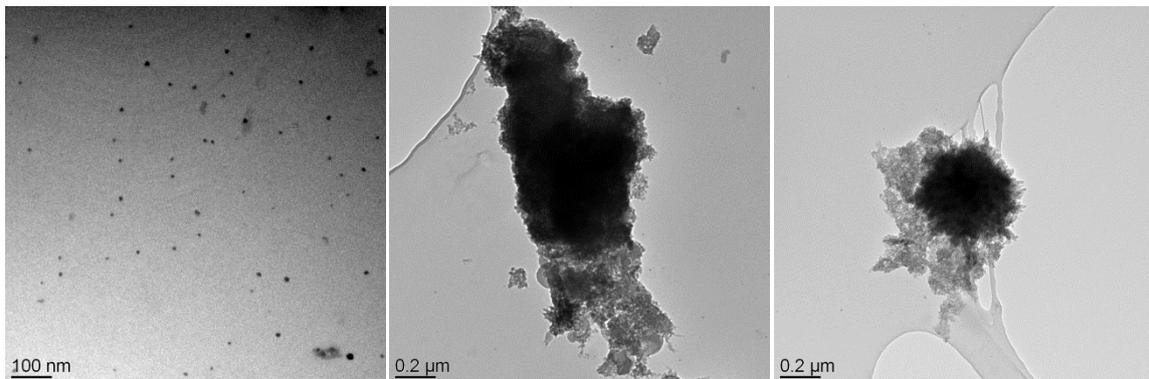


Abbildung 81: TEM-Aufnahmen der Aggregate der amphiphil mit PEG- und PEDMS-Phosphonsäure funktionalisierten Partikel in unterschiedlichen Lösemittelgemischen. Links: THF, Mitte: THF/Wasser (2:1), rechts: THF/Wasser (1:2).

Die TEM-Aufnahmen zeigen, dass in reinem THF einzelne Partikel vorliegen. Bei Erhöhung der Polarität des Lösemittelgemisches durch Hinzufügen von Wasser kommt es zur Ausbildung von unterschiedlich großen, unregelmäßig geformten Aggregaten. Diese brechen bei weiterer Wasserzugabe zu kleineren, eher sphärischen Strukturen auf. Die TEM-Aufnahmen erlauben nur bedingt Rückschlüsse auf die Form der Aggregate im Lösemittel. Durch das Eintrocknen der Suspension auf den TEM-Netzen können sich die Form und Größe der Aggregate verändern. Abhilfe könnten hier Verfahren wie Cryo-TEM schaffen. Dennoch spiegeln die TEM-Aufnahmen die Ergebnisse aus der DLS-Studie wieder. Die amphiphil funktionalisierten Partikel verhalten sich in Lösemitteln unterschiedlicher Polarität entsprechend der amphiphilen Blockcopolymeren.

3.5.1.2 Kritische Mizellenkonzentration (CMC)

Bei der Ausbildung von Vesikeln und Mizellen spielt nicht nur die Polarität des Lösemittels, sondern auch die Konzentration der Tenside oder Blockcopolymeren eine Rolle. Die Konzentration des Tensids oder Blockcopolymeren, oberhalb deren sich Mizellen bilden, heißt kritische Mizellenkonzentration (CMC). Sie ist eine wichtige Kenngröße bei der Charakterisierung der Mizellenbildung.

Zunächst wurde versucht, die kritische Mizellenkonzentration von amphiphilen Partikeln mittels Pyren-Fluoreszenztests zu bestimmen. Dazu wurden Partikel in destilliertem Wasser,

das mit Pyren versetzt wurde, dispergiert und das Emissionsspektrum der Suspension gemessen. Danach wurde die Partikelkonzentration erhöht. Die erhaltenen Spektren sind in Abbildung 82 dargestellt.

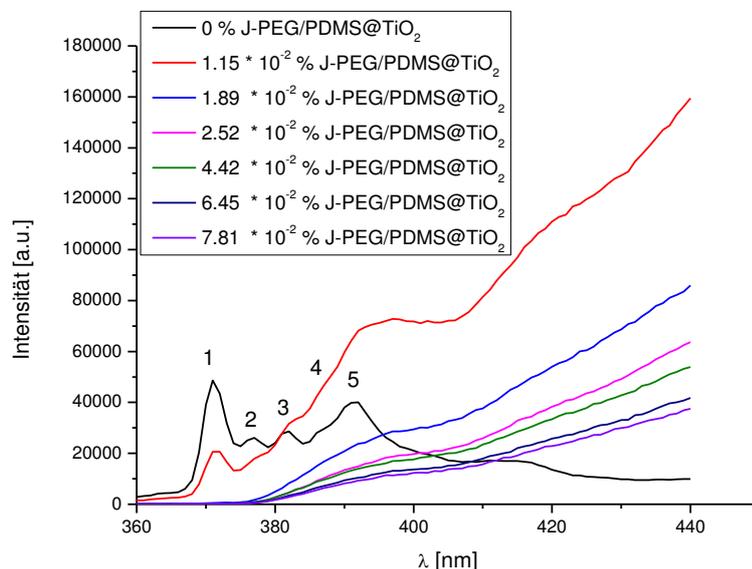


Abbildung 82: Pyren-Fluoreszenztests zur Bestimmung der CMC von J-PEG/PDMS@TiO₂ in wässriger Suspension, Anregungswellenlänge: 320 nm.

Das Spektrum von Pyren in Wasser weist die typischen Fluoreszenzbanden von Pyren bei 371 nm, 377 nm, 382 nm, 387 nm und 391 nm auf. Sobald der wässrigen Lösung Partikel zugesetzt werden, werden diese Banden jedoch von der starken Streustrahlung der Partikel überlagert. Aus diesem Grund kann aus den Intensitäten der Pyrenbanden keine kritische Mizellenkonzentration von amphiphilen Titandioxidnanopartikeln bestimmt werden.

Die CMC von geladenen Tensiden kann mittels Leitfähigkeitsmessungen von unterschiedlich konzentrierten Lösungen bestimmt werden. Auch die verwendeten Nanopartikel können Ladungen auf ihrer Oberfläche tragen. Aus diesem Grund wurde versucht, die kritische Mizellenkonzentration der amphiphil modifizierten Partikel mittels Leitfähigkeitsmessungen zu bestimmen. Dazu wurden Partikel in MilliQ-Wasser suspendiert und die Leitfähigkeit der Suspension gemessen. Danach wurde der Partikelgehalt erhöht und wieder die Leitfähigkeit bestimmt. Die Leitfähigkeit wurde gegen die Partikelkonzentration aufgetragen (Abbildung 83).

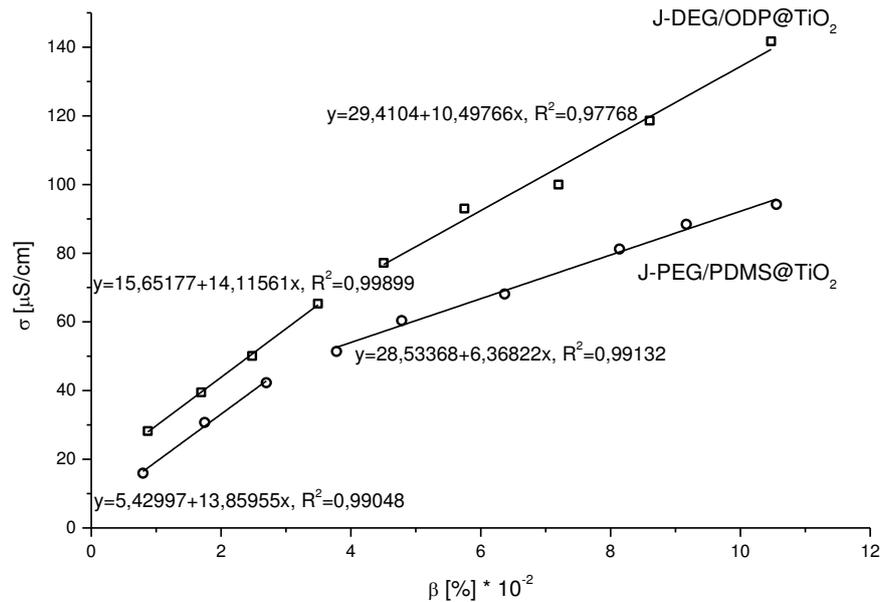


Abbildung 83: Bestimmung der CMC von J-DEG/ODP@TiO₂ und J-PEG/PDMS@TiO₂ mittels Leitfähigkeitsmessungen.

Die Leitfähigkeit steigt mit zunehmender Partikelkonzentration an, da die Partikel auf ihrer Oberfläche Ladungen besitzen und somit die Anzahl der Ladungsträger zunimmt. Die Zunahme der Leitfähigkeit flacht jedoch ab einem gewissen Punkt, der kritischen Mizellenkonzentration ab, da die absolute Zahl der Ladungsträger durch die Agglomeration der Partikel langsamer zunimmt als zuvor. Durch eine lineare Regression beider Kurvenäste lässt sich aus dem Schnittpunkt die kritische Mizellenkonzentration bestimmen. Bei 25 °C ergibt sich für die mit DEG- und Octadecylphosphonsäure modifizierten Titandioxidnanopartikel eine kritische Mizellenkonzentration von 0,38 g/L und für die mit PEG- und PDMS-Phosphonsäure modifizierten Titandioxidnanopartikel eine CMC von 0,31 g/L. Dies impliziert, dass eine höhere Molekülmasse der Kupplungsreagenzien zu einer Mizellenbildung bei niedrigeren Partikelkonzentrationen führt.

Dieses Verhalten ist bereits von Blockcopolymeren bekannt.^{290, 291} Die Triebkraft der Mizellenbildung resultiert aus den hydrophoben Polymerblöcken und kann als eine Art der Phasenseparation, verursacht durch hydrophobe Wechselwirkungen, betrachtet werden. Somit nimmt die kritische Mizellenkonzentration von Tensiden und Blockcopolymeren mit zunehmendem Molekulargewicht des hydrophoben Molekülteils signifikant ab. Eine leichte Zunahme der CMC mit zunehmendem Molekulargewicht der Ethylenglycoleinheit ist zwar bemerkbar, aber nicht bedeutsam und wird vom entgegenwirkenden Effekt der hydrophoben Blöcke dominiert.^{290, 291}

Das System der PEG-*b*-PDMS-Diblockcopolymeren ist erst sehr wenig erforscht. Eine frühere Studie zum Aggregationsverhalten von kurzkettigen PEG-*b*-PDMS-Blockcopolymeren berichtet von einer kritischen Aggregationskonzentration von 1,14 g/L für ähnliche Molekularmassen wie die im J-PEG/PDMS@TiO₂-System verwendeten.²⁸³

Somit ist die CMC der amphiphil modifizierten Titandioxidnanopartikel erheblich niedriger als die der korrespondierenden Blockcopolymeren, obwohl die jeweiligen Partikel nur sehr geringe Mengen an Kupplungsreagenz adsorbiert haben. Die Janusbalance der amphiphil funktionalisierten Partikel ist größer als 0,5, das heißt der hydrophob funktionalisierte Partikelteil ist größer als der hydrophil funktionalisierte. Damit ist die Triebkraft zur Phasenseparation und folglich zur Mizellenbildung im Vergleich zu symmetrischen Blockcopolymeren erhöht und entsprechend die CMC erniedrigt.

3.5.2 Stabilisierung von Emulsionen

Eine weitere Eigenschaft von Tensiden und Blockcopolymeren ist ihre Fähigkeit, Emulsionen zu stabilisieren. Auch Partikel sind in der Lage, Emulsionen zu stabilisieren, und zwar umso besser, je besser benetzbar die Partikel durch die beiden verwendeten Lösemittel sind.^{205, 213} Aus diesem Grund sollten amphiphil funktionalisierte Partikel Emulsionen besonders gut stabilisieren.

Ein Hinweis auf die Stabilität von Emulsionen kann mittels Leitfähigkeitsmessungen gewonnen werden.²⁹² Mit zunehmender Phasentrennung nimmt die Kontaktfläche der Elektrodenoberfläche mit der leitfähigen wässrigen Phase zu. Dadurch steigt auch die gemessene Leitfähigkeit der Emulsion (Abbildung 84).

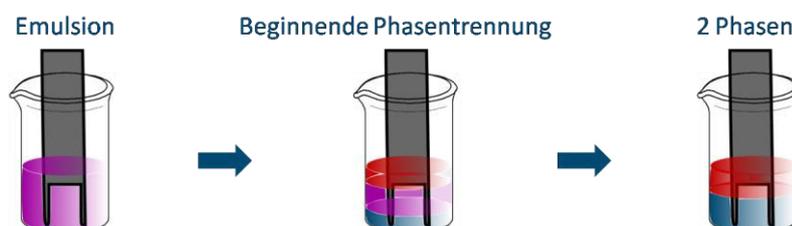


Abbildung 84: Schematische Darstellung der Messungen zur Stabilität von Emulsionen.

Die Messungen wurden in Emulsionen bestehend aus 40 mg der jeweiligen Partikel, 4 mL Wasser und 1 mL Toluol bei 25 °C und einem pH-Wert von 3 durchgeführt. Die Leitfähigkeit

der Emulsion wurde in regelmäßigen Abständen bis zu einem konstanten Wert gemessen. Abbildung 85 zeigt die Auftragung der auf Werte zwischen 0 und 1 normierten Leitfähigkeit der jeweiligen Pickering-Emulsionen gegen die Zeit.

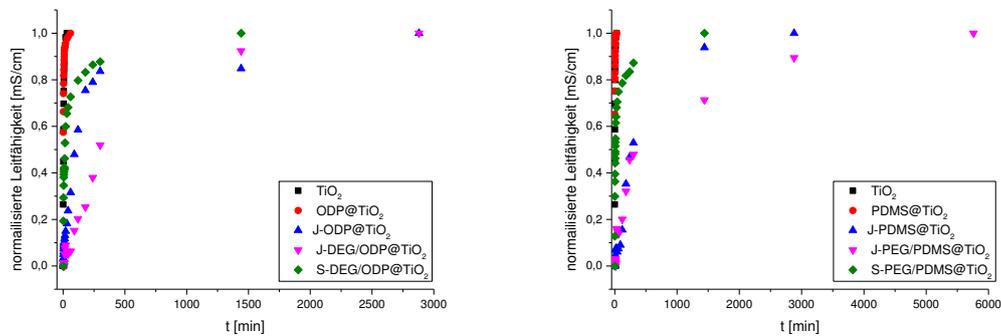


Abbildung 85: Leitfähigkeitsmessungen der Pickering-Emulsionen von unmodifizierten, isotrop, anisotrop, amphiphil und statistisch modifizierten Titandioxidnanopartikeln.

Die Leitfähigkeitskurven der einzelnen Emulsionen folgen einem sigmoidalen Verlauf und können entsprechend angepasst werden. Gleichung 13 beschreibt den Kurvenverlauf, wobei A_1 , A_2 , x_0 und p Konstanten sind, die sich aus den Kurvenanpassungen ergeben.

$$y = A_2 + \frac{A_1 - A_2}{1 + \left(\frac{x}{x_0}\right)^p} \quad 13$$

Da eine sigmoidale Funktion sich asymptotisch ihrem Maximum nähert, kann aus dieser Gleichung nicht der Zeitpunkt bis zur vollständigen Phasentrennung berechnet werden. Aus diesem Grund wurde die Dauer berechnet, die die Emulsionen bis zu einer neunzigprozentigen Phasentrennung benötigen. Diese Werte sind in Tabelle 20 zusammengefasst.

Tabelle 20: Dauer bis zur neunzigprozentigen Phasentrennung der Pickering-Emulsionen, berechnet aus dem Verlauf der Leitfähigkeiten.

Partikel	t_{90%} [min]
TiO₂	10
ODP@TiO₂	10
PDMS@TiO₂	6
J-ODP@TiO₂	422
J-PDMS@TiO₂	600
J-DEG/ODP@TiO₂	1167
J-PEG/PDMS@TiO₂	1795
S-DEG/ODP@TiO₂	511
S-PEG/PDMS@TiO₂	510

Unmodifizierte, hydrophile und isotrop mit hydrophoben Kupplungsreagenzien funktionalisierte Titandioxidnanopartikel (ODP@TiO₂, PDMS@TiO₂) stabilisieren Emulsionen nur sehr schlecht. Eine neunzigprozentige Phasentrennung ist bereits nach etwa 10 Minuten erreicht. Diese Partikel sind auf Grund ihrer Hydrophilie bzw. Hydrophobizität nicht von beiden Lösemitteln benetzbar und können deshalb keinen stabilen Film an der Phasengrenzfläche ausbilden.

Anisotrop mit Octadecyl- und PDMS-Phosphonsäure funktionalisierte Partikel (J-ODP@TiO₂, J-PDMS@TiO₂) stabilisieren Emulsionen deutlich besser. In diesen Fällen vergehen etwa sieben bzw. zehn Stunden bis die Phasen zu 90 % getrennt sind. Durch die anisotrope Funktionalisierung besitzen diese Partikel eine funktionalisierte, hydrophobe und eine unfunktionalisierte, hydrophile Hemisphäre. Dadurch sind die Partikel mit beiden Flüssigkeiten benetzbar und in der Lage, einen relativ stabilen Film an der Phasengrenzfläche auszubilden.

Durch die Funktionalisierung beider Hemisphären – eine mit einem hydrophilen, die andere mit einem hydrophoben Kupplungsreagenz – kann die Amphiphilie der Partikel weiter gesteigert werden. Somit ist der Film an der Phasengrenzfläche, der für die Stabilität der Pickering-Emulsion verantwortlich ist, besonders stabil. Eine neunzigprozentige Phasentrennung der mit amphiphil funktionalisierten Partikeln stabilisierten Pickering-Emulsionen wird entsprechend erst nach zwanzig bzw. dreißig Stunden erreicht. Eine Verdreifachung der Zeiten bis zur neunzigprozentigen Phasentrennung im Vergleich zu den

anisotrop mit hydrophoben Kupplungsreagenzien funktionalisierten Partikeln konnte beobachtet werden.

Eine theoretische Studie zur Stabilisierung von Emulsionen ergab, dass bei der Verwendung von isotropen Partikeln die Stabilität des Partikelfilmes an der Phasengrenzfläche abnimmt, wenn die Affinität zu einer der beiden Phasen erhöht wird. Die Stabilität eines Filmes von Januspartikeln an der Phasengrenzfläche hingegen nimmt zu, wenn die Stabilität einer Hemisphäre zur entsprechenden Hemisphäre erhöht wird.²⁹³ Die hier gemachten Beobachtungen entsprechen demnach den Ergebnissen der theoretischen Studie zur Stabilität von Pickering-Emulsionen.

Aus dem Vergleich sowohl der anisotrop mit Octadecyl- und PDMS-Phosphonsäure modifizierten Partikel als auch der amphiphil modifizierten Partikel wird deutlich, dass eine größere Molekülmasse der Kupplungsreagenzien zu einer Steigerung der Stabilität der jeweiligen Pickering-Emulsionen führt. Dieses Phänomen ist bereits von Blockcopolymeren, die eine große strukturelle Ähnlichkeit zu den verwendeten Partikeln haben, bekannt. Pons beschrieb den Einfluss der strukturellen Eigenschaften von Blockcopolymeren auf die Stabilisierungseffizienz.²⁷¹ Polymere Tenside verhindern die Phasentrennung durch sterische Repulsion. Den Hauptanteil der Stabilisierung von Öl-in-Wasser-Emulsionen verursacht der hydrophile Teil des Polymers. Ein höheres Molekulargewicht des hydrophilen Polymerteils resultiert in einer besseren Stabilisierung der Emulsionen. Allerdings kann eine Erhöhung lediglich des hydrophilen Teils eine Verminderung der Adsorption des Tensids an der Phasengrenzfläche und somit eine Minderung der sterischen Repulsion zur Folge haben. Folglich führt ein hohes Molekulargewicht beider Polymerteile, also des hydrophilen ebenso wie des hydrophoben Teils zu einer guten sterischen Repulsion ohne Reduktion der Adsorptionskapazität. Beides ist nötig für eine optimale Stabilisierung der Emulsion gegen Phasentrennung.²⁷¹

Da aus der Literatur bekannt ist, dass für die Effektivität der Stabilisierung von Pickering-Emulsionen die Benetzbarkeit der Partikel mit beiden Lösemitteln verantwortlich ist,^{205, 213} ist die Steigerung der Emulsionsstabilität durch Verwendung von in Pickering-Emulsion modifizierten Partikel kein Beweis dafür, dass die Amphiphilie der Partikel zu einer besseren Stabilisierung führt. Auch statistisch mit hydrophilen und hydrophoben Kupplungsreagenzien modifizierte Partikel sind von beiden Lösemitteln benetzbar. Aus diesem Grund wurden Partikel in Suspension statistisch mit Octadecyl- und DEG- bzw. PDMS- und PEG-

Phosphonsäure modifiziert und deren Effekt auf die Stabilisierung von Emulsionen getestet. Diese sowohl mit hydrophilen als auch hydrophoben Kupplungsreagenzien funktionalisierten Partikel sind sowohl von der Wasser- als auch von der Ölphase der Emulsion benetzbar und stabilisieren Emulsionen dementsprechend gut. Eine neunzigprozentige Phasentrennung ist in diesen Fällen nach etwa acht Stunden erreicht. Dieser Wert ist aber um etwa den Faktor 3 geringer als bei der Verwendung der amphiphilen Januspartikel. Theoretische Berechnungen von Binks *et al.* zeigten, dass die Desorptionsenergie von Partikeln um den Faktor drei erhöht werden kann, in dem die Amphiphilie der Partikel durch die Verwendung von Januspartikeln maximiert wird.¹⁷³ Dieser Wert konnte somit nun auch experimentell bestätigt werden. Die unterschiedlichen Stabilitäten der Pickering-Emulsionen mit den verschiedenen funktionalisierten Partikeln ist folglich ein weiterer Beweis dafür, dass die Funktionalisierung der Partikel in einer Pickering-Emulsion mit zwei flüssigen Phasen die angestrebten Janus-Strukturen liefert.

3.6 Stabilität der Funktionalisierung während der Bestrahlung mit UV-Licht

3.6.1 Vorbemerkungen

Titandioxid, insbesondere Anatas ist photokatalytisch aktiv. Somit besteht die Gefahr, dass bei Bestrahlung der modifizierten Nanopartikel die Kupplungsreagenzien zersetzt werden. Die Festkörper-NMR-Spektren der entsprechenden Partikel, neun Tage nach der Funktionalisierung, zeigten, dass eine solche Zersetzung stattfindet. Teilweise ist dabei Tageslicht zum photokatalytischen Abbau ausreichend und ein Zusatz von Wasser nicht unbedingt nötig, wie das Beispiel der mit Polyethylenglycolphosphonsäure modifizierten Partikel zeigt (Abbildung 56 und Abbildung 57). Die Struktur des Kupplungsreagenzes spielt dabei jedoch eine wichtige Rolle. Aus diesem Grund wurde die Kinetik des Abbaus der Kupplungsreagenzien in Abhängigkeit von deren Polarität, der Oberflächenbelegung und des Lösemittels untersucht.

3.6.2 Einfluss der Oberflächenbelegung

Die Effizienz von Titandioxid für den Abbau unterschiedlicher Umweltverschmutzungen wurde bereits in vielen Studien getestet (Kapitel 1.2.3). Es hat sich gezeigt, dass eine hohe Konzentration an Schadstoffen die Titandioxidoberfläche sättigt und damit die photonische Effizienz herabsetzt.^{294, 295} Durch die Adsorption der Substanzen auf der Partikeloberfläche werden die zum photokatalytischen Abbau benötigten Spezies – Photonen, Sauerstoff und Wasser – abgeschirmt. Aus diesem Grund wurde der Einfluss der Oberflächenfunktionalisierung auf die Geschwindigkeit des photokatalytischen Abbaus der Kupplungsreagenzien getestet. Um zu verhindern, dass an der Oberfläche adsorbiertes Nitrat die Oxidation der Kupplungsreagenzien beeinflusst, wurden zur Untersuchung des photokatalytischen Abbaus der Kupplungsreagenzien ausschließlich Titandioxidnanopartikel verwendet, die in salzsaurer Lösung hergestellt wurden.

Partikel wurden mit verschiedenen Mengen an Octadecylphosphonsäure durch die Verwendung unterschiedlich konzentrierter Eduktlösungen isotrop und anisotrop modifiziert, gewaschen und getrocknet. Die so erhaltenen Partikel wurden in einer 1:1 Mischung aus Wasser und Ethanol redispergiert, so dass Suspensionen mit einem Partikelgehalt von 2 % erhalten wurden. Diese Suspensionen wurden in einer Kammer mit UV-Licht bestrahlt (Abbildung 86). Mittels einer Wasserkühlung wurde die Temperatur gekühlt. Die Luftfeuchtigkeit konnte durch die Zuleitung von synthetischer Luft reguliert werden. In regelmäßigen Abständen wurden Proben entnommen, die Partikel abzentrifugiert, mit Ethanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

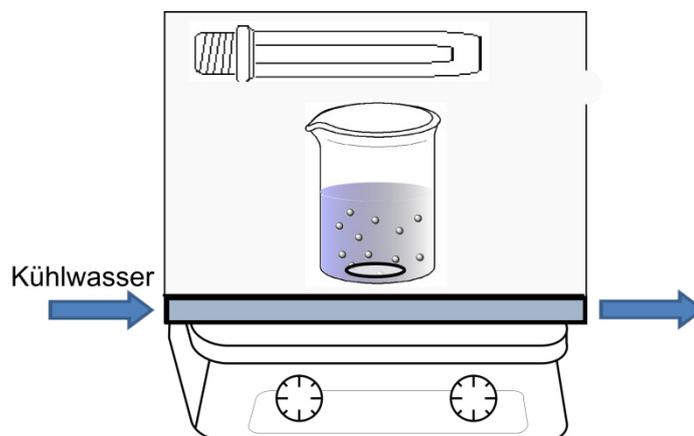


Abbildung 86: Schematischer Aufbau des UV-Reaktors.

Die Partikel wurden anschließend mittels FTIR-Spektroskopie charakterisiert. Dabei wurden die IR-Spektren jeweils auf das Signal der P-O-Ti-Schwingung bei 1040 cm^{-1} normiert. Da die P-O-Ti-Bindung stabil gegenüber des photokatalytischen Abbaus ist⁷³, kann angenommen werden, dass dieses Signal während des Abbaus konstant bleibt. Es kann aus diesem Grund zur Normierung der FTIR-Spektren verwendet werden. Das Integral der Banden der C-H-Schwingungen zwischen 2700 und 3000 cm^{-1} dient dann als Maß für die vorhandene Organik. Abbildung 87 zeigt beispielhaft die normierten IR-Spektren der mit Octadecylphosphonsäure modifizierten Partikel direkt nach der Modifizierung und nach zwei, vier, sechs, 24 und 48 Stunden Rühren in einer Wasser-Ethanol-Mischung (1:1) im Photoreaktor. Die Oberflächenbelegung betrug $3,1\text{ Moleküle/nm}^2$. In Abbildung 88 ist der entsprechende Bereich der C-H-Schwingungen dargestellt, wobei der besseren Übersichtlichkeit wegen eine Grundlinienkorrektur durchgeführt wurde.

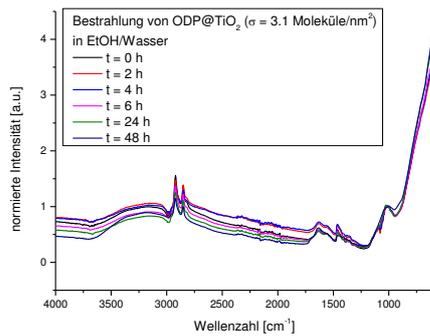


Abbildung 87: Normierte IR-Spektren der mit Octadecylphosphonsäure modifizierten TiO_2 -Nanopartikel nach 0, 2, 4, 6, 24 und 48 h Bestrahlung.

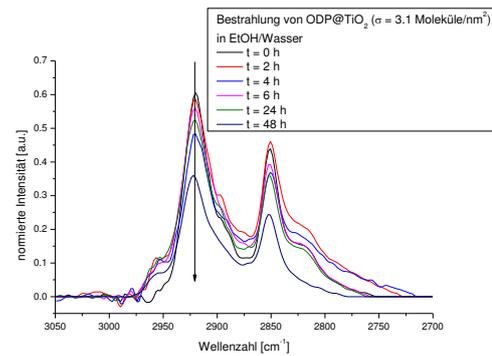


Abbildung 88: Ausschnitt aus den grundlinienkorrigierten IR-Spektren der mit Octadecylphosphonsäure modifizierten TiO_2 -Nanopartikel nach 0, 2, 4, 6, 24 und 48 h Bestrahlung.

Die Änderung der Intensität (A) des Signals der C-H-Schwingung unter UV-Bestrahlung wurde beobachtet. Unter der Annahme, dass die Zersetzung der Kupplungsreagenzien einer Kinetik erster Ordnung⁵⁹ folgt, lautet das Geschwindigkeitsgesetz:

$$k[A] = -\frac{d[A]}{dt} \quad 14$$

Durch Integration wird Gleichung 14 erhalten:

$$kt = \ln \left(\frac{A_0}{A} \right) \quad 15$$

Um die Geschwindigkeitskonstante k zu bestimmen, wurde $\ln(A_0/A)$ gegen die Zeit aufgetragen (Abbildung 89). Aus der Steigung der linearen Regression ergibt sich die Geschwindigkeitskonstante.

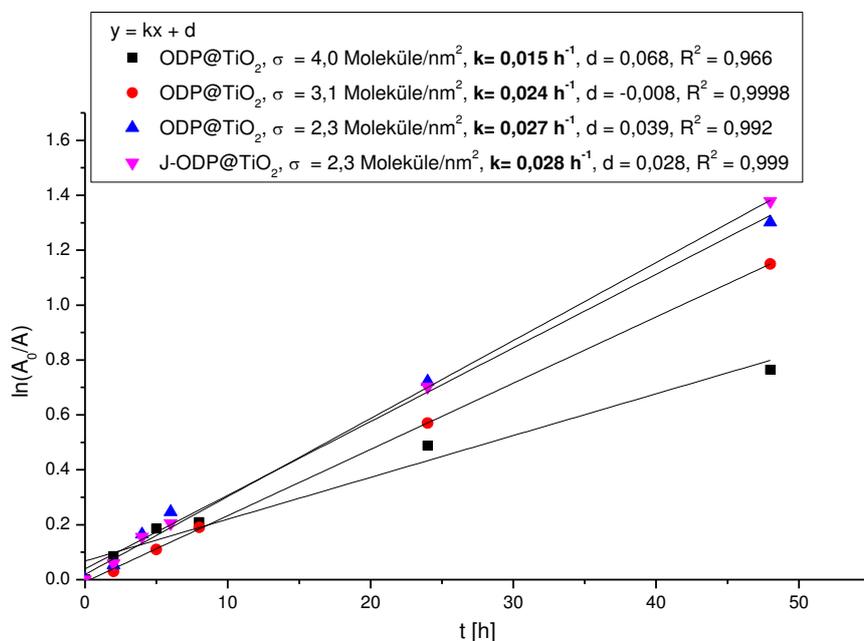


Abbildung 89: Kinetik des photokatalytischen Abbaus von Octadecylphosphonsäure an Titandioxidnanopartikeln (6 nm) mit verschiedenen Oberflächenbelegungen in einer Ethanol-Wasser-Mischung (1:1).

In einer früheren Studie zum photokatalytischen Abbau von Dodecylphosphonsäure auf Titandioxidnanopartikeln ($\sigma = 3,1$ Moleküle/nm²) in einer Ethanol-Wasser-Mischung (4:1) wurde eine Geschwindigkeitskonstante von $0,113$ d⁻¹ (das entspricht $k = 0,005$ h⁻¹) ermittelt.⁷⁷ Der hier bestimmte Wert ist mit $0,024$ h⁻¹ deutlich höher. Ein möglicher Grund dafür ist der in diesem Fall höhere Wassergehalt im Lösemittelgemisch, der für die Bildung der zum photokatalytischen Abbau der Kupplungsreagenzien benötigten Hydroxylradikale verantwortlich ist. Eine weitere Studie zu mit Octadecylphosphonsäure funktionalisierten Titandioxidnanopartikeln ergab, dass nach dreistündiger Bestrahlung der Probe an Luft bereits kein Kupplungsreagenz mehr auf der Oberfläche nachgewiesen werden kann.²⁹⁶ Dies spricht für eine sehr hohe Abbaurrate. Diese Beispiele zeigen, dass die jeweiligen Bedingungen, die zur Bestrahlung gewählt wurden – wie Lösungsmittel, Feuchtigkeit, Oberflächenbelegung und die eingestrahlte Intensität – die Abbaurrate stark beeinflussen und innerhalb einer Studie konstant gehalten werden müssen.

Wie diese Testreihe zeigt, nimmt die Geschwindigkeit des photokatalytischen Abbaus von an der Titandioxidoberfläche adsorbierter Octadecylphosphonsäure mit steigender Oberflächenbelegung ab. Dieses Ergebnis bestätigt, dass die Oberflächenfunktionalisierung die Partikeloberfläche abschirmt. Dieser Effekt scheint allerdings limitiert zu sein, da die Zunahme der Geschwindigkeitskonstanten bei einer Oberflächenbelegung von 3,1 Molekülen/nm² verglichen mit einer Oberflächenbelegung von 2,3 Molekülen/nm² nur gering ausfällt. Diese Ergebnisse stimmen gut mit einer früheren Arbeit überein und legen nahe, dass bei einer hohen Oberflächenbelegung der Mechanismus der Zersetzung der Kupplungsreagenzien über eine direkte Oxidation an photogenerierten Löchern stattfindet.⁸ Bei niedrigeren Oberflächenbelegungen kann der Abbau durch das Mitwirken von Hydroxylradikalen beschleunigt werden, die bei höheren Oberflächenbelegungen nicht an die Partikeloberfläche gelangen können.⁸

Der Einfluss der Verteilung der Kupplungsreagenzien auf der Oberfläche auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist nur gering. Bei einer über das gesamte Partikel berechneten Oberflächenbelegung von 2,3 Molekülen/nm² ist die Abbaurate nahezu identisch, unabhängig davon, ob die Partikel Janus-Charakter besitzen oder nicht. Unter Berücksichtigung der Janusbalance von 73 % beträgt die Oberflächenbelegung auf der funktionalisierten Hemisphäre der Januspartikel jedoch 3,1 Moleküle/nm². Dennoch ist die Abbaurate deutlich höher als bei isotrop funktionalisierten Partikeln mit einer Oberflächenbelegung von 3,1 Moleküle/nm². Dies bedeutet, dass an der Oxidation beteiligte Spezies, die an der Oberfläche der unmodifizierten Hemisphäre erzeugt werden, zur zweiten Hemisphäre hin transportiert werden. Dies können zum einen photogenerierte Löcher sein, die zur Oberfläche der modifizierten Hemisphäre wandern, zum anderen können Hydroxylradikale durch die Lösung transportiert werden und Kupplungsreagenzien am gleichen oder an einem anderen Partikel oxidieren.

3.6.3 Einfluss der Art des Kupplungsreagenzes und des Lösemittels

Um den Einfluss der Art der Kupplungsreagenzien auf die Geschwindigkeit der photokatalytischen Zersetzung zu testen, wurden analog zu dem zuvor beschriebenen Vorgehen Partikelsuspensionen von isotrop mit Octadecyl-, PDMS-, DEG- und PEG-Phosphonsäure modifizierten Partikeln in einer Wasser-Ethanolmischung (1:1), in Toluol und als Pulverprobe untersucht. Die Bestimmung der Reaktionskinetiken erfolgte auch in diesem

Fall aus den FTIR-Spektren. In Abbildung 90 ist die Auftragung entsprechend einer Kinetik erster Ordnung dargestellt.

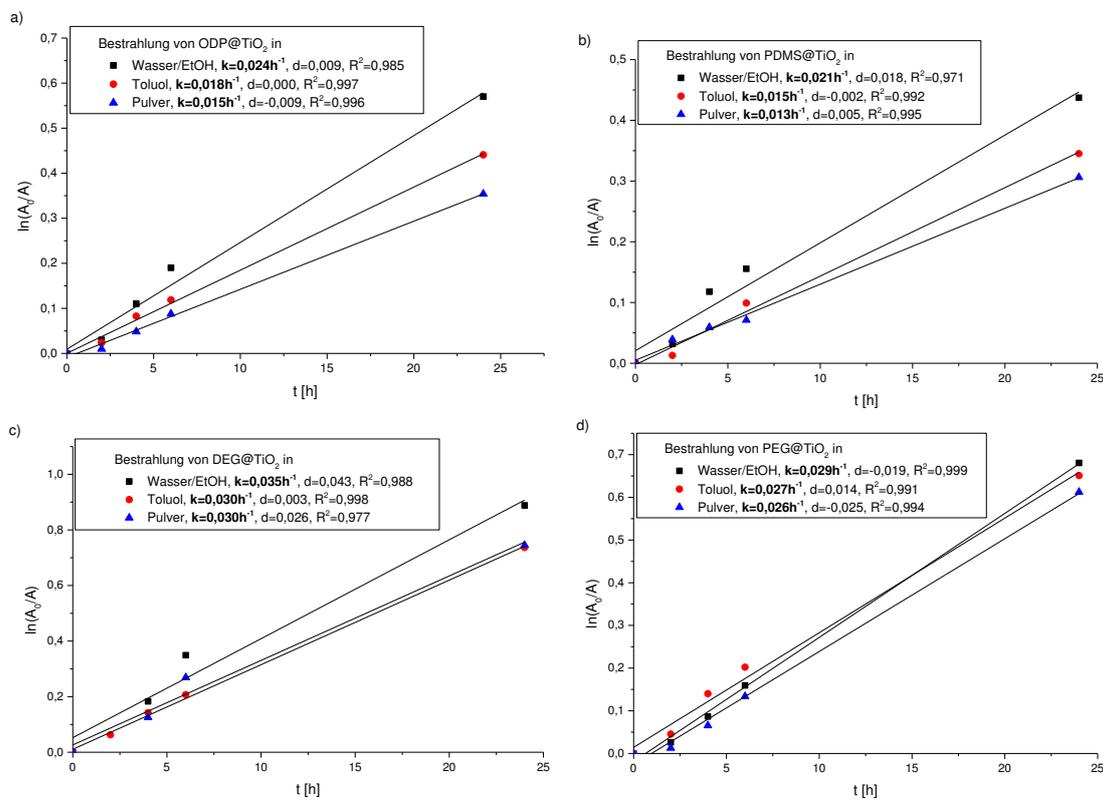


Abbildung 90: Kinetik des photokatalytischen Abbaus von verschiedenen Kupplungsreagenzien an Titandioxidnanopartikeln (6 nm) in unterschiedlichen Lösemitteln und als Pulverprobe. a) ODP@TiO₂, b) PDMS@TiO₂, c) DEG@TiO₂ und d) PEG@TiO₂. Auswertung mittels linearer Regression ($y = kx+d$).

Unabhängig vom Lösemittel folgt der photokatalytische Abbau der Kupplungsreagenzien einer Kinetik erster Ordnung. Die zugehörigen Geschwindigkeitskonstanten sind in Tabelle 21 zusammengefasst.

Tabelle 21: Geschwindigkeitskonstanten des photokatalytischen Abbaus von verschiedenen Kupplungsreagenzien an Titandioxidnanopartikeln (6 nm) in unterschiedlichen Lösemitteln und als Pulverprobe.

Partikel	$k_{\text{Wasser/Ethanol}} [\text{h}^{-1}]$	$k_{\text{Toluol}} [\text{h}^{-1}]$	$k_{\text{Pulver}} [\text{h}^{-1}]$
ODP@TiO ₂	0,024	0,018	0,015
PDMS@TiO ₂	0,021	0,015	0,013
DEG@TiO ₂	0,035	0,030	0,030
PEG@TiO ₂	0,029	0,027	0,026

Aus diesen Daten lassen sich mehrere Trends ablesen. Zunächst zeigt der Vergleich zwischen den mit Octadecyl- bzw. DEG-Phosphonsäure und den mit PDMS- bzw. PEG-Phosphonsäure modifizierten Partikeln, dass eine Erhöhung der Molekülmasse der Kupplungsreagenzien zu einer Verringerung der Abbaurate führt. Dies ist von besonderer Bedeutung, da bei Verwendung von Kupplungsreagenzien mit höherem Molekulargewicht die Oberflächenbelegung deutlich niedriger ist als bei Kupplungsreagenzien mit niedrigerem Molekulargewicht. Darüber hinaus ist auch der Anteil an Organik bei Partikeln, die mit polymeren Kupplungsreagenzien funktionalisiert wurden, niedriger. Somit widerspricht dieser Trend der im vorherigen Kapitel beschriebenen Beobachtung, dass die Abbaurate mit steigender Oberflächenbelegung abnimmt. Dies kann zwei Gründe haben: Zum einen schirmen die längeren Polymerketten Wassermoleküle von der Oberfläche ab, so dass weniger Hydroxylradikale gebildet werden können. Zum anderen ist ein sukzessiver Abbau der langkettigen Kupplungsreagenzien durch eine direkte Oxidation durch die Löcher (h^+) schwierig, da der Abstand der äußeren Polymerenden zur Partikeloberfläche groß ist.

Ein zweiter Trend, der sich bei der photokatalytischen Zersetzung von verschiedenen Kupplungsreagenzien an der TiO_2 -Partikeloberfläche beobachten lässt, ist, dass die hydrophilen Ethylenglycolphosphonsäuren deutlich schneller abgebaut werden als die hydrophoben Octadecyl- oder PDMS-Phosphonsäuren. Erstere ermöglichen durch ihre Polarität eine leichtere Adsorption von Wassermolekülen und deren Migration zur Partikeloberfläche, wodurch eine höhere Konzentration an Hydroxylradikalen erreicht werden kann. Darüber hinaus können die ethylenglycolbasierten Kupplungsreagenzien zusätzlich über Wasserstoffbrückenbindungen in einer Säure-Base-Reaktion zwischen den Sauerstoffatomen der Ethergruppe (Lewis-Base) und den Hydroxidgruppen der Titandioxidoberfläche (Brønsted-Säure) an die Partikel koordinieren (Abbildung 91).²⁹⁷ Dies ermöglicht einen einfacheren Abbau, da die Löcher (h^+) mehrere Angriffspunkte haben.

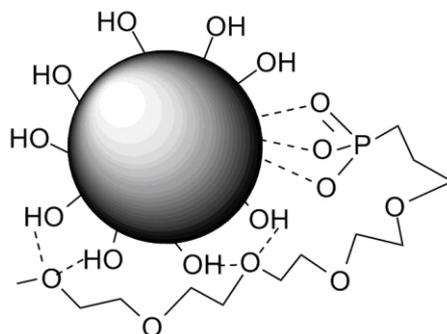


Abbildung 91: Koordination der Ethylenglykolketten über Wasserstoffbrückenbindungen an die Partikeloberfläche.

Ein dritter Trend zeigt, dass die Abbaurate im Wasser/Ethanol-Gemisch höher ist als in Toluol oder in den Pulverproben. Die Tatsache, dass eine photokatalytische Zersetzung auch ohne Wasserzugabe stattfindet, steht im eindeutigen Widerspruch zu der von Mutin *et al.* veröffentlichten Studie, bei der Experimente zur Stabilität von Phenylphosphonat auf Titandioxidoberflächen zeigten, dass das adsorbierte organische Kupplungsreagenz nur in Gegenwart von Wasser abgebaut wird. Diese Degradation resultiert in der Bildung einer Phosphatspezies, die auf der Oberfläche adsorbiert ist.⁷³ In einer späteren Studie von Bachinger und Kickelbick wurde hingegen gezeigt, dass die photokatalytische Zersetzung von Kupplungsreagenzien auch in Toluol möglich, die Geschwindigkeit des Abbaus jedoch signifikant niedriger ist als in wässrigen Suspensionen. Dies wurde auf die direkte Reaktion der Kupplungsreagenzien mit photogenerierten Löchern zurückgeführt.⁷⁷ Darüber hinaus ist an der Partikeloberfläche, insbesondere derjenigen der hydrophil modifizierten Partikel, Wasser adsorbiert, das wiederum Hydroxylradikale bilden kann. Auch durch Luftfeuchtigkeit kann Wasser in das System eingetragen werden, so dass nicht ausgeschlossen werden kann, dass auch in den Systemen ohne Wasserzusatz eine Oxidation durch Hydroxylradikale an der photokatalytischen Zersetzung der Kupplungsreagenzien beteiligt ist. Die Abbaurate ist in Toluol geringfügig höher als in den Pulverproben. Toluol absorbiert zwar einen Teil der UV-Strahlung²⁹⁸, sorgt aber für eine gleichmäßige Durchmischung der Probe und kann Wasser und Hydroxylradikale zwischen den Partikeln transportieren und damit die Reaktionsgeschwindigkeit etwas erhöhen.

3.6.4 Photokatalytischer Abbau in nicht wässrigen Systemen

3.6.4.1 Bestimmung des Wassergehaltes und Trocknung der Partikel

Um den Einfluss der direkten Oxidation durch photogenerierte Löcher auf die oxidative Zersetzung der Kupplungsreagenzien zu untersuchen, ist es nötig, in möglichst wasserfreien Systemen zu arbeiten. Titandioxidnanopartikel, insbesondere die hydrophil funktionalisierten, sind jedoch hygroskopisch und nehmen leicht Wasser auf.⁹⁰ Aus diesem Grund wurde zunächst der Wassergehalt der Partikel ermittelt. Die Bestimmung des Wassergehaltes wurde mittels Karl-Fischer-Titration durchgeführt. Eine direkte Titration eines Feststoffes ist allerdings nicht möglich, da das Wasser zu langsam desorbiert und somit keine eindeutige Endpunktsindizierung möglich ist.²⁹⁹ Deshalb wurde dem eigentlichen Titrator ein Ofen vorgeschaltet, in dem die Partikelprobe für 15 Minuten auf 200 °C erhitzt wurde. Das dabei freigesetzte Wasser wurde mit trockenem Stickstoff in die Karl-Fischer-Lösung getrieben. Anschließend fand die Titration statt. Um die Reproduzierbarkeit zu gewährleisten, wurden alle Titrations drei Mal durchgeführt. Die so gemessenen Wassergehalte sind in Tabelle 22 zusammengefasst.

Tabelle 22: Ergebnisse der Karl-Fischer-Titration der modifizierten Titandioxidpartikel.

Partikel	Wassergehalt [Gew.%]	Durchschnitt [Gew.%]
ODP@TiO ₂	9,52, 7,40, 7,93	8,28 ±0,9
PDMS@TiO ₂	9,54, 9,81, 9,19	9,51±0,25
DEG@TiO ₂	10,78, 11,19, 10,25	10,74±0,38
PEG@TiO ₂	11,87, 11,25, 11,87	11,63±0,27

Die Ergebnisse der Karl-Fischer-Titration mit vorgeschaltetem Ofen sind sehr gut reproduzierbar. Die Partikel besitzen trotz Trocknens im Vakuumtrockenschrank bei 80°C noch einen Wassergehalt zwischen 8,3 und 11,6 Gew.%. Der Wassergehalt steigt mit zunehmender Hydrophilie und Kettenlänge der Kupplungsreagenzien. Möglich ist zum einen, dass es sich dabei um Wasser aus der Partikelsynthese handelt, das in den Feststoff eingeschlossen ist und das bei den gewählten Bedingungen nicht desorbiert, oder dass Feuchtigkeit aus der Luft sehr rasch an der Partikeloberfläche adsorbiert. Eine Anordnung der Kupplungsreagenzien in einer nicht perfekten Monolage ermöglicht auch bei den hydrophob funktionalisierten Partikeln die Interkalation von Wassermolekülen.²⁶⁴ In einer früheren Studie wurde die Wasseraufnahme von funktionalisierten Zirkondioxidnanopartikeln getestet.

Dabei nahmen hydrophil funktionalisierte Partikel bei einer Luftfeuchtigkeit von 100 % bis zu 59 % Wasser auf, hydrophob funktionalisierte Partikel zwischen 8 % und 29 %.⁹⁰

Da der mittels Karl-Fischer-Titration bestimmte Wassergehalt der Partikel sehr hoch ist, wurde nach einer Möglichkeit gesucht, diesen zu reduzieren. Als Testsystem wurden dabei unmodifizierte TiO₂-Partikel, Diethylenglycolphosphonsäure und die hydrophil mit Diethylenglycolphosphonsäure modifizierten TiO₂-Partikel gewählt. Die Trocknung wurde auf vier verschiedene Arten versucht. Zum einen wurden die Partikel für 24 Stunden bei 80 °C im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Zum zweiten wurde eine chemische Trocknung mit LiAlH₄ in THF und anschließendem Evakuieren getestet. Dabei wurde Diethylenglycolphosphonsäure ausgelassen, da auch die Säuregruppe mit LiAlH₄ reagiert. In einem dritten Versuch wurde das Wasser analog zur Literatur durch azeotrope Destillation aus n-Butanol entfernt.³⁰⁰ In einem letzten Test wurden die Partikel mittels Gefriertrocknung getrocknet. In allen Fällen wurden die Partikel direkt nach dem Trocknungsprozess in den Handschuhkasten eingeschleust und dort eingewogen, um Adsorbieren von Luftfeuchtigkeit zu verhindern. Der Wassergehalt wurde dann mittels Karl-Fischer-Titration mit vorgeschaltetem Ofen bestimmt (Tabelle 23).

Tabelle 23: Vergleich der Wassergehalte der mit verschiedenen Methoden getrockneten Phosphonsäure und Partikel.

Methode	Wassergehalt_{DEG-PA} [Gew. %]	Wassergehalt_{TiO2} [Gew. %]	Wassergehalt_{DEG@TiO2} [Gew. %]
Vakuumtrockenschrank	1,11±0,19	1,60±0,59	2,96±0,13
LiAlH₄		1,66±0,27	3,30±0,07
Azeotrope Destillation	1,09±0,28	1,39±0,10	2,80±0,06
Gefriertrocknung	2,42±0,27	3,50±0,06	2,30±0,60

Mit allen getesteten Methoden lässt sich der Wassergehalt der Partikel deutlich senken. Es konnte eine maximale Reduktion von 10,7 Gew.% auf 2,3 Gew.% Wasser bei den hydrophil modifizierten Partikeln erreicht werden. Ein minimaler Wassergehalt von 1,1 Gew.% bei der Diethylenglycolphosphonsäure, 1,4 Gew.% bei unmodifizierten Partikeln und 2,3 Gew.% bei hydrophil modifizierten Partikeln kann mit allen getesteten Methoden nicht unterschritten werden. Insbesondere die Wassergehalte der hydrophil funktionalisierten Partikel nach der Trocknung im Vakuumtrockenschrank, mittels azeotroper Destillation und Gefriertrocknung

liegen innerhalb der Standardabweichung, die sich durch Mitteln der drei Messungen ergeben hat.

Auch zuvor wurden die Partikel immer im Vakuumtrockenschrank über Nacht bei 80 °C getrocknet. Allerdings wurden die Proben anschließend bei Umgebungsbedingungen abgewogen. Der ursprünglich sehr hohe Wassergehalt von 8,3 Gew.% bis 11,6 Gew.% ist also kein Problem der Trocknung, sondern kommt durch eine sehr rasche Adsorption von Feuchtigkeit aus der Luft zustande. Titandioxid ist ein hygroskopisches Oxid, das Feuchtigkeit aus der Luft an der Oberfläche anlagert. Bereits bei 26 % relativer Luftfeuchtigkeit bildet sich eine Monolage Wassermoleküle auf der Oberfläche aus. Bei 100 % relativer Luftfeuchtigkeit können bis zu sechs Lagen Wasser adsorbiert werden.³⁰¹ Polyethylenglycol ist als superabsorbierendes Material bekannt. Im Festkörper nimmt es jedoch aufgrund der relativ starren Anordnung der Ketten erst bei einer Luftfeuchtigkeit von über 90 % Wasser auf.³⁰² Durch die Fehlordnung der Monolage am Partikel sind die einzelnen Ketten jedoch deutlich flexibler, so dass eine Wasseraufnahme erleichtert wird. So konnte in einer früheren Arbeit gezeigt werden, dass mit Diethylenglycol funktionalisierte Zirkondioxidnanopartikel ebenso viel Wasser adsorbieren wie unfunktionalisierte Partikel.⁹⁰

Diese Wasseradsorption kann durch Aufbewahren der Partikel im Exsikkator und Abwiegen der Proben im Handschuhkasten vermieden werden. Da besonders die Verwendung von LiAlH_4 oder auch die relativ hohen Temperaturen bei der azeotropen Destillation einen Abbau des verwendeten Kupplungsreagenzes zur Folge haben können, wurden für die folgenden Versuche die Partikel im Vakuumtrockenschrank getrocknet und die weitere Vorbereitung für die Kinetikstudien im Handschuhkasten durchgeführt.

3.6.4.3 Photokatalytischer Abbau in nicht wässrigen Systemen bei möglichst niedrigem Wassergehalt

Die Studien zur Kinetik des photokatalytischen Abbaus der Kupplungsreagenzien an Titandioxidnanopartikeln wurden wiederholt, wobei darauf geachtet wurde, den Wassergehalt im System möglichst niedrig zu halten. Dazu wurden die Partikel direkt nach dem Trocknen im Vakuumtrockenschrank in den Handschuhkasten überführt und dort eingewogen. Als Lösemittel wurde trockenes Toluol verwendet. Um eine Adsorption von Feuchtigkeit aus der Luft während der Kinetikstudien zu minimieren, wurde der Reaktor abgedichtet und

permanent mit synthetischer Luft gespült. Mit einer Durchflussrate von 0,5 ml/min konnte die relative Luftfeuchtigkeit auf etwa 7 % gesenkt werden. Das weitere Vorgehen bei den Versuchsreihen war wie bereits zuvor beschrieben. Gleichzeitig wurden auch Proben entnommen, deren Wassergehalt wiederum mittels Karl-Fischer-Titration bestimmt wurde, um die Wasseradsorption zu kontrollieren (Abbildung 92).

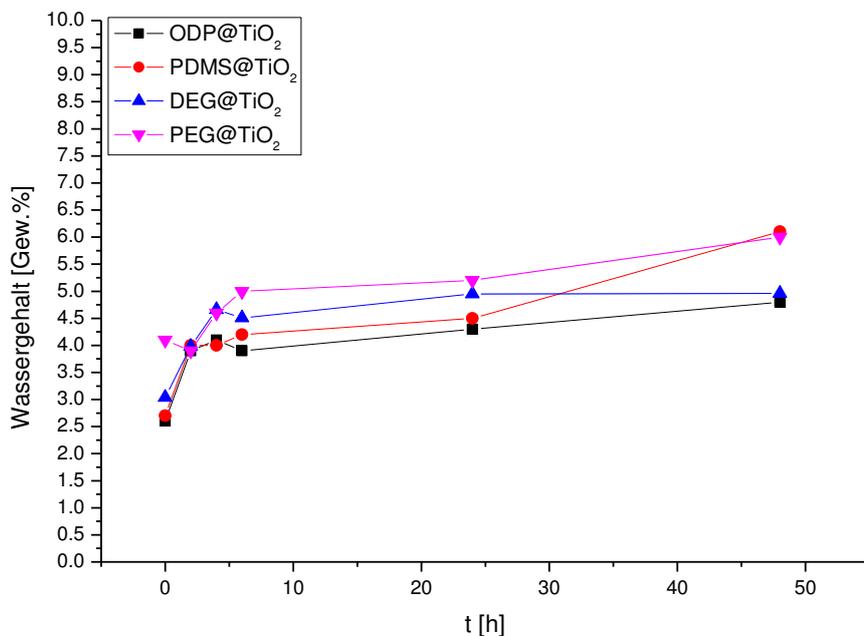


Abbildung 92: Wassergehalte der modifizierten Partikel während der Bestrahlung im Photoreaktor.

Der Wassergehalt der Partikel steigt während der Bestrahlung im Photoreaktor leicht an. Die stärkste Zunahme tritt bereits in den ersten Stunden ein, danach ist nur noch ein schwacher Anstieg zu verzeichnen. Je nach verwendetem Kupplungsreagenz beträgt die maximal adsorbierte Wassermenge zwischen 4,8 Gew.% und 6,1 Gew.%. Dieses während der Bestrahlung mit UV-Licht adsorbierte Wasser kann zum einen aus der Luftfeuchtigkeit von 7 % aufgenommen werden, zum anderen entsteht aber auch durch die photokatalytische Zersetzung der Kupplungsreagenzien Wasser, das an der Partikeloberfläche adsorbieren kann.

Die photokatalytischen Studien wurden wie zuvor beschrieben ausgeführt. Die Auswertung erfolgte anhand der IR-Spektren. Als Maß für die noch vorhandene Organik diente wiederum das Integral der Banden der C-H-Schwingungen zwischen 2700 cm^{-1} und 3000 cm^{-1} . Abbildung 93 zeigt die Auftragung der erhaltenen Daten gemäß einer Kinetik erster Ordnung. Die zugehörigen Geschwindigkeitskonstanten sind in Tabelle 24 zusammengefasst.

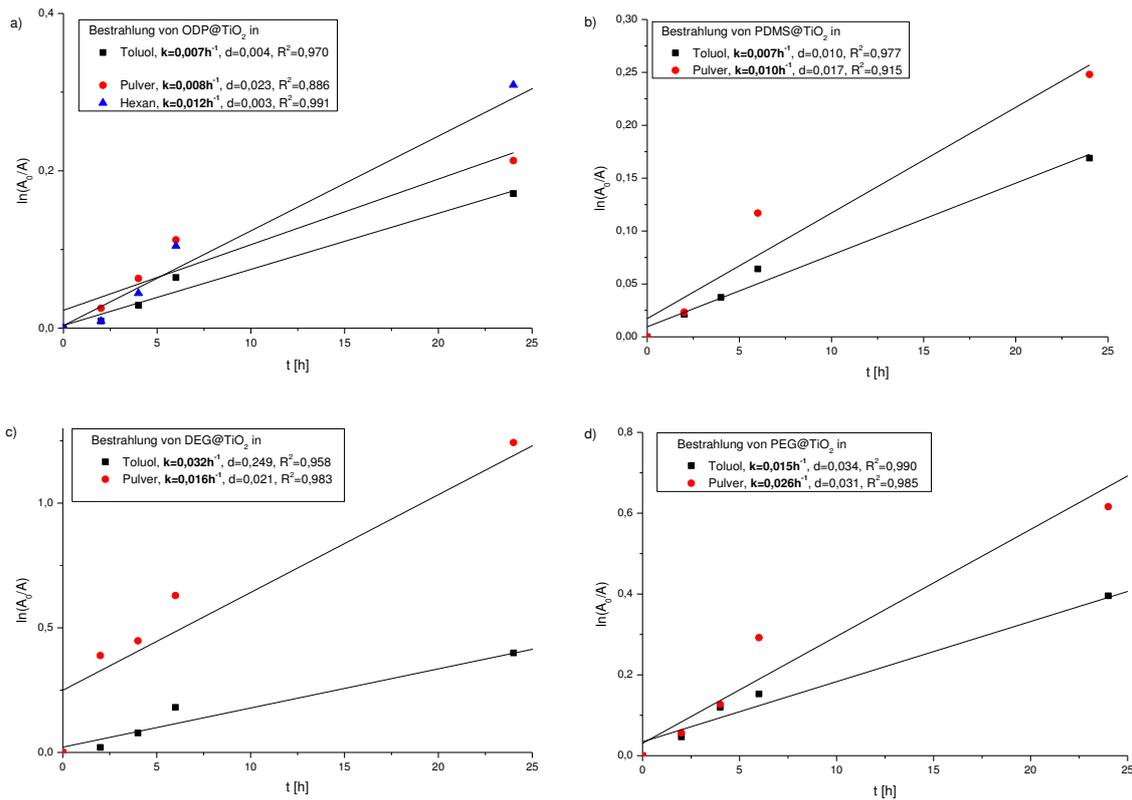


Abbildung 93: Kinetik des photokatalytischen Abbaus von verschiedenen Kupplungsreagenzien an Titandioxidnanopartikeln (6 nm) bei etwa 7 % Luftfeuchtigkeit in Toluol und als Pulverprobe. a) ODP@TiO₂, b) PDMS@TiO₂, c) DEG@TiO₂ und d) PEG@TiO₂. Auswertung mittels linearer Regression ($y = kx+d$).

Tabelle 24: Geschwindigkeitskonstanten der photokatalytischen Zersetzung der Kupplungsreagenzien auf Titandioxidnanopartikeln bei Bestrahlung mit UV-Licht in Toluol und im Pulver bei etwa 7 % Luftfeuchtigkeit.

Partikel	$k_{\text{Toluol}} [\text{h}^{-1}]$	$k_{\text{Pulver}} [\text{h}^{-1}]$
ODP@TiO ₂	0,008	0,009
PDMS@TiO ₂	0,007	0,010
DEG@TiO ₂	0,016	0,032
PEG@TiO ₂	0,015	0,026

Auch bei einer sehr geringen Feuchtigkeit findet ein photokatalytischer Abbau der Kupplungsreagenzien statt. Insgesamt sind die Abbauraten der hydrophoben Kupplungsreagenzien bei geringer Luftfeuchtigkeit und getrockneten Partikeln kleiner als unter Umgebungsbedingungen. Dies lässt sich auf den geringeren Anteil an Hydroxylradikalen zurückführen, wodurch ein Großteil der Kupplungsreagenzien über die direkte Oxidation an photogenerierten Löchern stattfinden muss. Studien zur Zersetzung von

Dimethylmethylphosphonat an Titandioxidpartikeln in der Gasphase kamen zu einem ähnlichen Ergebnis.⁶⁸ Eine Studie zum oxidativen Abbau verschiedener Chloroacetate an Elektroden zeigte, dass unter Umgebungsbedingungen der Anteil der Oxidation durch die Löcher (h^+) lediglich 2-65 % an den gesamten Oxidationsprozessen beträgt.³⁰³ Im Falle des photokatalytischen Abbaus der Kupplungsreagenzien beträgt das Verhältnis der Abbauraten der hydrophob funktionalisierten Partikel unter Umgebungsbedingungen und bei verminderter Luftfeuchtigkeit zwischen 0,4 und 0,7. Dies stimmt gut mit dem beschriebenen Anteil der direkten Lochoxidation überein. Dagegen ist die Abbaurate der hydrophilen Kupplungsreagenzien bei Bestrahlung der Pulverproben unabhängig vom Wassergehalt etwa gleich hoch. Somit ist der Anteil der direkten Oxidation an photogenerierten Löchern sehr hoch. Dies kann damit erklärt werden, dass die Wechselwirkung der Ethylenglycolketten mit der Partikeloberfläche und damit auch mit den photogenerierten Löchern durch die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Kupplungsreagenz und Oberflächenhydroxylgruppen sehr hoch ist.

Die Geschwindigkeit der Zersetzung der hydrophilen Kupplungsreagenzien ist weitaus größer als die der hydrophoben. Da der Wassergehalt aller Partikel etwa gleich hoch ist (Abbildung 92), kann diese höhere Geschwindigkeit nur durch eine erleichterte Lochoxidation durch die Möglichkeit zusätzlicher Wasserstoffbrückenbindungen und durch bereits im Kupplungsreagenz vorhandenen Sauerstoff erklärt werden.

Die Geschwindigkeit der Zersetzung der Kupplungsreagenzien läuft in einer Suspension in Toluol langsamer ab als in den Pulverproben. Dies liegt daran, dass Toluol einen Teil der UV-Strahlung absorbiert.²⁹⁸ Da trockenes Toluol als Lösemittel verwendet wurde, kann es nicht mehr als Transportmittel für Hydroxylradikale dienen. Im Vergleich dazu wird die UV-Strahlung bei den Pulverproben nicht abgeschwächt. Dieser Effekt ist bei den in Toluol schlecht dispergierbaren hydrophil funktionalisierbaren Partikeln besonders groß. Diese setzen sich in Toluol leicht auf dem Boden des Gefäßes ab, so dass sich eine sehr dicke Toluolschicht darüber befindet, und ein Großteil der Strahlung absorbiert wird, bevor sie die Partikel erreicht. Ein Test zum photokatalytischen Abbau von Octadecylphosphonsäure an Titandioxidnanopartikeln in trockenem Hexan zeigt, dass die Zersetzung mit $k = 0,012 \text{ h}^{-1}$ etwas schneller ist als in Toluol und im Pulver. Hexan absorbiert die UV-Strahlung nicht, sorgt aber für eine gute Durchmischung und somit für eine gleichmäßige Bestrahlung der Probe.

Bei der Bestrahlung der Partikel bei hoher Luftfeuchtigkeit bzw. in wasserhaltigen Suspensionen läuft der photokatalytische Abbau der molekularen Kupplungsreagenzien schneller ab als der der polymeren Kupplungsreagenzien. Werden hingegen getrocknete Partikel bei geringer Luftfeuchtigkeit bestrahlt, ist dieser Unterschied in den Geschwindigkeitskonstanten fast nicht mehr feststellbar. Der Mechanismus des Abbaus in beiden Fällen unterscheidet sich durch das Auftreten von Hydroxylradikalen, die durch die Oxidation von Wassermolekülen an der Partikeloberfläche gebildet werden. Dies bedeutet, dass die in Gegenwart von Feuchtigkeit niedrigeren Abbauraten der polymeren Kupplungsreagenzien aus der eingeschränkteren Diffusion von Wassermolekülen zur Partikeloberfläche resultieren.

3.7 Pickering-Emulsionen unter Bestrahlung

In Kapitel 3.4 wurde gezeigt, dass die amphiphil modifizierten Nanopartikel sich wie Tenside oder Blockcopolymere verhalten und Emulsionen stabilisieren können. Für technische Anwendungen von besonderem Interesse sind jedoch schaltbare Emulsionen,³⁰⁴⁻³⁰⁶ das heißt Emulsionen die gezielt durch einen steuerbaren Auslöser gebrochen werden können. Ein möglicher Auslöser, der keinen Einsatz weiterer Chemikalien erfordert, ist die UV-Strahlung.

TiO₂-Nanopartikel bieten durch ihre photokatalytische Aktivität die Möglichkeit, UV-Strahlung zu nutzen. Eine Zersetzung der Kupplungsreagenzien an der Partikeloberfläche findet sowohl in der Wasserphase als auch in der Toluolphase statt (Kapitel 3.5). Aus diesem Grund wurde die Stabilität von Emulsionen, die amphiphil funktionalisierte TiO₂-Nanopartikel enthalten, während der Bestrahlung im Photoreaktor untersucht. Der Zeitpunkt, zu dem die Emulsionen zu 90 % getrennt waren, wurde analog zu dem in Kapitel 3.4.3 beschriebenen Verfahren mittels Leitfähigkeitsmessungen bestimmt. Abbildung 94 zeigt einen Vergleich der Stabilitäten der Pickering-Emulsion, die durch amphiphil mit PEG- und PDMS-Phosphonsäure modifizierte TiO₂-Nanopartikel stabilisiert ist, bei Tageslicht und im Photoreaktor.

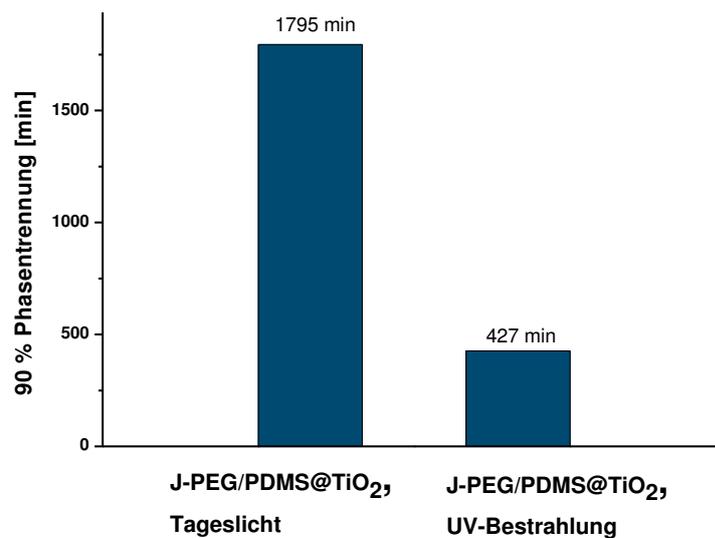


Abbildung 94: Stabilität der Pickering-Emulsion mit amphiphil mit PEG- und PDMS-Phosphonsäure modifizierten Partikeln bei Tageslicht und unter UV-Bestrahlung.

Die Bestrahlung der Emulsionen mit UV-Strahlung hat einen drastischen Effekt auf deren Stabilität. Betrug die Zeit, bis die Phasen der Emulsion zu 90 % getrennt waren ohne Bestrahlung 30 Stunden, sind es nun lediglich 7 Stunden. Dies entspricht einer mehr als vier Mal schnelleren Phasentrennung. Durch die photokatalytische Zersetzung der Kupplungsreagenzien geht der Janus-Charakter der Partikel zumindest teilweise verloren, wodurch die Partikel Emulsionen weniger gut stabilisieren. Auf Grund des Abbaus der Kupplungsreagenzien ist dieser Vorgang zwar nicht umkehrbar, dennoch eignet sich dieses System sehr gut, um die Phasentrennung von Emulsionen ohne mechanischen Aufwand – beispielsweise Zentrifugation – oder den Einsatz von weiteren Chemikalien wesentlich zu beschleunigen.

Somit vereint das hier vorgestellte System aus amphiphil funktionalisierten Titandioxidnanopartikeln alle Eigenschaften von amphiphilen Blockcopolymeren mit den Eigenschaften des anorganischen Kerns.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Titandioxidnanopartikel mit einem Partikeldurchmesser von 6 nm und 18 nm und Siliciumdioxidnanopartikel mit einem Durchmesser von 27 nm wurden mittels Sol-Gel-Synthesen hergestellt. Die Synthese der kleineren Titandioxidnanopartikel war sowohl in salpetersaurer als auch in salzsaurer Lösung aus Titantetraisopropoxid möglich, wobei die Nitratgruppen aus der Synthese in salpetersaurer Lösung auf der Oberfläche adsorbiert bleiben und spätere Reaktionen beeinflussen können. Auch die Synthese der größeren Partikel gelang in salzsaurer Lösung aus Titantetraisopropoxid. Entscheidend für die unterschiedliche Partikelgröße sind der pH-Wert, die Konzentration an Titantetraisopropoxid sowie die Temperatur. In beiden Fällen entstand als Hauptphase Anatas, aber auch eine Nebenphase und ein amorpher Anteil. Die Silicananopartikel wurden mittels eines Stöber-Prozesses aus Tetraethylorthosilicat in ammoniakalischer Ethanollösung erhalten. Sie besitzen eine sphärische Morphologie und sind amorph.

Titandioxidnanopartikel mit einer Größe von 6 nm wurden in Suspension isotrop mit hydrophilen und hydrophoben Kupplungsreagenzien – Octadecyl-, PDMS-, Diethylenglycol- und Polyethylenglycolphosphonsäure – sowie dem Initiator 11-(2-Brompropanyloxy)-undecylphosphonsäure funktionalisiert. Ein pH-Wert von 3 stellte sich für die Funktionalisierung als ideal heraus. Die kovalente Anbindung der Kupplungsreagenzien wurde mit FTIR- und Festkörper-NMR-Spektroskopie nachgewiesen. Die Oberflächenbelegung – berechnet aus den TGA-Daten – ist bei Verwendung von hydrophilen Kupplungsreagenzien deutlich höher als bei Verwendung der hydrophoben Kupplungsreagenzien und nimmt mit steigendem Molekulargewicht der Kupplungsreagenzien ab.

Es wurde versucht, die Reaktionsbedingungen der Oberflächenfunktionalisierung von Silicananopartikeln so zu optimieren, dass sie auch zur anisotropen Modifizierung in Pickering-Emulsion geeignet sind, das heißt, eine kurze Reaktionsdauer bei niedriger Temperatur erreicht werden. Dazu wurden ein Ethoxy- und ein Chlorsilan verwendet, und der pH-Wert und die Reaktionstemperatur variiert. Auch eine dem Funktionalisierungsschritt vorangestellte Hydrolyse der Silane wurde getestet. Es wurde gezeigt, dass dadurch bei basischen Bedingungen eine Funktionalisierung bei Raumtemperatur möglich ist, es aber

dennoch mehrere Tage dauert, bis eine Funktionalisierung stattfindet. Damit ist die anisotrope Oberflächenfunktionalisierung von Silicananopartikeln in einer Pickering-Emulsion mit zwei flüssigen Phasen nicht möglich.

Die Titandioxidnanopartikel mit einer Größe von 6 nm wurden in einer Pickering-Emulsion aus einer Wasser- und einer Toluolphase anisotrop mit den hydrophoben Kupplungsreagenzien Octadecyl- und PDMS-Phosphonsäure funktionalisiert. Dabei wurde eine Janusbalance von 73 % (J-ODP@TiO₂) bzw. 63 % (J-PDMS@TiO₂) erreicht. Außerdem wurden die Partikel amphiphil mit hydrophoben und hydrophilen Kupplungsreagenzien funktionalisiert. Mittels FTIR- und Festkörper-NMR-Spektroskopie wurde nachgewiesen, dass eine Funktionalisierung mit beiden Kupplungsreagenzien stattgefunden hat. In Abbildung 95 sind die Oberflächenbelegungen der isotrop, anisotrop und amphiphil funktionalisierten Titandioxidnanopartikel zusammengefasst.

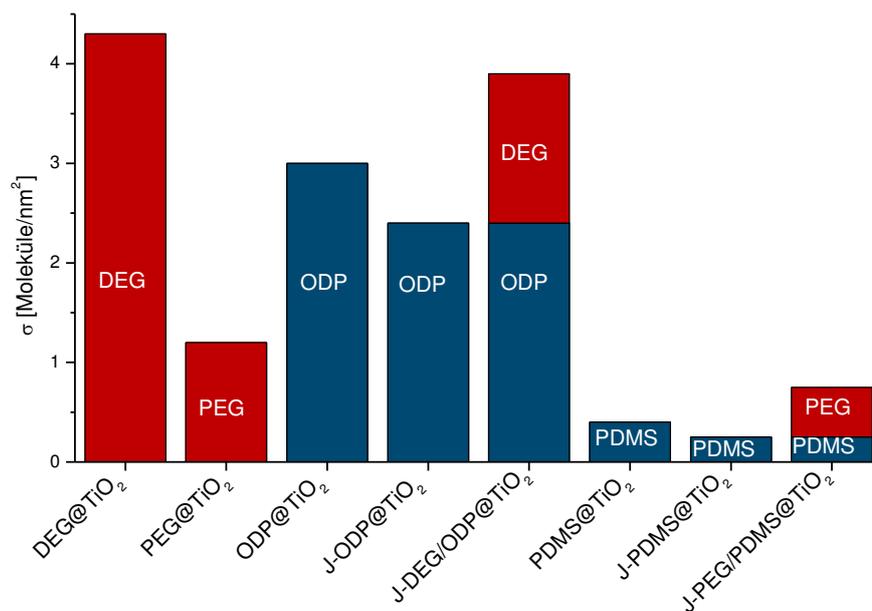


Abbildung 95: Oberflächenbelegungen der isotrop und anisotrop mit hydrophilen und hydrophoben Kupplungsreagenzien funktionalisierten Titandioxidnanopartikel.

Titandioxidnanopartikel mit einer Größe von 6 nm und 18 nm wurden außerdem anisotrop in einer Pickering-Emulsion mit dem Initiator 11-(2-Brompropanyloxy)-undecylphosphonsäure funktionalisiert. Hier wurde eine Janusbalance von 64 % bzw. 70 % erhalten.

Ausgehend von den isotrop und anisotrop mit dem Initiator 11-(2-Brompropanyloxy)-undecylphosphonsäure modifizierten Partikeln wurde MMA mittels einer oberflächeninitiierten ATRP polymerisiert. Dabei stellte sich heraus, dass an der

Partikeloberfläche adsorbiertes Nitrat aus der Partikelsynthese die Polymerisation stört und aus diesem Grund ein Überschuss an Cu(I) für die ATRP bzw. ein Überschuss an Hydrazin für die ARGET-ATRP verwendet werden muss. Unter diesen Bedingungen wurde ein maximaler Polymerisationsgrad von 45 (isotrop) und 33 (anisotrop) – berechnet aus den TGA-Daten – erreicht.

Die Anisotropie der in Pickering-Emulsion funktionalisierten Partikel konnte mittels Kontaktwinkelmessungen bestätigt werden. Auf hydrophilen bzw. hydrophoben Oberflächen ordnen sich die amphiphilen Partikel entsprechend ihrer Polarität an und der gemessene Wasserkontaktwinkel ist dementsprechend im hydrophoben bzw. hydrophilen Bereich. Ein bildlicher Nachweis der Anisotropie gelang mittels TEM-Messungen der anisotrop mit PMMA funktionalisierten Partikel.

Die amphiphil funktionalisierten Partikel wurden hinsichtlich ihrer Fähigkeit zur Selbstanordnung in Suspension und Emulsion getestet. Es wurde gezeigt, dass die Partikel in Suspension mit steigender Polarität des Lösemittels dazu neigen, Vesikel und Mizellen zu bilden. In wässriger Suspension bilden sie mit steigender Partikelkonzentration Mizellen aus. Die Bestimmung der kritischen Mizellenkonzentration gelang mittels Leitfähigkeitsmessungen. Es stellte sich heraus, dass die CMC der amphiphilen Partikel deutlich geringer ist als die der korrespondierenden Blockcopolymere, da die Tendenz der Partikel zur Aggregation das Bestreben der organischen Bestandteile zur Mizellenbildung bestärkt.

Pickering-Emulsionen werden von amphiphilen Partikeln signifikant besser stabilisiert als von isotrop funktionalisierten. Schon durch die anisotrope Funktionalisierung mit einem hydrophoben Kupplungsreagenz kann eine Steigerung um den Faktor 40 – 60 erreicht werden. Die Einführung eines hydrophilen Kupplungsreagenzes auf der zweiten Hemisphäre führt zu einer weiteren Steigerung um den Faktor drei. Amphiphil funktionalisierte Partikel stabilisieren Emulsionen dreimal besser als die entsprechenden statistisch funktionalisierten Partikel (Abbildung 96).

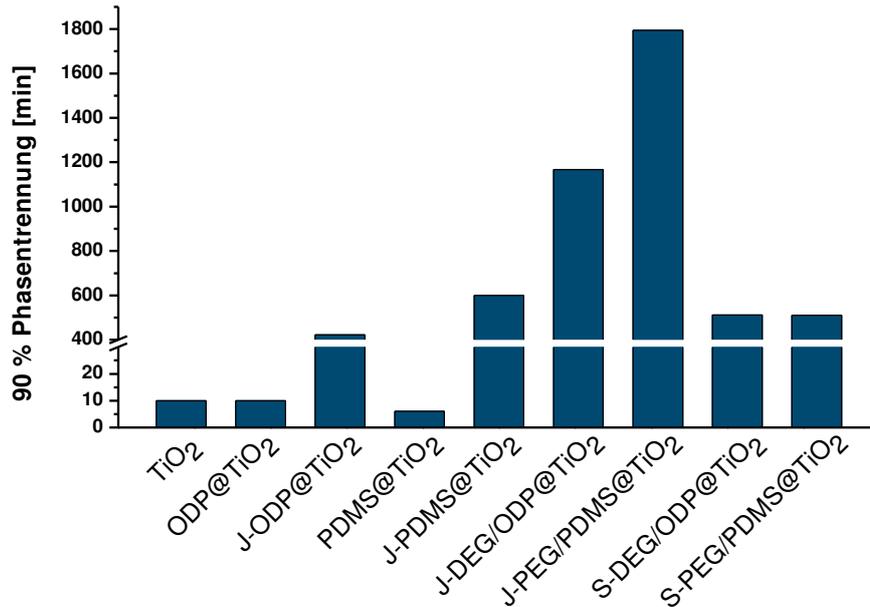


Abbildung 96: Vergleich der Stabilitäten der Pickering-Emulsionen der unmodifizierten, isotrop, anisotrop, amphiphil und statistisch funktionalisierten Titandioxidnanopartikel.

Titandioxidnanopartikel sind photokatalytisch aktiv. Aus diesem Grund wurde die photokatalytische Zersetzung der Kupplungsreagenzien auf der Partikeloberfläche untersucht. Der photokatalytische Abbau folgt einer Kinetik erster Ordnung. Seine Geschwindigkeit nimmt mit zunehmender Oberflächenbelegung ab, da diese eine Art „Diffusionsbarriere“ für die reaktive Spezies zur Oberfläche darstellt. Die Verteilung der Kupplungsreagenzien auf der Oberfläche – das heißt isotrop oder anisotrop – hat nahezu keinen Einfluss auf die Geschwindigkeit, wichtig ist allein die Gesamtmenge an Kupplungsreagenz.

Durch die Verwendung eines polymeren Kupplungsreagenzes kann die Diffusionsbarriere auch bei geringerer Oberflächenbelegung gesteigert werden, so dass die Geschwindigkeit der Zersetzung abnimmt. Bei der Verwendung von hydrophilen Kupplungsreagenzien ist diese Barriere jedoch deutlich geringer als bei den hydrophoben. Außerdem sind diese in der Lage, über zusätzliche Wasserstoffbrückenbindungen an die Oberfläche zu koordinieren. Dadurch sind die ethylenglycolbasierten Kupplungsreagenzien besonders labil gegenüber der Bestrahlung.

Der photokatalytische Abbau läuft in wässriger Suspension am schnellsten ab, da Hydroxylradikale gebildet werden, die neben der Oxidation durch photogenerierte Löcher (h^+) an der Zersetzung mitwirken. Aber auch in Toluol oder in Pulverproben findet ein Abbau statt. Dieser kann durch Trocknung der Partikel und Absenken der Luftfeuchtigkeit weiter

verlangsamt werden, aber die Vorgänge kommen nicht zum Erliegen. Insbesondere der Abbau der ethylenglycolbasierten Kupplungsreagenzien verläuft auch unter diesen Bedingungen relativ schnell, da durch die Koordination über Wasserstoffbrückenbindungen an die Oberfläche die direkte Lochoxidation einen sehr großen Anteil an den gesamten Oxidationsprozessen hat.

Der Einfluss der photokatalytischen Aktivität auf die Stabilität der Pickering-Emulsion von amphiphil funktionalisierten Partikeln wurde getestet. Unter Bestrahlung mit UV-Licht kommt es deutlich schneller zur Phasentrennung. Somit bietet die Verwendung von amphiphil funktionalisierten Partikeln als Emulsionsstabilisatoren einen Vorteil gegenüber Tensiden oder Blockcopolymeren: Über den anorganischen Kern können weitere Eigenschaften – wie beispielsweise die photokatalytische Aktivität – in das System integriert werden.

In weiteren Arbeiten könnte an diesen Punkt angeknüpft werden. So könnten beispielsweise durch Verwendung von amphiphil funktionalisierten magnetischen Nanopartikeln wie beispielsweise Magnetitnanopartikel schaltbare Emulsionen erhalten werden. Die Selbstanordnung von amphiphil funktionalisierten fluoreszierenden Nanopartikeln – wie Quantumdots – könnte interessante Einblicke in die ausgebildeten Superstrukturen erlauben. Neben dem anorganischen Kern können auch die Kupplungsreagenzien verändert werden. Auch hier sind fluoreszierende Gruppen von besonderer Bedeutung, um weitere Rückschlüsse auf die Selbstanordnung der Partikel zu erhalten. Positiv und negativ geladene Kupplungsreagenzien könnten zur Ausbildung interessanter Überstrukturen führen. Darüberhinaus könnten sie zur Abscheidung der Partikel mittels *Layer-by-Layer*-Verfahren verwendet werden. Durch Kombination der verschiedenen Kerne mit den verschiedenen Kupplungsreagenzien können unterschiedlichste Materialien mit faszinierenden Eigenschaften erhalten werden.

5 Experimenteller Teil

5.1 Chemikalien

Alle zur Synthese verwendeten Chemikalien wurden von kommerziellen Anbietern (Sigma Aldrich, Fluka, ABCR, Acros Organics) bezogen, Lösemittel zur Synthese vom zentralen Chemikalienlager der Universität des Saarlandes. Hexamethylcyclotrisiloxan wurde bei 75 °C über CaH₂ getrocknet und sublimiert. Trimethylamin wurde 8 h über NaH getrocknet und destilliert. Das Monomer Methylmethacrylat wurde über eine Al₂O₃-Säule filtriert. Alle anderen Chemikalien wurden ohne vorherige Aufreinigung verwendet.

Die Lösemittel, die in Reaktionen, die die Abwesenheit von Feuchtigkeit erfordern, verwendet wurden, wurden nach Standardvorschriften getrocknet und über Molekularsieb (3 Å) gelagert. Operationen, die die Abwesenheit von Feuchtigkeit und/oder Sauerstoff erfordern, wurden unter Argon mittels Schlenk-Technik ausgeführt.

5.2 Methoden

Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD): Röntgenpulverdiffraktogramme wurden mit einem Diffraktometer des Typs PANalytical X'Pert Pro mit einem Pixcel-Detektor bzw. des Typs Bruker D8 Advance mit einem Lynxeye-Detektor und Cu-K_α-Strahlung in einer Bragg-Brentano-Geometrie auf flachen Präparaten aufgenommen. Die Messung der temperaturabhängigen Diffraktogramme erfolgten in einer Temperaturkammer des Typs HTK 12200N der Firma Anton Paar (Graz) im D8-Spektrometer. Die Rietfeld-Verfeinerung der Diffraktogramme erfolgte mit dem Programm TOPAS Version 4.2. Nach Methode der Fundamentalparameter³⁰⁷ wurde aus der integralen Linienbreite die Kristallitgröße berechnet. Die Instrumentefunktion wurde empirisch anhand der Messung einer LaB₆-Probe ermittelt. Als Strukturdatenbank diente die Topas Sammlung von Strukturdaten „Common Phases“ (Topas, Karlsruhe 2000).

Transmissionselektronenmikroskopie (TEM): TEM-Aufnahmen wurden mit einem Elektronenmikroskop des Typs JEOL JEM-2010 aufgenommen. Die Proben wurden in

Ethanol oder THF dispergiert, 30 μL auf ein Kupfernetz mit Kohlefilm des Typs Plano S160-3 aufgebracht und das Lösemittel verdampft. Die Größenauswertung der Partikel erfolgte mit dem Programm ImageJ.

Dynamische Lichtstreuung (DLS): DLS-Messungen wurden durch nicht-invasive Rückstreuung mit einem Goniometer-System des Typs ALV/CGS-3 compact mit einem ALV/LSE-5003 Correlator und einem Multiple Tau Correlator bei einer Wellenlänge von 632,8 nm (He-Ne-Laser) und einem Winkel des Goniometers von 90° aufgenommen. Der Partikelradius wurde durch die Analyse der Korrelationsfunktion mittels der $g_2(t)$ -Methode und einer anschließenden Anzahl- oder Massengewichtung der Verteilungsfunktion bestimmt.

Stickstoffsorptionsmessungen: Stickstoffsorptionsmessungen wurden mit einem Gerät des Typs Sorptomatic 1999 von Fisons Instruments bei 77 K im Arbeitskreis für Technische Chemie an der Universität des Saarlandes bzw. an einem Gerät des Typs Quantachrome Autosorb 6B am Leibniz-Institut für neue Materialien Saarbrücken durchgeführt. Die Proben wurden zuvor im Vakuum bei 80°C für mindestens zwei Stunden entgast. Die Oberfläche wurde gemäß Brunauer, Emmett und Teller (BET) kalkuliert.

Wärmestromdifferenzkalometrie (DSC): DSC-Messungen wurden mit einem Kalorimeter des Typs Netzsch DSC 204 F Phoenix in Aluminiumtiegel mit gelochten Deckeln aufgenommen. Dabei wurde unter Stickstoffatmosphäre mit einer Heizrate von 20 K/min geheizt. Die Auswertung erfolgte mit dem Programm Netzsch Proteus Analysis.

Thermogravimetrische Analyse (TGA): Die TGA-Kurven wurden mit einem Gerät des Typs Netzsch Iris TG 209 C in Aluminiumoxidtiegel aufgenommen. Die Proben wurden von Raumtemperatur auf 700°C unter Stickstoffatmosphäre und anschließend auf 800°C unter Sauerstoff/Stickstoff-Atmosphäre mit einer Heizrate von 20 K/min erhitzt. Zum Teil wurden die Proben zuvor 30 Minuten bei 100°C evakuiert, um adsorbiertes Wasser zu entfernen. Die Auswertung erfolgte mit dem Programm Netzsch Proteus Analysis.

Fouriertransformierte Infrarotspektroskopie (FTIR): FTIR-Spektren wurden mit einem Spektrometer des Typs Bruker Vertex 70 bei Umgebungsbedingungen mit abgeschwächter Totalreflexion (ATR) aufgenommen (16 Scans mit 4 cm^{-1}). Zur Analyse wurde die Software OPUSTM, Version 6.5 verwendet.

Gekoppelte Thermogravimetrie-FTIR-Spektroskopie (TGA-FTIR): Die Messungen wurden mit einem Gerät des Typs NETZSCH Iris TG 209 C ausgeführt, das mit einem Spektrometer

des Typs Bruker Vertex 70 mit einer TG Gasanalysezelle, die auf 200 °C geheizt ist, gekoppelt ist, durchgeführt. Die Proben wurden von Raumtemperatur auf 700 °C unter Stickstoffatmosphäre und anschließend auf 800 °C unter Sauerstoff/Stickstoff-Atmosphäre mit einer Heizrate von 20 K/min erhitzt. Pro Datensatz wurden 32 Scans mit einer Auflösung von 4 cm⁻¹ aufgenommen.

Zeta-Potentialmessungen: Die Bestimmung des PZC erfolgte mittels Titration einer Partikelsuspension mit NaOH (0,1 M) und Messung des Zetapotentials mit einem Gerät des Typs Particle Charge Detector Müttek PCD-03 pH.

NMR-Spektroskopie: NMR-Spektren in Lösung wurden mit einem Spektrometer des Typs Bruker AC200F (¹H: 200,13 MHz, ¹³C: 50,32 MHz) oder mit einem Spektrometer des Typs Bruker Avance 300 (¹H: 300,13 MHz, ¹³C: 75,74 MHz, ³¹P: 59,63 MHz, ²⁹Si: 121,48 MHz) aufgenommen. Festkörper-NMR-Spektren wurden mit einem Spektrometer des Typs Bruker DSX Avance NMR (¹³C: 125,78 MHz, ³¹P: 99,38 MHz) an der Universität Kaiserslautern aufgenommen. Zur Auswertung der spektroskopischen Daten wurde das Programm ACD/NMR Processor von ACD/Labs verwendet.

Elementaranalyse: Die Elementaranalysen wurden mit den Geräten Leco CHN 900 und Vario Micro Cube von Elementar durchgeführt.

Leitfähigkeit und pH-Wert: Leitfähigkeits- und pH-Wert-Messungen wurden mit einem Gerät des Typs Mettler Toledo seven multi durchgeführt. Zur Messung des pH-Wertes wurde eine Elektrode des Typs Mettler Toledo inLab Expert Pro, zur Messung der Leitfähigkeit eine Elektrode des Typs Mettler Toledo inLab 731 verwendet.

Fluoreszenzmessungen: Die Messungen der Fluoreszenz erfolgte mit einem Spektrometer des Typs Fluoromax-4 von Horiba Jobin Yvon. Als Strahlenquelle diente eine Xenonlampe Als Software wurde das Programm FluorEssence.ink verwendet.

Bestrahlungsexperimente: Die Bestrahlung der Proben wurde in einem selbstgebauten, wassergekühlten Reaktor mit zwei Schwarzlichtern des Typs Sylvania Lynx-S blacklight compact (BL355, 9 W) mit einem Emissionmaximum bei 368 nm durchgeführt.

Karl-Fischer-Titrationsen: Die Karl-Fischer-Titrationsen wurden mit einem Karl Fischer Coulometer des Typs Mettler Toledo DL32 durchgeführt. Dem Titrator war ein Ofen des

Typs Mettler Toledo D0308 vorgeschaltet, in dem die Proben 15 Minuten auf 200 °C erhitzt wurden. Das ausgetriebene Wasser wurde mittels trockenem Stickstoff in den Titrator gespült.

Kontaktwinkelmessungen: Die Kontaktwinkel wurden mit einem analog zur Literatur³⁰⁸ selbstgebauten Gerät gemessen, die Bilder wurden mit einer Kamera des Typs Dino-Lite Digitalmicroscope Premier aufgenommen und mit dem Plugin Drop Analysis für das Programm ImageJ nach der Methode LB-ADSA ausgewertet.

5.2 Synthese der Nanopartikel

5.2.1 Synthese der Titandioxidnanopartikel

5.2.1.1 Synthese von Titandioxidnanopartikel mit 6 nm Durchmesser

Titandioxidnanopartikel wurden über eine Sol-Gel-Route nach dem von Bachinger *et al.* beschriebenen Verfahren durchgeführt.¹⁷² 18 mL $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ wurden in 150 mL absolutem Ethanol gelöst und unter starkem Rühren zu 1,5 L Wasser, das zuvor durch Zugabe von konzentrierter Säure (HNO_3 oder HCl) auf einen pH-Wert von 1,5 gebracht wurde, getropft. Nach dreitägigem Rühren bei Raumtemperatur wurde das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt und 5,3 g (96%) Partikel wurden als gelbliches Pulver erhalten.

DLS (Wasser): $d_h = 6,33 \pm 1,2$ nm

Oberfläche (BET): $S_{\text{BET}} = 126,37$ m²/g

XRD-Analyse: 61 % Anatas, 39 % einer amorphe Phase und einer hydrierten Titanoxidphase, Kristallitgröße: $3,16 \pm 0,25$ nm

5.2.1.2 Synthese von Titandioxidnanopartikel mit 18 nm Durchmesser

TiO_2 -Nanopartikel wurden mittels einer Sol-Gel-Route synthetisiert.²⁴² In einem 250 mL-Rundkolben wurden 90 mL (5 mol) dest. Wasser mit 0,48 mL (6 mmol) konz. HCl versetzt und auf 50 °C erhitzt. 2,84 g (10 mmol) Titantetraisopropoxid wurden zugetropft und die Mischung 6 h bei 50 °C gerührt. Das Lösemittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und

die Partikel über Nacht bei 80 °C im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Ausbeute: 0,68 g (8,5 mmol, 85 %)

DLS (Wasser): $d_h = 18,32 \pm 4,04$ nm

$S_{\text{BET}} = 136,0$ m²/g

XRD-Analyse: Hauptphase Anatas, Kristallitgröße: $4,561 \pm 0,027$ nm

5.2.2 Synthese von SiO₂-Nanopartikeln

Silicananopartikel wurden mittels eines modifizierten Stöber-Prozesses synthetisiert.⁸³ 11 mL Tetraethylorthosilicat (49,6 mmol) wurden in 200 mL Ethanol und 4,4 mL Wasser gelöst. 3,3 mL Ammoniaklösung (28 %) wurden zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wurde am Rotationsverdampfer eingeengt, die Partikel abzentrifugiert, drei Mal mit Ethanol gewaschen und über Nacht bei 80 °C im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Ausbeute: 2,83 g (47,1 mmol, 96 %)

DLS (Wasser): $d_h = 27,5 \pm 11,2$ nm

Oberfläche (BET): $S_{\text{BET}} = 478,0$ m²/g

5.3 Synthese der Kupplungsreagenzien

5.3.1 Synthese der Phosphonsäuren

5.3.1.1 Synthese von α -(1-Propyl-3-phosphono), ω -ⁿBu-poly(dimethylsiloxan) (PDMS-PA)

PDMS-PA wurde ausgehend von Hexamethylcyclotrisiloxan (D₃) in drei Stufen synthetisiert (Abbildung 50).

α -Si-H, ω -ⁿBu-poly(dimethylsiloxan) wurde mittels ringöffnender Polymerisation von D₃ gemäß eines literaturbekannten Verfahrens hergestellt.²⁵³ In einem 100 mL Rundkolben wurden 5,3 g (24 mmol) D₃ unter Argonatmosphäre in 15 mL absolutem THF gelöst. 2,5 mL (4 mmol) ⁿBuLi (1,6 M in Hexan) wurden zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 20 h bei

Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Reaktion durch Zugabe von 0,8 mL (8 mmol) Chlordimethylsilan und 1 mL (8 mmol) Trimethylamin unter Kühlung auf 0 °C abgebrochen. Nach zweistündigem Rühren wurden 50 mL Wasser und 50 mL Toluol zugegeben. Die wässrige Phase wurde dreimal mit Toluol extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösemittel im Vakuum entfernt.

Ausbeute: 3,29 g (62 %) farblose, klare Flüssigkeit.

¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 0,05-0,17 (m, 121 H, -OSi(CH₃)₂O-), 0,55 (t, J_{HH} = 8 Hz, 2 H, -CH₂Si-), 0,89 (t, J_{HH} = 6 Hz, 3 H, CH₃-), 1,29-1,35 (m, 4 H, -CH₂CH₂-), 4,70-4,74 (m, 1 H, -SiH)

¹³C-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 0,2-1,7 (-OSi(CH₃)₂O-), 13,8 (CH₃-), 18,0 (-CH₂Si-), 25,4 (-CH₂-), 25,4 (-CH₂-), 26,4 (CH₃-CH₂-)

²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = -21,9 (-OSi(CH₃)₂O-), -6,8 (HSi(CH₃)₂O-), 7,6 (-CH₂Si(CH₃)₂O-)

IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 2964 (CH₃), 2129 (Si-H), 1257 (Si-CH₃), 1011 (Si-O), 789 (Si-C).

α-(1-Propyl-3-(diethylphosphono)), ωⁿBu-poly(dimethylsiloxan) wurde nach einem literaturbekannten Verfahren synthetisiert.¹⁴ 3,29 g (2,1 mmol) α-Si-H, ωⁿBu-poly(dimethylsiloxan) wurden in einem Schlenkrohr unter Argonatmosphäre in 10 mL Toluol gelöst. 0,5 g (2,8 mmol) Allylphosphonsäurediethylester und zwei Tropfen Karstedt-Katalysator (2,1-2,4 wt% Pt in Xylol) wurden hinzugegeben. Die Mischung wurde über Nacht bei 100 °C gerührt. Das Lösemittel wurde im Vakuum entfernt.

Ausbeute: 3,49 g (86 %) einer farblosen, klaren Flüssigkeit.

¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 0,05-0,4 (m, 136 H, -OSi(CH₃)₂O-), 0,06 (t, J_{HH} = 8 Hz, 2 H, -CH₂Si-), 0,89 (t, J_{HH} = 6 Hz, 3 H, CH₃-), 1,28-1,35 (m, 6 H, -CH₂CH₂-), 4,08 (q, 4 H, -CH₂-OP)

¹³C-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 0,2-1,2 (-OSi(CH₃)₂O-), 13,8 (CH₃-), 16,4 (SiCH₂CH₂CH₂P), 17,9 (-CH₂Si-), 25,4 (-CH₂-), 25,4 (-CH₂-), 26,3 (CH₃-CH₂-), 61,3 (CH₃-CH₂-O-)

IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 2962 (CH₃), 1257 (Si-CH₃), 1012 (Si-O), 787 (Si-C).

α -(1-Propyl-3-phosphono), ω -ⁿBu-poly(dimethylsiloxan) wurde über eine Hydrolyse analog zu einem beschriebenen Verfahren synthetisiert.²⁴⁹ 2,1 g (1,1 mmol) α -(1-Propyl-3-(diethylphosphono)), ω -ⁿBu-poly(dimethylsiloxan) wurden in 10 mL absolutem Dichlormethan gelöst. 0,5 mL (3,8 mmol) Trimethylsilylbromid wurden tropfenweise zugegeben. Die Mischung wurde bei Raumtemperatur fünf Stunden gerührt und das Lösemittel anschließend im Vakuum entfernt. Eine Mischung aus 1 mL Methanol und 0,5 mL Wasser wurde zugetropft und die Reaktionsmischung 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Die flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt.

Ausbeute: 1,95 g (1,09 mmol, 99 %) einer bräunlichen Flüssigkeit.

¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 0,06 (bs, 127H, SiCH₃), 0,52 (t, J_{HH} = 8 Hz, 2H, -CH₂Si(CH₃)₂O), 0,86 (t, J_{HH} = 6,5 Hz, 6 H, CH₃-CH₂-); 1,20-1,40 (m, 9H, CH₃-CH₂-CH₂-, CH₂-CH₂-P); 1,55-1,85 (m, CH₂-CH₂-P)

¹³C-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 1,2-0,5 (SiCH₃), 13,8 (CH₃CH₂-), 17,9 (Si-CH₂), 16,7 (SiCH₂CH₂CH₂P), 25,4 (CH₃-CH₂-CH₂-), 26,4 (CH₃-CH₂-), 28,2 (CH₂CH₂P), 30,4 (CH₂-P)

²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = -21,9 (-OSi(CH₃)₂O-); 7,3 (PCH₂CH₂CH₂Si(CH₃)₂O-), 7,7 (-CH₂Si(CH₃)₂O-).

³¹P-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 25,3.

IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 2964 (ν CH₃), 1257 (Si-CH₃), 1012 (Si-O), 789 (Si-C).

5.3.1.2 *Synthese von 1-(3-Diethylenglycolmonomethylether)propoxyphosphonsäure (DEG-PA) und 1-(3-Polyethylenglycolmonomethylether)propoxyphosphonsäure (PEG-PA)*

1-(3-Diethylenglycolmonomethylether)propoxyphosphonsäure (DEG-PA) und 1-(3-Polyethylenglycolmonomethylether)propoxyphosphonsäure (PEG-PA) wurden auf die gleiche Weise hergestellt. Exemplarisch ist hier die Synthese von 1-(3-Diethylenglycolmonomethylether)propoxyphosphonsäure (DEG-PA) beschrieben.

1-(3-Diethylenglycolmonomethylether)propoxyphosphonsäure (DEG-PA) wurde in drei Stufen ausgehend von Diethylenglycolmonomethylether synthetisiert (Abbildung 49).

Diethylenglycolmonomethylmonoallylether wurde analog zu einem in der Literatur beschriebenen Verfahren hergestellt.²⁴⁸ In einem 100 mL Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter wurden 10,0 g (83,0 mmol) Diethylenglycolmonomethylether in 30 mL absolutem THF gelöst und 20 g fein gemörstertes NaOH zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden 14 mL (168,3 mmol) Allylbromid in 15 mL absolutem THF gelöst, zu der Reaktionsmischung getropft und über Nacht zum Rückfluss erhitzt. Die erkaltete Mischung wurde filtriert und das Filtrat dreimal mit 1 M NaOH gewaschen. Die organische Phase wurde über MgSO₄ getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Nebenprodukt (Allylalkohol) wurde durch eine Destillation bei 50 °C/30 mbar entfernt.

Ausbeute: 11,0 g (82 %) farblose Flüssigkeit.

¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 3,38 (s, 3 H, O-CH₃), 3,57-3,69 (m, 8 H, O-CH₂-CH₂-O), 4,02 (dd, ³J = 6 Hz, ⁴J = 2 Hz, 2 H, O-CH₂-CH), 5,14-5,31 (m, 2 H, CH=CH₂), 5,82-5,98 (m, 1 H, CH=CH₂)

¹³C-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 58,6 (CH₃-O-CH₂), 71,1-69,8 (O-CH₂-CH₂-O), 72,3 (O-CH₂-CH=CH₂), 117,1 (CH₂=CH), 134,8 (CH₂=CH)

1-(3-Diethylenglycolmonomethylether)propoxyphosphonsäuredimethylester wurde über eine radikalische Addition der P-H-Bindung von Diethylphosphit an die Doppelbindung synthetisiert.²⁴⁹ 20 mL Diethylphosphit als Reaktant und Lösemittel wurden unter Argonatmosphäre auf 120 °C erhitzt. Unter kräftigem Rühren wurde eine Mischung aus 4,5 g (28,1 mmol) Diethylenglycolmonomethylmonoallylether und 220 mg (1,34 mmol) AIBN in 6 mL Diethylphosphit tropfenweise zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde zwei Stunden bei 120 °C gerührt. Anschließend wurde der Überschuss Diethylphosphit durch Destillation bei 100 °C/15 mbar entfernt.

Ausbeute: 6,3 g (75 %) farblose Flüssigkeit.

¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 1,26 (t, J = 10 ppm, 6 H, O-CH₂-CH₃), 1,76 (m, 2 H, CH₂-CH₂-P), 3,36 (s, 3H, O-CH₃), 3,60 (m, 8 H, DEG), 4,01-4,07 (m, 4H, O-CH₂-CH₃)

¹³C-NMR(CDCl₃): δ(ppm) = 16,1 (d, J = 30 Hz, CH₂-CH₂-P), 20,6 (s, CH₃-CH₂-O), 22,8 (d, J = 25 Hz, CH₂-P), 23,7 (s, CH₂-O), 58,2 (s, CH₃-O), 61,3 (d, J = 32,5 Hz, O-CH₂-CH₂-CH₂-P), 69,5 (s, DEG), 70,5 (s, DEG), 71,2 (s, DEG)

^{31}P -NMR (CDCl_3): δ (ppm) = 32,3

1-(3-Diethylenglycolmonomethylether)propoxyphosphonsäure (DEG-PA) wurde durch Hydrolyse des Diethylphosphonats über den Silylether synthetisiert.²⁴⁹ 6,3 g (21,1 mmol) 1-(3-Diethylenglycolmonomethylether)propoxyphosphonsäuredimethylester wurden in 10 mL absolutem Dichlormethan unter Argonatmosphäre vorgelegt und mit 5,4 mL (41 mmol) Bromtrimethylsilan versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 16 h bei Raumtemperatur gerührt und danach mit einer Mischung aus 5 mL (280 mmol) dest. Wasser und 10 mL (250 mmol) Methanol versetzt. Die resultierende Mischung wurde 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösemittel und Nebenprodukte wurden im Vakuum entfernt.

Ausbeute: 4,9 g (96 %) bräunliche Flüssigkeit.

^1H -NMR (CDCl_3): δ (ppm) = 1,72 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-P}$), 3,34 (s, 3 H, O- CH_3), 3,61 (m, 8 H, DEG)

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ (ppm) = 16,1 (d, J = 30 Hz, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-P}$), 22,8 (d, J = 25 Hz, $\text{CH}_2\text{-P}$), 58,2 (s, $\text{CH}_3\text{-O}$), 61,2 (d, J = 32,5 Hz, O- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-P}$), 69,3 (s, DEG), 70,1 (s, DEG), 71,2 (s, DEG)

^{31}P -NMR (CDCl_3): δ (ppm) = 31,2

5.3.1.3 Synthese von 10-(2-Bromopropanyloxy)-decylphosphonsäure

10-(2-Bromopropanyloxy)-decylphosphonsäure wurde ausgehend von 10-Undecenol in fünf Stufen analog zu dem von E. Kavelius beschriebenen Verfahren synthetisiert (Abbildung 51).²⁵⁴

9-Undecenylacetat wurde ausgehend von Undecenol über eine alkalische Veresterung hergestellt.²⁵⁴ 17 g (108,2 mmol) 9-Undecenol wurden in 40 mL absolutem Dichlormethan vorgelegt und mit 16 mL (2 Äq., 197,5 mmol) Pyridin sowie 2,439 g (0,1 Äq., 20 mmol) DMAP versetzt. Unter Eiskühlung und Argonatmosphäre wurden 15 mL (1,5 Äq., 150 mmol) Essigsäureanhydrid zugetropft. Nach beendeter Reaktion (ca. 2 Stunden, Reaktionskontrolle mittels DC, Hexan/EE 1:1) wurde das Reaktionsgemisch mit 1 M Kupfersulfatlösung und anschließend bis zur Entfärbung der organischen Phase mit 1 M Ammoniumchlorid-Lösung

gewaschen, die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt.

Ausbeute: 14,8 g (69,8 mmol, 65 %) gelbliches Öl.

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta(\text{ppm}) = 1,28$ (m, 10 H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$), $1,59$ (m, 2 H, $-\text{CH}_2-$), $2,01$ (m, 5 H, $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-$), $4,02$ (t, $J = 7,5$ Hz, 2 H, $-\text{OCH}_2-$), $4,92$ (m, 2 H, $=\text{CH}_2$), $5,76$ (m, 1 H, $-\text{CH}=\text{}$)

$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta(\text{ppm}) = 20,8$ (CH_3-), $25,8$ ($-\text{CH}_2-$), $28,5$ ($-\text{CH}_2-$), $28,9$ ($-\text{CH}_2-$), $29,1$ (m, $-\text{CH}_2-$), $29,2$ ($-\text{CH}_2-$), $33,7$ ($-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$), $64,5$ ($-\text{CH}_2-\text{O}-$), $114,1$ ($\text{CH}_2=\text{CH}-$), $139,0$ ($\text{CH}_2=\text{CH}-$), $171,0$ ($\text{C}=\text{O}$)

10-(Dimethoxyphosphoryl)-decylacetat wurde ausgehend von 9-Undecenylacetat über eine Pudovic-Abramov-Reaktion hergestellt.²⁵⁴ 10,0 g (47 mmol) 9-Undecenylacetat wurden in 17,2 mL (188 mmol) Dimethylphosphit gelöst und auf 130 °C erhitzt. 450 mg (2,9 mmol) AIBN in 8 mL (94 mmol) Dimethylphosphit wurden zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 3 Stunden bei 130 °C gerührt. Der Überschuss an Dimethylphosphit wurde bei 50 °C im Vakuum entfernt. Die Aufreinigung des Rohprodukts erfolgte mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, HE/EE 7:3).

Ausbeute: 9,4 g (29,1 mmol, 62 %) gelbliches Öl.

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta(\text{ppm}) = 1,25$ (m, 12 H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$), $1,63$ (m, 6 H), $2,01$ (s, 3 H, $-\text{CH}_3$), $3,67$ (s, 3 H, $\text{PO}-\text{CH}_3$), $3,73$ (s, 3 H, POCH_3), $4,01$ (t, $J = 7,5$ Hz, 2 H, $-\text{OCH}_2-$)

$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta(\text{ppm}) = 21,0$ (CH_3-), $25,9$ ($-\text{CH}_2-$), $26,7$ ($-\text{CH}_2-$), $28,9$ ($-\text{CH}_2-$), $28,6 - 29,6$ (m, $-\text{CH}_2-$), $32,4$ ($-\text{CH}_2-$), $33,7$ ($-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$), $64,5$ ($-\text{CH}_2-\text{O}-$), $114,1$ ($\text{CH}_2=\text{CH}-$), $139,0$ ($\text{CH}_2=\text{CH}-$), $171,0$ ($\text{C}=\text{O}$)

$^{31}\text{P-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta(\text{ppm}) = 35,3$

10-Hydroxydecyldimethylphosphonat wurde über eine basische Esterhydrolyse ausgehend von 10-(Dimethoxyphosphoryl)-decylacetat synthetisiert.²⁵⁴ 6,17 g (20 mmol) 10-(Dimethoxyphosphoryl)-decylacetat wurden in 20 mL einer 1,25 prozentigen methanolischen KOH-Lösung gelöst und 72 h unter Rückfluss gerührt. Das Lösemittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand in Dichlormethan gelöst und mit 0,5 molarer

wässriger Salzsäure gewaschen. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt.

Ausbeute: 4,23 g (15,1 mmol, 76 %) farblose Flüssigkeit.

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta(\text{ppm}) = 1,35\text{-}1,19$ (m, 12 H, $(\text{CH}_2)_6$), $1,63\text{-}1,51$ (m, 4 H, P- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$, HO- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 1,69 (m, 2 H, P- CH_2), 3,61 (t, $^3\text{J} = 7,5$ Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{-O}$), 3,72 (s, 3 H, P-O- CH_3b), 3,74 (s, 3H, P-O- CH_3a)

$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta(\text{ppm}) = 22,2$ (d, $2\text{J} = 6$ Hz, P- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 24,6 (d, $^1\text{J} = 141$ Hz, P- CH_2), 25,7 (s, HO- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 29,5-28,9 (m, $(\text{CH}_2)_5$), 30,4 (d, $^3\text{J} = 15$ Hz, P- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 32,6 (s, HO- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 52,2 (d, $^2\text{J} = 6\text{Hz}$, PO- CH_3) 62,9 (s, HO- CH_2)

$^{31}\text{P-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta(\text{ppm}) = 35,2$

10-(Dimethoxyphosphoryl)-decyl-2-brompropionat wurde ausgehend von 10-Hydroxydecyldimethylphosphonat durch eine basische Veresterung hergestellt.²⁵⁴ 2,01 g (7,52 mmol) Hydroxydecyldimethylphosphonat wurden unter Argon in 7 mL trockenem Dichlormethan und 0,86 g (10,5 mmol) Pyridin gelöst. Eine Lösung von 1 mL (9,4 mmol) 2-Brompropionsäurebromid in 3,5 mL trockenem Dichlormethan wurden zugetropft. Die Mischung wurde 24 h gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit 1 M Ammoniumchloridlösung und 1 M Kupfersulfatlösung gewaschen, die organische Phase mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Die Aufarbeitung erfolgte mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, Laufmittel Hexan/EE 7:3).

Ausbeute: 2,2 g (5,3 mmol, 71%) braune Flüssigkeit.

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta(\text{ppm}) = 1,40\text{-}1,22$ (m, 12 H, $(\text{CH}_2)_6$), $1,68\text{-}1,51$ (m, 6 H, P- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$, $\text{COOCH}_2\text{-CH}_2$), 1,81 (d, $^3\text{J} = 7,5$ Hz, 3 H, Br- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 3,69 (s, 3 H, PO- CH_3b), 3,73 (s, 3 H, PO- CH_3a), 4,16 (m, 2 H, COO- CH_2), 4,35 (q, $^3\text{J} = 7,5$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{-Br}$)

$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta(\text{ppm}) = 21,7$ (s, Br- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 22,1 (d, $^2\text{J} = 6$ Hz, P- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 24,5 (d, $^1\text{J} = 141$ Hz, P- CH_2), 25,7 (s, HO- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 29,5-29,0 (m, $(\text{CH}_2)_5$), 30,5 (d, $^3\text{J} = 15$ Hz, P- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 32,6 (s, COO- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 40,3 (s, Br- CH_2), 52,2 (d, $^2\text{J} = 6\text{Hz}$, PO- CH_3), 65,9 (s, COO- CH_2), 170,1 (s, COO)

$^{31}\text{P-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta(\text{ppm}) = 35,2$

10-(2-Brompropoxy)-decylphosphonsäure wurde ausgehend von 10-(Dimethoxyphosphoryl)-decyl-2-brompropionat durch eine Umesterung zum Silylester und anschließende Hydrolyse synthetisiert.²⁵⁴ 2,00 g (4,9 mmol) 10-(Dimethoxyphosphoryl)-decyl-2-brompropionat wurden unter Argon in 2,5 mL trockenem Dichlormethan gelöst und mit 1,3 mL (9,86 mmol) Trimethylsilylbromid versetzt. Die Mischung wurde 24 h bei Raumtemperatur gerührt, anschließend wurden die flüchtigen Bestandteile am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde mit einer Mischung aus 0,5 mL Wasser und 2,5 mL Methanol versetzt und weitere 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wurde im Hochvakuum entfernt.

Ausbeute: 0,82 g (2,1 mmol, 44 %) brauner Feststoff.

¹H-NMR(CDCl₃): δ (ppm) = 1,40-1,22 (m, 12 H, (CH₂)₆), 1,68-1,51 (m, 6 H, P-CH₂-CH₂, COOCH₂-CH₂), 1,81 (d, ³J = 7,5 Hz, 3 H, Br-CH₂-CH₃), 4,16 (m, 2 H, COO-CH₂), 4,35 (q, ³J = 7,5 Hz, 2H, CH₂-Br)

¹³C-NMR(CDCl₃): δ (ppm) = 21,7 (s, Br-CH₂-CH₃), 22,1 (d, ²J = 6 Hz, P-CH₂-CH₂), 24,5 (d, ¹J = 141 Hz, P-CH₂), 25,7 (s, HO-CH₂-CH₂-CH₂), 29,5-29,0 (m, (CH₂)₅), 30,5 (d, ³J = 15 Hz, P-CH₂-CH₂-CH₂), 32,6 (s, COOCH₂-CH₂), 40,3 (s, Br-CH₂), 65,9 (s, COO-CH₂), 170,1 (s, COO)

³¹P-NMR(CDCl₃): δ (ppm) = 35,4

5.3.2 Synthese der Silankupplungsreagenzien

5.3.2.1 Synthese von 10-Dimethylethoxysilyl-undec-1-yl-2-brompropanoat

10-Dimethylethoxysilyl-undec-1-yl-2-brompropanoat wurde ausgehend von 10-Undecen-1-ol in zwei Stufen synthetisiert (Abbildung 52).

Undec-10-en-1-yl-2-brompropanoat wurde ausgehend von 10-Undecen-1-ol über eine alkalische Veresterung synthetisiert.^{126, 255} In einem 250 mL Rundkolben wurde eine Lösung von 10,00 g (58,7 mmol) 10-Undecen-1-ol und 5,97 g (59 mmol) Triethylamin in 100 mL Dichlormethan auf 0 °C gekühlt. 12,95 g (60 mmol) 2-Brompropionsäurebromid wurden zugetropft und die Mischung bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Die organische Phase wurde drei Mal mit 40 mL einer gesättigten NaHCO₃-Lösung und drei Mal mit Wasser

gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Es wurden 23,5 g einer braunen Substanz erhalten. Die Aufreinigung erfolgte mittels einer Destillation (0,5 mbar, 115 °C).

Ausbeute: 4,85 g (15,7 mmol, 27 %) farblose Flüssigkeit.

¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 1,29 (m, 12 H, (CH₂)₆), 1,63 (m, 2H, CH₂), 1,82 (d, ³J = 6 Hz, 3 H, CH₃), 2,03 (m, 2 H, CH₂), 4,15 (dt, ³J = 2 Hz, J = 6 Hz, 2 H, COO-CH₂), 4,36 (q, ³J = 8 Hz, 1 H, Br-CH), 4,94 (m, 2 H, CH₂=CH), 5,80 (m, 1 H, CH₂=CH)

¹³C-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 21,3 (CH₃-CHBr), 25,5 (CH₂), 28,1 (CH₂), 28,5 (CH₂), 28,8 (CH₂), 29,0 (CH₂), 29,1 (CH₂), 32,4 (CH₂), 33,5 (CH₂), 39,7 (CHBr), 65,7 (CH₂-O), 113,8 (CH₂=CH), 138,7 (CH₂=CH), 170,1 (C=O)

10-Dimethylethoxysilyl-undec-1-yl-2-brompropanoat wurde ausgehend von Undec-10-en-1-yl-2-brompropanoat über eine platinkatalysierte Hydrosilylierung hergestellt.^{126, 255} In einem 100 mL Rundkolben mit Rückflusskühler und Trockenrohr wurden 4 g (13,15 mmol) Undec-10-en-1-yl-2-brompropanoat in 20 mL trockenem Dichlormethan gelöst. 1,37 g (13,15 mmol) Dimethylethoxysilan wurden zugegeben und die Mischung auf 50 °C erhitzt. 2 Tropfen Karstedt-Katalysator wurden zugegeben und die Reaktionsmischung drei Tage bei 50 °C gerührt. Der Katalysator wurde durch Filtrieren der Reaktionsmischung über Aluminiumoxid entfernt. Das Lösemittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und das schwach gelbliche Öl ohne weitere Aufarbeitung verwendet.

Ausbeute: 4,57 g (11,12 mmol, 85 %) schwach gelbliches Öl.

¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 0,07 (m, 6 H, Si-(CH₃)₂), 0,56 (m, 2 H, CH₂-Si), 1,25 (m, 20 H, (CH₂)₆, (O-CH₂)₂), 1,63 (m, 2H, CH₂), 1,82 (d, J = 6 Hz, 3 H, CH₃-CHBr), 3,70 (m, 2 H, CH₂), 4,15 (m, 2 H, COO-CH₂), 4,35 (q, J = 8 Hz, 1 H, Br-CH)

¹³C-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = -2,1 (CH₃-Si), 16,4 (CH₂-Si), 18,5 (SiOCH₂-CH₃), 21,3 (CH₃-CHBr), 25,2 (CH₂), 23,2 (CH₂), 25,7 (CH₂), 28,0 (CH₂), 28,5 (CH₂), 29,1 (CH₂), 29,1 (CH₂), 32,4 (CH₂), 33,5 (CH₂), 40,1 (CHBr), 58,7 (CH₂-O-Si), 170,1 (C=O)

5.3.2.2 *Synthese von 10-Dimethylchlorsilyl-undec-1-yl-2-brompropanoat*

10-Dimethylchlorsilyl-undec-1-yl-2-brompropanoat wurde ausgehend von 10-Undecen-1-ol in zwei Stufen synthetisiert.

Synthese von Undec-10-en-1-yl-2-brompropanoat siehe Kapitel 5.3.2.1.

10-Dimethylethoxysilyl-undec-1-yl-2-brompropanoat wurde ausgehend von Undec-10-en-1-yl-2-brompropanoat über eine platinkatalysierte Hydrosilylierung hergestellt.^{126, 255} In einem 100 mL Rundkolben mit Rückflusskühler und Trockenrohr wurden 4 g (13,15 mmol) Undec-10-en-1-yl-2-brompropanoat in 20 mL trockenem Dichlormethan gelöst. 1,24 g (1,4 mL, 13,15 mmol) Dimethylchlorsilan wurden zugegeben und die Mischung auf 50 °C erhitzt. 2 Tropfen Karstedt-Katalysator wurden zugegeben und die Reaktionsmischung drei Tage bei 50 °C gerührt. Der Katalysator wurde durch Filtrieren der Reaktionsmischung über Aluminiumoxid entfernt. Das Lösemittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und das schwach gelbliche Öl ohne weitere Aufarbeitung verwendet.

Ausbeute: 4,02 g (9,78 mmol, 74 %) schwach gelbliches Öl.

¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 0,07 (m, 6 H, Si-(CH₃)₂), 0,40 (m, 2 H, CH₂-Si), 1,27 (m, 12 H, (CH₂)₆), 1,66 (m, 2 H, CH₂), 1,82 (d, J = 6 Hz, 3 H, CH₃-CHBr), 3,59 (m, 2 H, CH₂), 4,15 (m, 2 H, COO-CH₂), 4,36 (q, J = 8 Hz, 1 H, Br-CH)

¹³C-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = -2,1 (CH₃-Si), 16,4 (CH₂-Si), 21,4 (CH₃-CHBr), 25,2 (CH₂), 28,0 (CH₂), 28,5 (CH₂), 28,8 (CH₂), 29,1 (CH₂), 29,1 (CH₂), 32,4 (CH₂), 33,5 (CH₂), 40,1 (CHBr), 65,7 (CH₂-O), 170,1 (C=O)

5.4 **Modifizierung der Partikel**

5.4.1 **Isotrope Modifizierung**

5.4.1.1 *Titandioxidnanopartikel (Durchmesser: 6 nm und 18 nm)*

1 g TiO₂-Nanopartikel wurden in 100 mL Wasser dispergiert. Der pH-Wert wurde mit NaOH-Lösung (1 M) bzw. HNO₃-Lösung auf 1, 2, 3, 4 oder 5 eingestellt. 25 mL einer Lösung des Octadecylphosphonsäure (25 mM) in Methanol wurden zugegeben, so dass die Konzentration in der resultierenden Suspension 5 mM betrug. Die Suspension wurde drei Tage bei

Raumtemperatur gerührt, die Partikel anschließend durch Zentrifugation abgetrennt, drei Mal mit Ethanol gewaschen und über Nacht bei 80 °C im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

Tabelle 25: Masseverluste nach der Funktionalisierung von Titandioxidnanopartikeln (6 nm) mit Octadecylphosphonsäure in Abhängigkeit vom pH-Wert.

pH-Wert	Ausbeute [%]	Masseverlust (250 °C-800 °C) [%]
1	89	15,8
2	91	16,9
3	90	19,8
4	94	18,2
5	100	16,6

1 g TiO₂-Nanopartikel wurden in 100 mL Wasser dispergiert. Der pH-Wert wurde mit NaOH-Lösung (1 M) 3 eingestellt. 25 mL einer Lösung des jeweiligen Kupplungsreagenzes (12,5 mM) in Methanol wurden zugegeben, so dass die Konzentration in der resultierenden Suspension 2,5 mM betrug. Die Suspension wurde drei Tage bei Raumtemperatur gerührt, die Partikel anschließend durch Zentrifugation abgetrennt, drei Mal mit Ethanol gewaschen und über Nacht bei 80 °C im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

Tabelle 26: Masseverluste und Elementaranalyse nach der Funktionalisierung von Titandioxidnanopartikeln mit unterschiedlichen Kupplungsreagenzien.

Partikelgröße [nm]	Kupplungsreagenz	Ausbeute [%]	Masseverlust (150 °C- 800°C) [%]	Elementaranalyse [%]		
				C	H	N
6	ODP	90	16,8	9,59	1,97	0
6	PDMS-PA	92	13,9	6,39	1,70	0
6	DEG-PA	83	14,5	4,65	1,30	0
6	PEG-PA	85	19,2	4,74	1,21	0
6	Initiator	95	17,6	6,04	1,80	0
18	Initiator	94	20,6	6,48	1,27	0

5.4.1.2 Siliciumdioxidnanopartikel

Zur Funktionalisierung von Silicananopartikeln in Suspension wurden 250 mg Partikel in 2 mL Wasser dispergiert, gegebenenfalls wurden 0,5 ml Ammoniaklösung (28 %) oder 0,5 ml

einer NaF-Lösung (1 M) zugegeben. Eine Lösung aus 200 mg (0,5 mmol) 10-Dimethylethoxysilyl-undec-1-yl-2-bromopropanoat bzw. 10-Dimethylchlorsilyl-undec-1-yl-2-bromopropanoat in 7,5 mL Methanol wurde zugegeben, so dass die Konzentration in der resultierenden Reaktionsmischung 12,5 mM betrug. Die Suspensionen wurden bei Raumtemperatur oder 90 °C gerührt. Nach jeweils einer Stunde, einem Tag und drei Tagen wurden Proben entnommen, die Partikel abzentrifugiert, drei Mal mit Ethanol gewaschen und über Nacht bei 80 °C im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

Tabelle 27: Funktionalisierungsversuche von Silicananopartikel mit 10-Dimethylethoxysilyl-undec-1-yl-2-bromopropanoat und 10-Dimethylchlorsilyl-undec-1-yl-2-bromopropanoat in Suspension.

Kupplungsreagenz	Zusatz	Temperatur	Masseverlust (250 °C-800 °C) [%]	
			1h/2h	3d
10-Dimethylethoxysilyl-undec-1-yl-2-bromopropanoat	---	RT	9,5	10,9
	NH ₃	RT	9,0	6,2
	NaF	RT	7,3	7,0
	---	100 °C	6,8	9,1
	NH ₃	100 °C	6,6	12,6
	NaF	100 °C	6,4	6,5
10-Dimethylchlorsilyl-undec-1-yl-2-bromopropanoat	---	RT	8,3	15,3
	NH ₃	RT	9,6	16,4
	NaF	RT	9,3	13,4
	---	100 °C	9,6	21,5
	NH ₃	100 °C	9,6	24,5
	NaF	100 °C	9,1	19,2

Zur Funktionalisierung von Silicananopartikeln in Suspension nach vorheriger Hydrolyse des Silans wurden 200 mg (0,5 mmol) 10-Dimethylethoxysilyl-undec-1-yl-2-bromopropanoat bzw. 10-Dimethylchlorsilyl-undec-1-yl-2-bromopropanoat in 270 mg Wasser gegeben, der pH-Wert wurde mit NaOH-Lösung (1 M) oder Ammoniaklösung (28 %) auf 9,6 oder 11 eingestellt. Die Reaktionsmischungen wurden über Nacht bei Raumtemperatur oder 100 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde eine Suspension von 250 mg Silicananopartikel in 5 mL Wasser (pH-Wert-Einstellung auf 9,6 oder 11 mit NaOH-Lösung oder Ammoniaklösung) zugegeben. Die Suspension wurde bei Raumtemperatur gerührt. Nach einer Stunde und drei Tagen wurden Proben entnommen, die Partikel abzentrifugiert, drei Mal mit Ethanol gewaschen und über Nacht bei 80 °C im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

Tabelle 28: Funktionalisierungsversuche von Silicananopartikel mit 10-Dimethylethoxysilyl-undec-1-yl-2-brompropanoat und 10-Dimethylchlorsilyl-undec-1-yl-2-brompropanoat nach vorheriger Hydrolyse des Silans.

Kupplungsreagenz	pH-Wert-Einstellung	Hydrolyse-temperatur	Masseverlust (250 °C-800 °C) [%]	
			1h	3d
10-Dimethylethoxysilyl-undec-1-yl-2-brompropanoat	---	RT	9,1	10,6
	---	100 °C	7,3	11,5
	NH ₃	100 °C	8,6	36,7
	NaOH	100 °C	8,8	29,1
10-Dimethylchlorsilyl-undec-1-yl-2-brompropanoat	---	100 °C	8,6	13,2
	NaOH	100 °C	8,4	14,0

5.4.2 Statistische Modifizierung von Titandioxidnanopartikeln (Durchmesser: 6 nm)

Die statistische Oberflächenfunktionalisierung der Titandioxidnanopartikel mit hydrophilen und hydrophoben Kupplungsreagenzien erfolgte in Suspension. 1 g TiO₂-Nanopartikel wurden in 100 mL Wasser dispergiert. Der pH-Wert wurde mit NaOH-Lösung (1 M) auf 3 eingestellt. Eine Mischung aus dem hydrophilen und hydrophoben Kupplungsreagenzes in 25 mL Methanol (jeweils 6,25 mM) wurde zugegeben, so dass die Konzentration in der resultierenden Suspension jeweils 1,25 mM betrug. Die Suspension wurde drei Tage bei Raumtemperatur gerührt, die Partikel anschließend durch Zentrifugation abgetrennt, drei Mal mit Ethanol gewaschen und über Nacht bei 80 °C im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

Tabelle 29: Masseverluste und Elementaranalyse nach der statistischen Funktionalisierung von Titandioxidnanopartikeln mit unterschiedlichen Kupplungsreagenzien.

Kupplungsreagenz	Ausbeute [%]	Masseverlust (150 °C-800 °C) [%]	Elementaranalyse [%]		
			C	H	N
DEG-PA/ODP	93	22,5	9,15	1,81	0
PEG-PA/PDMS-PA	91	26,5	6,45	1,71	0

5.4.3 Anisotrope Modifizierung von Titandioxidnanopartikeln (Durchmesser: 6 und 18 nm)

Die anisotrope Oberflächenfunktionalisierung der Titandioxidnanopartikel erfolgte in Pickering-Emulsion. 500 mg der Partikel wurden in 50 mL Wasser dispergiert. Der pH-Wert der Suspension wurde mit NaOH-Lösung (1 M) auf 3 eingestellt. Die Suspension wurde mit einem Dispergiergerät mit 13000 rpm gerührt. Eine Lösung des jeweiligen Kupplungsreagenzes in 12,5 mL Toluol (12,5 mM) wurde zugetropft, so dass die Konzentration in der resultierenden Emulsion 2,5 mM betrug. Die Emulsion wurde für 20 Minuten gerührt und anschließend für eine Stunde bei Raumtemperatur gealtert. Die Partikel wurden abzentrifugiert, drei Mal mit Ethanol gewaschen und über Nacht bei 80 °C im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

Tabelle 30: Masseverluste und Elementaranalyse nach der anisotropen Funktionalisierung von Titandioxidnanopartikeln mit unterschiedlichen Kupplungsreagenzien.

Partikelgröße [nm]	Kupplungsreagenz	Ausbeute [%]	Masseverlust (150 °C- 800°C) [%]	Elementaranalyse [%]		
				C	H	N
6	ODP	74	12,6	5,70	1,58	0,34
6	PDMS-PA	72	9,5	3,21	1,79	0,57
6	Initiator	81	11,6	4,83	1,94	0,68
18	Initiator	85	14,5	4,01	0,95	0

5.4.4 Amphiphile Modifizierung von Titandioxidnanopartikeln (Durchmesser: 6 nm)

Die amphiphile Oberflächenfunktionalisierung der Titandioxidnanopartikel erfolgte in Pickering-Emulsion. 500 mg der Partikel wurden in 50 mL Wasser dispergiert. Der pH-Wert der Suspension wurde mit NaOH-Lösung (1 M) auf 3 eingestellt. Die Suspension wurde mit einem Dispergiergerät mit 13000 rpm gerührt. Eine Lösung des jeweiligen hydrophoben Kupplungsreagenzes in 12,5 mL Toluol (12,5 mM) wurde zugetropft, so dass die Konzentration in der resultierenden Emulsion 2,5 mM betrug. Die Emulsion wurde für 10 Minuten gerührt. Eine Lösung des hydrophilen Kupplungsreagenzes in 1 mL Wasser (160 mM) wurde zugetropft, so dass die Konzentration in der resultierenden Emulsion 2,5 mM betrug. Die Emulsion wurde für 20 Minuten gerührt und anschließend für eine Stunde bei

Raumtemperatur gealtert. Die Partikel wurden abzentrifugiert, drei Mal mit Ethanol gewaschen und über Nacht bei 80 °C im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

Tabelle 31: Masseverluste und Elementaranalyse nach der amphiphilen Funktionalisierung von Titandioxidnanopartikeln mit unterschiedlichen Kupplungsreagenzien.

Kupplungsreagenz	Ausbeute [%]	Masseverlust (150 °C-800°C) [%]	Elementaranalyse [%]		
			C	H	N
DEG-PA/ODP	93	17,7	10,09	2,41	0
PEG-PA/PDMS-PA	91	18,1	7,90	2,18	0

5.5 Polymerisationen

5.5.1 Oberflächeninitiierte Atom-Transfer-Radikal-Polymerisation (SI-ATRP) von PMMA

Isotrop und anisotrop mit dem Initiator-Kupplungsreagenz 10-(2-Brompropoxy)-decylphosphonsäure wurden in 20 mL trockenem THF bzw. einer Mischung aus 15 mL Methanol und 5 mL Wasser dispergiert. PMDETA bzw. Bipyridin als Ligand und MMA wurden zugegeben. Die Mischung wurde durch 3 *Freeze-Pump-Thaw*-Zyklen entgast und unter Argonatmosphäre mit CuBr versetzt und 18 h auf 75 °C erhitzt. Die Partikel wurden dann durch Zentrifugation abgetrennt und mit Methanol und einer wässrigen Na₂EDTA-Lösung gewaschen bis die überstehende Lösung farblos blieb. Nach Trocknen über Nacht bei 80 °C im Vakuumtrockenschrank wurden die Partikel als schwach gelblicher Feststoff erhalten. Die eingesetzten Mengen der einzelnen Reagenzien sind in Tabelle 32 zusammengefasst.

Tabelle 32: Eingesetzte Reagenzien zur SI-ATRP an isotrop und anisotrop modifizierten Titandioxidnanopartikeln.

Eingesetzte Partikel	DP	m(Partikel)	m(CuBr) (n(CuBr))	V(Ligand) (n(Ligand))	m(MMA) (n(MMA))
TiO ₂ , d = 6 nm, isotrop, $\sigma = 0,58 \text{ mmol/nm}^2$	100	250 mg	50 mg (0,25 mmol)	PMDETA 77,5 μ L (0,25 mmol)	705 mg (7,05 mmol)
TiO ₂ , d = 6 nm, isotrop, $\sigma = 0,58 \text{ mmol/nm}^2$	200	250 mg	50 mg (0,25 mmol)	PMDETA 77,5 μ L (0,25 mmol)	1410 mg (14,10 mmol)
TiO ₂ , d = 6 nm, anisotrop, $\sigma = 0,37 \text{ mmol/nm}^2$	100	250 mg	50 mg (0,25 mmol)	PMDETA 77,5 μ L (0,25 mmol)	456 mg (4,56 mmol)
TiO ₂ , d = 6 nm, anisotrop, $\sigma = 0,37 \text{ mmol/nm}^2$	200	250 mg	50 mg (0,25 mmol)	PMDETA 77,5 μ L (0,25 mmol)	913 mg (9,13 mmol)
TiO ₂ , d = 6 nm, anisotrop, $\sigma = 0,37 \text{ mmol/nm}^2$	100	100 mg	200 mg (1 mmol)	PMDETA 0,34 mL (1 mmol)	183 mg (1,83 mmol)
TiO ₂ , d = 6 nm, anisotrop, $\sigma = 0,37 \text{ mmol/nm}^2$	100	100 mg	200 mg (1 mmol)	Bipyridin 165 mg (1 mmol)	183 mg (1,83 mmol)
TiO ₂ , d = 18 nm, isotrop, $\sigma = 0,67 \text{ mmol/nm}^2$	100	250 mg	50 mg (0,25 mmol)	PMDETA 77,5 μ L (0,25 mmol)	829 mg (8,29 mmol)
TiO ₂ , d = 18 nm, anisotrop, $\sigma = 0,47 \text{ mmol/nm}^2$	100	100 mg	200 mg (1 mmol)	PMDETA 0,34 mL (1 mmol)	232 mg (2,32 mmol)

5.5.2 Oberflächeninitiierte ARGET (*activator regenerated by electron transfer*) ATRP von PMMA

Isotrop und anisotrop mit dem Initiator Kupplungsreagenz modifizierte TiO₂-Nanopartikel wurden in einem 50 mL-Schlenkkolben in 20 mL Methanol dispergiert. MMA und ein Teil einer Lösung aus 200 mg CuBr₂ und 1,9 mL PMDETA in 50 mL Methanol hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde einmal entgast und anschließend mit Argon begast. Hydrazinlösung (78 – 81 % in Wasser) wurde zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei 60 °C gerührt. Die Partikel wurden durch Zentrifugation abgetrennt und drei Mal mit THF gewaschen. Dabei wurde in der überstehenden Lösung durch Zugabe von Methanol geprüft, ob freies Polymer ausfällt. Die Partikel wurden anschließend bei 80 °C im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Die eingesetzten Mengen der einzelnen Reagenzien sind in zusammengefasst.

Tabelle 33: Eingesetzte Reagenzien zur ARGET ATRP an isotrop und anisotrop modifizierten Titandioxidnanopartikeln.

Eingesetzte Partikel	DP	M(Partikel)	V (CuBr ₂ -Lösung)	V (Hydrazin-Lösung)	m(MMA) n(MMA)
TiO ₂ , d = 6 nm, isotrop, $\sigma = 0,58 \text{ mmol/nm}^2$	100	100 mg	0,8 mL	25 μ L	282 mg (2,28 mmol)
TiO ₂ , d = 6 nm, anisotrop, $\sigma = 0,37 \text{ mmol/nm}^2$	100	100 mg	0,8 mL	25 μ L	170 mg (1,70 mmol)
TiO ₂ , d = 6 nm, anisotrop, $\sigma = 0,37 \text{ mmol/nm}^2$	100	100 mg	0,8 mL	50 μ L	170 mg (1,70 mmol)

5.5.3 ATRP von MMA ausgehend von Methyl-2-brompropionat in Gegenwart von Titandioxidnanopartikeln

250 mg TiO₂-Nanopartikel (Synthese in HNO₃ bzw. HCl) wurden in 30 mL THF dispergiert. 50 mg (0,283 mmol) Methyl-2-brompropionat, 2,84 g (28,3 mmol) MMA und 77,5 μ L PMDETA (0,25 mmol) wurden zugegeben. Zum Entgasen wurden drei *Freeze-Pump-Thaw*-Zyklen durchgeführt, nach dem Begasen mit Argon wurden 50 mg (0,25 mmol) CuBr zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 18 h unter Argon zum Rückfluss erhitzt, das Polymer mit Methanol gefällt und Polymer sowie Partikel durch Zentrifugation abgetrennt. Der Feststoff wurde drei Mal mit Methanol gewaschen und über Nacht bei 80 °C im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

Ausbeute: 490 mg (Partikelsynthese in HNO₃) bzw. 1,25 g (Partikelsynthese in HCl)

Restmasse nach der TGA: 32,7% (Partikelsynthese in HNO₃) bzw. 11,7% (Partikelsynthese in HCl)

5.6 Experimente zur Selbstanordnung von amphiphilen Nanopartikeln

5.6.1 Kontaktwinkelmessungen

Die Vorbereitung der Si-Wafer wurde analog zu einem in der Literatur beschriebenen Verfahren durchgeführt.²⁷⁷ Zum Entfernen von Verunreinigungen von den Si-Wafern wurden diese in einer Piranha-Lösung (1:1 Mischung aus konzentrierter H₂SO₄ und H₂O₂ (30 % in Wasser)) gewaschen und mit Wasser gespült. Dieser Vorgang wurde drei Mal wiederholt. Zum Hydrophobisieren der Wafer wurden diese mit Hexadecyltriethoxysilan beschichtet. Die

trockenen Wafer wurden in eine Lösung aus 50 mL Cyclohexan und 15 Tropfen Hexadecyltrimethoxysilan geben. Nach 15 Minuten wurden die Wafer mit Methanol abgespült. Der Vorgang wurde wiederholt. Die gereinigten und beschichteten Wafer wurden bis zum Gebrauch in Ethanol aufbewahrt.

Suspensionen der jeweiligen Partikel in THF (1 wt%) wurden auf die unbeschichteten und beschichteten, mit Druckluft getrockneten Wafer aufgetropft. Nach dem Trocknen wurde der Kontaktwinkel eines Wassertropfens auf der jeweiligen Probe gemessen.

5.6.2 Stabilitäten der Emulsionen

4 mL einer 1 Gew.% Suspension der jeweiligen Partikel in destilliertem Wasser wurden mit 1 mL Toluol versetzt und 10 Minuten mit Hilfe eines Dispergiergerätes (12000 rpm) gerührt. In regelmäßigen Intervallen wurde danach die Leitfähigkeit der Emulsion gemessen. Die Leitfähigkeitswerte wurden aufgezeichnet, bis sie über einen Zeitraum von 24 h konstant waren. Zur Auswertung wurde eine sigmoidale Kurvenanpassung verwendet und daraus die Zeitpunkte bis zur neunzigprozentigen Phasentrennung berechnet.

5.6.3 Vesikel-/Mizellenbildung

5.6.3.1 Vesikelbildung durch Erhöhung der Polarität des Lösemittels

Die Vesikelbildung in Lösemittelgemischen mit ansteigender Polarität wurde analog eines für Blockcopolymeren literaturbekannten Verfahrens mittels DLS-Messungen untersucht.²⁸² Zu 1 mL einer 0,01 Gew.% Suspension der Partikel in THF wurden schrittweise bestimmte Volumina an Wasser gegeben. Die so erhaltenen Proben wurden 10 Minuten im Ultraschallbad behandelt und die Partikelgrößenverteilung wurde mittels DLS gemessen.

5.6.3.2 Bestimmung der kritischen Mizellenkonzentrationen (CMC)

In wässrigen Lösungen von Pyren (5 mg in 10 mL Wasser) wurden Partikel mit Hilfe eines Ultraschallfingers suspendiert (0,01 Gew.% - 0,1 Gew.%). Es wurden jeweils Emissionsspektren nach einer Anregung bei 320 nm aufgenommen. Der Quotient aus dem

ersten und dritten Intensitätsmaximum (I_1/I_3) wurde gegen die Partikelkonzentration aufgetragen. Durch starke Streueffekte der Partikelsuspensionen war eine Bestimmung der CMC allerdings nicht möglich.

Es wurden zunächst Partikelsuspensionen unterschiedlicher Konzentration (0,01 Gew.% - 0,1 Gew.%) hergestellt. Nach dem Dispergieren mit Hilfe eines Ultraschallfingers wurde die Leitfähigkeit der einzelnen Suspensionen gemessen. Beim Auftragen der Leitfähigkeitswerte ergeben sich zwei Geraden, deren Schnittpunkt der kritische Mizellenkonzentration entspricht.

5.7 Bestrahlungsexperimente

5.7.1 Bestimmung des Wassergehaltes der Partikel

50 mg der Partikelproben wurden einen an den Karl-Fischer-Titrationsautomaten angeschlossenen Ofen gegeben und für 15 Minuten auf 200°C erhitzt. Dabei wurde die Probe mit trockenem Stickstoff überspült. Die Spülgase wurden in die zur Karl-Fischer-Titration benötigte Methanollösung geleitet, welche anschließend durch den Automaten titriert wurde.

5.7.2 Trocknung der Partikel

Modifizierte und unmodifizierte Titandioxidnanopartikel mit einem Durchmesser von 6 nm wurden im Vakuumtrockenschrank, mittels Gefriertrocknung, azeotroper Destillation und Behandlung mit LiAlH_4 getrocknet.

Die Trocknung des Sediments im Vakuumtrockenschrank erfolge bei 80 °C über Nacht.

Zur Gefriertrocknung wurde eine wässrige Suspension mit 5 Gew.% Partikeln bei -80 °C tiefgefroren und dann im Hochvakuum entwässert.

Die Trocknung mittels azeotroper Destillation erfolgte analog zur Literatur mittels n-Butanol.³⁰⁰ Das Sediment wurde in n-Butanol dispergiert und über Nacht bei 150 °C am Wasserabscheider gekocht. Übriges n-Butanol wurde abdestilliert und die Partikel im Vakuum getrocknet.

Die Trocknung mittels LiAlH_4 erfolgte ausgehend von im Vakuumtrockenschrank vorgetrockneten Partikeln. Diese wurden in einer Lösung von LiAlH_4 in trockenem THF über Nacht gerührt. Die überstehende Lösung wurde vorsichtig mit einer Kanüle entfernt. Die Partikel wurden anschließend drei Mal mit trockenem THF gewaschen, wobei die überstehende Lösung jeweils vorsichtig entfernt wurde. Die Partikel wurden im Vakuum getrocknet.

Die getrockneten Partikel wurden in allen Fällen in einen Exsikkator überführt. Proben der getrockneten Partikel wurden im Handschuhkasten eingewogen.

5.7.3 Durchführung der Bestrahlungsexperimente

Die Bestrahlungsexperimente wurden analog zu den von Bachinger beschriebenen Experimenten durchgeführt.⁸ Die Proben wurden in einer wassergekühlten Kammer mit zwei 9 W UVA Schwarzlichtern (Sylvania UVA-BLB Lynx S) direkt unter einer der Lampen platziert, um die Reproduzierbarkeit des Experiments zu gewährleisten. Getrocknete Pulverproben der Partikel wurden in Ethanol/Wasser (1:1) und in Toluol mit Hilfe eines Ultraschallfingers dispergiert (jeweils 1 Gew.% Partikel) und unter kontinuierlichem Rühren bestrahlt. In regelmäßigen Intervallen wurden Proben entnommen, zentrifugiert, zwei Mal mit Ethanol gewaschen und getrocknet. Trockene Pulverproben wurden ebenfalls bestrahlt, die entnommenen Proben jedoch ohne weitere Behandlung charakterisiert. Eine zweite Serie an Experimenten wurden mit getrockneten Proben in Pulverform und in trockenem Toluol durchgeführt. Zusätzlich wurde in diesem Fall die Kammer mit synthetischer Luft durchströmt, um die Adsorption von Luftfeuchtigkeit möglichst gering zu halten. Das weitere Verfahren wurde beibehalten. Die entnommenen Proben wurden mittels FTIR-Spektroskopie charakterisiert. Die einzelnen Spektren wurden auf die Bande der P-O-Ti-Schwingung normiert und das Integral des Signals der CH-Schwingungen wurde als Maß für die noch an der Partikeloberfläche vorhandene Organik verwendet

6 Literaturverzeichnis

1. W. J. Parak, L. Manna, F. C. Simmel, D. Gerion, P. Alivisatos, in *Nanoparticles* (Ed. G. Schmid), WILEY-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, Weinheim, 2004.
2. M.-A. Neouze, U. Schubert, *Monatsh. Chem.*, 2008, **139**, 183-195.
3. G. Kickelbick, U. Schubert, in *Synthesis, Functionalization and Surface Treatment of Nanoparticles* (Ed. M. Baraton), Stevenson Ranch, 2003, p. 91.
4. R. P. Bagwe, L. R. Hilliard, W. Tan, *Langmuir*, 2006, **22**, 4357-4362.
5. S. Laurent, D. Forge, M. Port, A. Roch, C. Robic, L. Vander Elst, R. N. Muller, *Chem. Rev.*, 2008, **108**, 2064-2110.
6. R. A. Sperling, W. J. Parak, *Philos. Trans. R. Soc., A*, 2010, **368**, 1333-1383.
7. W. Wu, Q. He, C. Jiang, *Nanoscale Res. Lett.*, 2008, **3**, 397-415.
8. A. Bachinger, Organophosphonates on Titanium Dioxide Photocatalysts: Isotropic and Anisotropic Modification and Photocatalytic Properties, Technische Universität Wien, 2011.
9. Y. Wang, J. Zhang, X. Shen, C. Shi, J. Wu, L. Sun, *Mater. Chem. Phys.*, 2006, **98**, 217-224.
10. R. C. Doty, T. R. Tshikhudo, M. Brust, D. G. Fernig, *Chem. Mater.*, 2005, **17**, 4630-4635.
11. G. Kickelbick, *Prog. Polym. Sci.*, 2003, **28**, 83-114.
12. M. Szekeres, O. Kamalin, R. A. Schoonheydt, K. Wostyn, K. Clays, A. Persoons, I. Dekany, *J. Mater. Chem.*, 2002, **12**, 3268-3274.
13. A. Zabet-Khosousi, A.-A. Dhirani, *Chem. Rev.*, 2008, **108**, 4072-4124.
14. D. Holzinger, G. Kickelbick, *J. Mater. Chem.*, 2004, **14**, 2017-2023.
15. R. P. Bagwe, L. R. Hilliard, W. Tan, *Langmuir*, 2006, **22**, 4357-4362.
16. I. O. Benitez, B. Bujoli, L. J. Camus, C. M. Lee, F. Odobel, D. R. Talham, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 4363-4370.
17. U. Diebold, *Surf. Sci. Rep.*, 2003, **48**, 53-229.
18. M. D. Hernandez-Alonso, F. Fresno, S. Suarez, J. M. Coronado, *Energy Environ. Sci.*, 2009, **2**, 1231-1257.

19. J. Schulz, H. Hohenberg, F. Pflücker, E. Gärtner, T. Will, S. Pfeiffer, R. Wepf, V. Wendel, H. Gers-Barlag, K. P. Wittern, *Adv. Drug Delivery Rev.*, 2002, **54**, **Supplement**, S157-S163.
20. O. Carp, C. L. Huisman, A. Reller, *Prog. Solid State Chem.*, 2004, **32**, 33-177.
21. L. G. Phillips, D. M. Barbano, *J. Dairy Sci.*, 1997, **80**, 2726-2731.
22. R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi, T. Watanabe, *Nature*, 1997, **388**, 431-432.
23. S. D. Burnside, V. Shklover, C. A. Barbe, K. Brooks, P. Comte, F. Arendse-Duriaux, M. Jirousek, M. Graetzel, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1998, **519**, 59-64.
24. B. O'Regan, M. Graetzel, *Nature*, 1991, **353**, 737-740.
25. J. F. Banfield, D. R. Veblen, *Am. Mineral.*, 1991, **76**, 343-353.
26. H. Cheng, J. Ma, Z. Zhao, L. Qi, *Chem. Mater.*, 1995, **7**, 663-671.
27. K. Okada, N. Yamamoto, Y. Kameshima, A. Yasumori, K. J. D. MacKenzie, R. A. Condrate, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2001, **84**, 1591-1596.
28. S.-D. Mo, W. Y. Ching, *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 1995, **51**, 13023-13032.
29. K. N. P. Kumar, K. Keizer, A. J. Burggraaf, T. Okubo, H. Nagamoto, S. Morooka, *Nature*, 1992, **358**, 48-51.
30. H. Shin, H. S. Jung, K. S. Hong, J.-K. Lee, *J. Solid State Chem.*, 2005, **178**, 15-21.
31. A. Matthews, *Am. Mineral.*, 1976, **61**, 419-424.
32. D. Hanaor, C. Sorrell, *J. Mater. Sci.*, 2011, **46**, 855-874.
33. W. Ostwald, *Zeit. physikal. Chem.*, 1897, **22**, 289-330.
34. M. Erol, O. Sancakoglu, M. Yurddaskal, S. Yildirim, E. Celik, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 2013, **10**, 931-938.
35. C.-T. Dinh, T.-D. Nguyen, F. Kleitz, T.-O. Do, *ACS Nano*, 2009, **3**, 3737-3743.
36. Y.-Q. Wang, S.-G. Chen, X.-H. Tang, O. Palchik, A. Zaban, Y. Kolytyn, A. Gedanken, *J. Mater. Chem.*, 2001, **11**, 521-526.
37. S. Eiden-Assmann, J. Widoniak, G. Maret, *Chem. Mater.*, 2003, **16**, 6-11.
38. M. A. Niedermeier, D. Magerl, Q. Zhong, A. Nathan, V. Korstgens, J. Perlich, S. V. Roth, P. Muller-Buschbaum, *Nanotechnology*, 2012, **23**, 145602.
39. J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, *Prog. Solid State Chem.*, 1988, **18**, 259-341.
40. L. L. Hench, J. K. West, *Chem. Rev.*, 1990, **90**, 33-72.
41. I. Ab Rahman, V. Padavettan, *J. Nanomater.*, 2012, 132424, 132415 pp.
42. J. Livage, C. Sanchez, *J. Non-Cryst. Solids*, 1992, **145**, 11-19.
43. C. F. Goodeve, J. A. Kitchener, *Trans. Faraday Soc.*, 1938, **34**, 902-908.

44. A. Fujishima, K. Honda, *Nature*, 1972, **238**, 37-38.
45. S. N. Frank, A. J. Bard, *J. Phys. Chem.*, 1977, **81**, 1484-1488.
46. S. N. Frank, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, **99**, 303-304.
47. G. N. Schrauzer, T. D. Guth, *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, **99**, 7189-7193.
48. B. Kraeutler, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, **100**, 5985-5992.
49. T. Matsunaga, R. Tomoda, T. Nakajima, H. Wake, *FEMS Microbiol. Lett.*, 1985, **29**, 211-214.
50. A. Fujishima, R. X. Cai, J. Otsuki, K. Hashimoto, K. Itoh, T. Yamashita, Y. Kubota, *Electrochim. Acta*, 1993, **38**, 153-157.
51. D. Friedmann, C. Mendive, D. Bahnemann, *Appl. Catal., B*, 2010, **99**, 398-406.
52. S. O. Hay, T. N. Obee, C. Thibaud-Erkey, *Appl. Catal., B*, 2010, **99**, 435-441.
53. D. Ollis, *Appl. Catal., B*, 2010, **99**, 478-484.
54. D. Ollis, P. Pichat, N. Serpone, *Appl. Catal., B*, 2010, **99**, 377.
55. P. Pichat, *Appl. Catal., B*, 2010, **99**, 428-434.
56. D. Ravelli, D. Dondi, M. Fagnoni, A. Albini, *Appl. Catal., B*, 2010, **99**, 442-447.
57. M. E. Zorn, S. O. Hay, M. A. Anderson, *Appl. Catal., B*, 2010, **99**, 420-427.
58. A. L. Linsebigler, G. Lu, J. T. Yates, *Chem. Rev.*, 1995, **95**, 735-758.
59. J. M. Herrmann, *Catal. Today*, 1999, **53**, 115-129.
60. X. Chen, S. S. Mao, *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 2891-2959.
61. C. S. Turchi, D. F. Ollis, *J. Catal.*, 1990, **122**, 178-192.
62. R. B. Draper, M. A. Fox, *Langmuir*, 1990, **6**, 1396-1402.
63. M. Graetzel, F. P. Rotzinger, *Chem. Phys. Lett.*, 1985, **118**, 474-477.
64. T. Shibata, H. Irie, M. Ohmori, A. Nakajima, T. Watanabe, K. Hashimoto, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2004, **6**, 1359-1362.
65. J.-G. Li, C. Tang, D. Li, H. Haneda, T. Ishigaki, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2004, **87**, 1358-1361.
66. J. D. Brown, D. L. Williamson, A. J. Nozik, *J. Phys. Chem.*, 1985, **89**, 3076-3080.
67. Z. Ding, G. Q. Lu, P. F. Greenfield, *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104**, 4815-4820.
68. A. S. Besov, A. V. Vorontsov, V. N. Parmon, *Appl. Catal., B*, 2009, **89**, 602-612.
69. J. M. Meichtry, N. Quici, G. Mailhot, M. I. Litter, *Appl. Catal., B*, 2011, **102**, 454-463.
70. A. M. Amat, A. Arques, F. López, M. A. Miranda, *Solar Energy*, 2005, **79**, 393-401.
71. C.-S. Lu, C.-C. Chen, F.-D. Mai, H.-K. Li, *J. Hazard. Mater.*, 2009, **165**, 306-316.
72. M. Raza, A. Bachinger, N. Zahn, G. Kickelbick, *Materials*, 2014, **7**, 2890-2912.
73. G. Guerrero, P. H. Mutin, A. Vioux, *Chem. Mater.*, 2001, **13**, 4367-4373.

74. T. N. Obee, S. Satyapal, *J. Photochem. Photobiol., A*, 1998, **118**, 45-51.
75. A. V. Vorontsov, L. Davydov, E. P. Reddy, C. Lion, E. N. Savinov, P. G. Smirniotis, *New J. Chem.*, 2002, **26**, 732-744.
76. S. Rabindranathan, S. Devipriya, S. Yesodharan, *J. Hazard. Mater.*, 2003, **102**, 217-229.
77. A. Bachinger, G. Kickelbick, *Appl. Catal., A*, 2011, **409–410**, 122-132.
78. D. A. Trubitsyn, A. V. Vorontsov, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 21884-21892.
79. N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter & Co, Berlin, 2007.
80. F. Tang, L. Li, D. Chen, *Adv. Mater.*, 2012, **24**, 1504-1534.
81. E. Dickinson, *Trends Food Sci. Technol.*, 2012, **24**, 4-12.
82. H. R. Jang, H.-J. Oh, J.-H. Kim, K. Y. Jung, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2013, **165**, 219-227.
83. W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.*, 1968, **26**, 62-69.
84. K. Osseo-Asare, F. J. Arriagada, *J. Colloid Interface Sci.*, 1999, **218**, 68-76.
85. M. A. Snyder, J. A. Lee, T. M. Davis, L. E. Scriven, M. Tsapatsis, *Langmuir*, 2007, **23**, 9924-9928.
86. G. H. Bogush, M. A. Tracy, C. F. I. Zukoski, *J. Non-Cryst. Solids*, 1988, **104**, 95-106.
87. R. Lindberg, J. Sjöblom, G. Sundholm, *Colloids Surf., A*, 1995, **99**, 79-88.
88. C. Odenwald, Thermische und Chemische Stabilität von Oberflächenfunktionalisierungen an Nanopartikeloberflächen (Bachelorarbeit), Universität der Saarlandes, 2012.
89. S. Marcinko, A. Y. Fadeev, *Langmuir*, 2004, **20**, 2270-2273.
90. B. Feichtenschlager, Chemical Tailoring of Metal Oxide Nanoparticle Surfaces to Control Structure and Properties of Polymer Nanocomposites, Technische Universität Wien, 2011.
91. B. R. A. Neves, M. E. Salmon, P. E. Russell, E. B. Troughton, Jr., *Langmuir*, 2001, **17**, 8193-8198.
92. J. T. Woodward, A. Ulman, D. K. Schwartz, *Langmuir*, 1996, **12**, 3626-3629.
93. S. P. Pujari, L. Scheres, A. T. M. Marcelis, H. Zuilhof, *Angew. Chem.*, 2014, **126**, 6438-6474.
94. P. H. Mutin, G. Guerrero, A. Vioux, *J. Mater. Chem.*, 2005, **15**, 3761-3768.
95. F. Brodard-Severac, G. Guerrero, J. Maquet, P. Florian, C. Gervais, P. H. Mutin, *Chem. Mater.*, 2008, **20**, 5191-5196.

96. V. Lafond, C. Gervais, J. Maquet, D. Prochnow, F. Babonneau, P. H. Mutin, *Chem. Mater.*, 2003, **15**, 4098-4103.
97. S. Pawsey, M. McCormick, S. De Paul, R. Graf, Y. S. Lee, L. Reven, H. W. Spiess, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 4174-4184.
98. V. Lafond, C. Gervais, J. Maquet, D. Prochnow, F. Babonneau, P. H. Mutin, *Chem. Mater.*, 2003, **15**, 4098-4103.
99. A. Michaelis, R. Kaehne, *Ber. Dtsch. chem. Ges.*, 1898, **31**, 1048-1055.
100. B. A. Arbuzov, *Pure Appl. Chem.*, 1964, **9**, 307-335.
101. A. N. Pudovik, I. V. Konovalova, *Synthesis*, 1979, 81-96.
102. D. Semenzin, G. Etemad-Moghadam, D. Albouy, O. Diallo, M. Koenig, *J. Org. Chem.*, 1997, **62**, 2414-2422.
103. D. Francova, G. Kickelbick, *Monatsh. Chem.*, 2009, **140**, 413-422.
104. O. Senhaji, J. J. Robin, M. Achchoubi, B. Boutevin, *Macromol. Chem. Phys.*, 2004, **205**, 1039-1050.
105. K. D. Troev, *Chemistry and Application of H-Phosphonates*, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 2006.
106. C. E. McKenna, M. T. Higa, N. H. Cheung, M.-C. McKenna, *Tetrahedron Lett.*, 1977, **18**, 155-158.
107. A. Convertino, G. Leo, M. Tamborra, C. Sciancalepore, M. Striccoli, M. L. Curri, A. Agostiano, *Sens. Actuators, B*, 2007, **126**, 138-143.
108. M. M. Demir, P. Castignolles, U. Akbey, G. Wegner, *Macromolecules*, 2007, **40**, 4190-4198.
109. R. Hofer, M. Textor, N. D. Spencer, *Langmuir*, 2001, **17**, 4014-4020.
110. E. Cao, E. Prouzet, V. Heroguez, *New J. Chem.*, 2014, **38**, 6081-6087.
111. S. Pawsey, M. McCormick, P. S. De, R. Graf, Y. S. Lee, L. Reven, H. W. Spiess, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 4174-4184.
112. P. Kar, A. Pandey, J. J. Greer, K. Shankar, *Lab Chip*, 2012, **12**, 821-828.
113. N. Adden, L. J. Gamble, D. G. Castner, A. Hoffmann, G. Gross, H. Menzel, *Langmuir*, 2006, **22**, 8197-8204.
114. S. Onclin, B. J. Ravoo, D. N. Reinhoudt, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2005, **44**, 6282-6304.
115. J. D. Le Grange, J. L. Markham, C. R. Kurkjian, *Langmuir*, 1993, **9**, 1749-1753.
116. M. E. McGovern, K. M. R. Kallury, M. Thompson, *Langmuir*, 1994, **10**, 3607-3614.
117. S. Altmann, J. Pfeiffer, *Monatsh. Chem.*, 2003, **134**, 1081-1092.

118. N. Aissaoui, L. Bergaoui, J. Landoulsi, J.-F. Lambert, S. Boujday, *Langmuir*, 2012, **28**, 656-665.
119. L. H. Sommer, E. W. Pietrusza, F. C. Whitmore, *J. Am. Chem. Soc.*, 1947, **69**, 188.
120. B. Marciniec, *Silicon Chem.*, 2002, **1**, 155-175.
121. A. J. Chalk, J. F. Harrod, *J. Am. Chem. Soc.*, 1965, **87**, 16-21.
122. M. A. Schroeder, M. S. Wrighton, *J. Organomet. Chem.*, 1977, **128**, 345-358.
123. G. J. Lee, H. A. Son, J. W. Cho, S. K. Choi, H. T. Kim, J. W. Kim, *J. Colloid Interface Sci.*, 2014, **413**, 100-105.
124. I. Schick, S. Lorenz, D. Gehrig, A.-M. Schilmann, H. Bauer, M. Panthoefler, K. Fischer, D. Strand, F. Laquai, W. Tremel, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 2473-2483.
125. H. Li, Z. Zhang, X. Ma, M. Hu, X. Wang, P. Fan, *Surf. Coat. Technol.*, 2007, **201**, 5269-5272.
126. T. Engel, G. Kickelbick, *Polym. Int.*, 2014, **63**, 915-923.
127. T. Engel, G. Kickelbick, *Chem. Mater.*, 2013, **25**, 149-157.
128. X. Zhang, C. Gao, M. Liu, Y. Huang, X. Yu, E. Ding, *Appl. Surf. Sci.*, 2013, **264**, 636-643.
129. S. Yoshikawa, N. Tsubokawa, *Polym. J.*, 1996, **28**, 317-322.
130. J.-S. Wang, K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 5614-5615.
131. M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, T. Higashimura, *Macromolecules*, 1995, **28**, 1721-1723.
132. K. Matyjaszewski, J. Xia, *Chem. Rev.*, 2001, **101**, 2921-2990.
133. T. E. Patten, K. Matyjaszewski, *Adv. Mater.*, 1998, **10**, 901-915.
134. K. Ohno, T. Morinaga, K. Koh, Y. Tsujii, T. Fukuda, *Macromolecules*, 2005, **38**, 2137-2142.
135. J. T. Park, W. S. Chi, H. Jeon, J. H. Kim, *Nanoscale*, 2014, **6**, 2718-2729.
136. A. Perro, S. Reculosa, S. Ravaine, E. Bourgeat-Lami, E. Duguet, *J. Mater. Chem.*, 2005, **15**, 3745-3760.
137. P.-G. d. Gennes, *Rev. Mod. Phys.*, 1992, **64**, 645-648.
138. T. Nisisako, T. Torii, T. Takahashi, Y. Takizawa, *Adv. Mater.*, 2006, **18**, 1152-1156.
139. C.-C. Lin, C.-W. Liao, Y.-C. Chao, C. Kuo, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2010, **2**, 3185-3191.
140. Z. W. Seh, S. Liu, S.-Y. Zhang, M. S. Bharathi, H. Ramanarayan, M. Low, K. W. Shah, Y.-W. Zhang, M.-Y. Han, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2011, **50**, 10140-10143.

141. G. A. Sotiriou, A. M. Hirt, P.-Y. Lozach, A. Teleki, F. Krumeich, S. E. Pratsinis, *Chem. Mater.*, 2011, **23**, 1985-1992.
142. H. Yu, M. Chen, P. M. Rice, S. X. Wang, R. L. White, S. Sun, *Nano Lett.*, 2005, **5**, 379-382.
143. L. Baraban, D. Makarov, R. Streubel, I. Monch, D. Grimm, S. Sanchez, O. G. Schmidt, *ACS Nano*, 2012, **6**, 3383-3389.
144. L. Petit, E. Sellier, E. Duguet, S. Ravaine, C. Mingotaud, *J. Mater. Chem.*, 2000, **10**, 253-254.
145. A. Walther, A. H. E. Muller, *Soft Matter*, 2008, **4**, 663-668.
146. R. Erhardt, M. Zhang, A. Böker, H. Zettl, C. Abetz, P. Frederik, G. Krausch, V. Abetz, A. H. E. Müller, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 3260-3267.
147. W. Lu, M. Chen, L. Wu, *J. Colloid Interface Sci.*, 2008, **328**, 98-102.
148. S. Reculosa, C. Poncet-Legrand, A. Perro, E. Duguet, E. Bourgeat-Lami, C. Mingotaud, S. Ravaine, *Chem. Mater.*, 2005, **17**, 3338-3344.
149. J. Zhang, M. Wu, Q. Wu, J. Yang, N. Liu, Z. Jin, *Chem. Lett.*, 2010, **39**, 206-207.
150. J. Ge, Y. Hu, T. Zhang, Y. Yin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 8974-8975.
151. M. Feyen, C. Weidenthaler, F. Schueth, A.-H. Lu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 6791-6799.
152. S.-H. Hu, X. Gao, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 7234-7237.
153. C. Kaewsaneha, P. Tangboriboonrat, D. Polpanich, M. Eissa, A. Elaissari, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2013, **51**, 4779-4785.
154. H. Yabu, M. Kanahara, M. Shimomura, T. Arita, K. Harano, E. Nakamura, T. Higuchi, H. Jinnai, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013, **5**, 3262-3266.
155. K. Larson-Smith, D. C. Pozzo, *Langmuir*, 2012, **28**, 11725-11732.
156. A. Synytska, R. Khanum, L. Ionov, C. Cherif, C. Bellmann, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2011, **3**, 1216-1220.
157. A. Bachinger, S. Ivanovici, G. Kickelbick, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2011, **11**, 8599-8608.
158. D. M. Andala, S. H. R. Shin, H.-Y. Lee, K. J. M. Bishop, *ACS Nano*, 2012, **6**, 1044-1050.
159. S. Jiang, S. Granick, *Langmuir*, 2008, **24**, 2438-2445.
160. L. Hong, S. Jiang, S. Granick, *Langmuir*, 2006, **22**, 9495-9499.
161. M. Yoshida, K.-H. Roh, S. Mandal, S. Bhaskar, D. Lim, H. Nandivada, X. Deng, J. Lahann, *Adv. Mater.*, 2009, **21**, 4920-4925.

162. A. Perro, F. Meunier, V. Schmitt, S. Ravaine, *Colloids Surf., A*, 2009, **332**, 57-62.
163. S. Berger, A. Synytska, L. Ionov, K.-J. Eichhorn, M. Stamm, *Macromolecules*, 2008, **41**, 9669-9676.
164. J. Shan, J. Chen, M. Nuopponen, T. Viitala, H. Jiang, J. Peltonen, E. Kauppinen, H. Tenhu, *Langmuir*, 2005, **22**, 794-801.
165. T. Zhou, B. Wang, B. Dong, C. Y. Li, *Macromolecules*, 2012, **45**, 8780-8789.
166. M. Himmelhaus, H. Takei, *Sens. Actuators, B*, 2000, **63**, 24-30.
167. C. Kaewsaneha, P. Tangboriboonrat, D. Polpanich, M. Eissa, A. Elaissari, *J. Colloid Interface Sci.*, 2013, **409**, 66-71.
168. T.-C. Lee, M. Alarcon-Correa, C. Miksch, K. Hahn, J. G. Gibbs, P. Fischer, *Nano Lett.*, 2014, **14**, 2407-2412.
169. J. R. Howse, R. A. L. Jones, A. J. Ryan, T. Gough, R. Vafabakhsh, R. Golestanian, *Phys. Rev. Lett.*, 2007, **99**, 048102/048101-048102/048104.
170. R. Golestanian, T. B. Liverpool, A. Ajdari, *Phys. Rev. Lett.*, 2005, **94**, 220801/220801-220801/220804.
171. L. Hong, A. Cacciuto, E. Luijten, S. Granick, *Nano Lett.*, 2006, **6**, 2510-2514.
172. A. Bachinger, G. Kickelbick, *Monatsh. Chem.*, 2010, **141**, 685-690.
173. B. P. Binks, P. D. I. Fletcher, *Langmuir*, 2001, **17**, 4708-4710.
174. H. Gu, R. Zheng, X. Zhang, B. Xu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 5664-5665.
175. M. Lattuada, T. A. Hatton, *Nano Today*, 2011, **6**, 286-308.
176. H. Gu, Z. Yang, J. Gao, C. K. Chang, B. Xu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **127**, 34-35.
177. R. Erhardt, A. Boeker, H. Zettl, H. Kaya, W. Pyckhout-Hintzen, G. Krausch, V. Abetz, A. H. E. Mueller, *Macromolecules*, 2001, **34**, 1069-1075.
178. Y. Liu, V. Abetz, A. H. E. Mueller, *Macromolecules*, 2003, **36**, 7894-7898.
179. A. Walther, X. Andre, M. Drechsler, V. Abetz, A. H. E. Mueller, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 6187-6198.
180. I. K. Voets, A. de Keizer, P. de Waard, P. M. Frederik, P. H. H. Bomans, H. Schmalz, A. Walther, S. M. King, F. A. M. Leermakers, M. A. Cohen Stuart, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2006, **45**, 6673-6676.
181. T. Nisisako, T. Torii, *Adv. Mater.*, 2007, **19**, 1489-1493.
182. R. F. Shepherd, J. C. Conrad, S. K. Rhodes, D. R. Link, M. Marquez, D. A. Weitz, J. A. Lewis, *Langmuir*, 2006, **22**, 8618-8622.
183. Z. Nie, W. Li, M. Seo, S. Xu, E. Kumacheva, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 9408-9412.

184. K.-H. Roh, D. C. Martin, J. Lahann, *Nat. Mater.*, 2005, **4**, 759-763.
185. C. Casagrande, P. Fabre, E. Raphael, M. Veyssie, *Europhys. Lett.*, 1989, **9**, 251-255.
186. Z. Bao, L. Chen, M. Weldon, E. Chandross, O. Cherniavskaya, Y. Dai, J. B. H. Tok, *Chem. Mater.*, 2002, **14**, 24-26.
187. H. Takei, N. Shimizu, *Langmuir*, 1997, **13**, 1865-1868.
188. L. Petit, J.-P. Manaud, C. Mingotaud, S. Ravaine, E. Duguet, *Mater. Lett.*, 2001, **51**, 478-484.
189. O. Cayre, V. N. Paunov, O. D. Velev, *Chem. Commun.*, 2003, 2296-2297.
190. H. Y. Koo, D. K. Yi, S. J. Yoo, D.-Y. Kim, *Adv. Mater.*, 2004, **16**, 274-277.
191. K. Fujimoto, K. Nakahama, M. Shidara, H. Kawaguchi, *Langmuir*, 1999, **15**, 4630-4635.
192. C. Y. Jung, J. S. Kim, H. S. Kim, J. M. Ha, S. T. Kim, H. J. Lim, S. M. Koo, *J. Colloid Interface Sci.*, 2012, **367**, 257-263.
193. S. U. Pickering, *J. Chem. Soc., Trans.*, 1907, **91**, 2001-2021.
194. R. Aveyard, B. P. Binks, J. H. Clint, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2003, **100–102**, 503-546.
195. B. P. Binks, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 2002, **7**, 21-41.
196. A. Boeker, J. He, T. Emrick, T. P. Russell, *Soft Matter*, 2007, **3**, 1231-1248.
197. R. Aveyard, J. H. Clint, T. S. Horozov, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2003, **5**, 2398-2409.
198. M. J. Rosen, J. T. Kunjappu, *Surfactants and Interfacial Phenomena*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2012.
199. K. Kita-Tokarczyk, J. Grumelard, T. Haefele, W. Meier, *Polymer*, 2005, **46**, 3540-3563.
200. *Pure Appl. Chem.*, 1972, **31**, 577-638.
201. K. Nesmerak, I. Nemcova, *Anal. Lett.*, 2006, **39**, 1023-1040.
202. D. L.-D. a. M. M. Velázquez, *The Chemical Educator*, 2007, **12**.
203. R. J. Williams, J. N. Phillips, K. J. Mysels, *Trans. Faraday Soc.*, 1955, **51**, 728-737.
204. M. Pérez-Rodríguez, G. Prieto, C. Rega, L. M. Varela, F. Sarmiento, V. Mosquera, *Langmuir*, 1998, **14**, 4422-4426.
205. B. P. Binks, S. O. Lumsdon, *Langmuir*, 2000, **16**, 8622-8631.
206. N. P. Ashby, B. P. Binks, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2000, **2**, 5640-5646.
207. Q. Lan, C. Liu, F. Yang, S. Liu, J. Xu, D. Sun, *J. Colloid Interface Sci.*, 2007, **310**, 260-269.
208. L. L. Dai, R. Sharma, C.-y. Wu, *Langmuir*, 2005, **21**, 2641-2643.

209. B. P. Binks, P. D. I. Fletcher, B. L. Holt, J. Parker, P. Beaussoubre, K. Wong, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 11967-11974.
210. E. H. Lucassen-Reynders, M. V. D. Tempel, *J. Phys. Chem.*, 1963, **67**, 731-734.
211. S. Stiller, H. Gers-Barlag, M. Lergenmueller, F. Pflücker, J. Schulz, K. P. Wittern, R. Daniels, *Colloids Surf., A*, 2004, **232**, 261-267.
212. T. R. Briggs, *J. Ind. Eng. Chem.*, 1921, **13**, 1008-1010.
213. P. Finkle, H. D. Draper, J. H. Hildebrand, *J. Am. Chem. Soc.*, 1923, **45**, 2780-2788.
214. J. H. Schulman, J. Leja, *Trans. Faraday Soc.*, 1954, **50**, 598-605.
215. R. Aveyard, *Soft Matter*, 2012, **8**, 5233-5240.
216. Y. Nonomura, S. Komura, K. Tsujii, *Langmuir*, 2004, **20**, 11821-11823.
217. W. Choi, A. Termin, M. R. Hoffmann, *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**, 13669-13679.
218. L. Miao, P. Jin, K. Kaneko, A. Terai, N. Nabatova-Gabain, S. Tanemura, *Appl. Surf. Sci.*, 2003, **212-213**, 255-263.
219. J. Schmidt, W. Vogelsberger, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 3955-3963.
220. H. Izawa, S. Kikkawa, M. Koizumi, *J. Phys. Chem.*, 1982, **86**, 5023-5026.
221. S. Ivanovici, *Synthetic Methods to Control the Structure of Titania - Polymer Hybrid Materials and Manocomposites*, Technische Universität Wien, 2008.
222. I. Onal, S. Soyer, S. Senkan, *Surf. Sci.*, 2006, **600**, 2457-2469.
223. H. S. Jung, J.-K. Lee, S. Lee, K. S. Hong, H. Shin, *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**, 8476-8480.
224. A. L. Goodman, E. T. Bernard, V. H. Grassian, *J. Phys. Chem. A*, 2001, **105**, 6443-6457.
225. C. Morterra, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 1988, **84**, 1617-1637.
226. M. Primet, P. Pichat, M. V. Mathieu, *J. Phys. Chem.*, 1971, **75**, 1216-1220.
227. P. M. Kumar, S. Badrinarayanan, M. Sastry, *Thin Solid Films*, 2000, **358**, 122-130.
228. K. Sadhana, K. Praveena, P. Raju, S. R. Murthy, *Appl. Nanosci.*, 2012, **2**, 203-210.
229. D. A. H. Hanaor, C. C. Sorrell, *J. Mater. Sci.*, 2011, **46**, 855-874.
230. H. S. Reynolds, S. Bhargava, F. Antolasic, presented in part at the Engineering Our Future: Are We up to the Challenge?, Burswood Entertainment Complex, Perth, Australia, 2010.
231. M. Johnsson, P. Pettersson, M. Nygren, *Thermochim. Acta*, 1997, **298**, 47-54.
232. Y. F. You, C. H. Xu, S. S. Xu, S. Cao, J. P. Wang, Y. B. Huang, S. Q. Shi, *Ceram. Int.*, 2014, **40**, 8659-8666.
233. H. Zhang, J. F. Banfield, *Chem. Mater.*, 2002, **14**, 4145-4154.

234. C. Suresh, V. Biju, P. Mukundan, K. G. K. Warriar, *Polyhedron*, 1998, **17**, 3131-3135.
235. M. Fernández-García, X. Wang, C. Belver, J. C. Hanson, J. A. Rodriguez, *J. Phys. Chem., C*, 2006, **111**, 674-682.
236. K. Sabyrov, N. D. Burrows, R. L. Penn, *Chem. Mater.*, 2013, **25**, 1408-1415.
237. M. Kosmulski, *J. Colloid Interface Sci.*, 2002, **253**, 77-87.
238. M. Kosmulski, *J. Colloid Interface Sci.*, 2004, **275**, 214-224.
239. M. Kosmulski, *J. Colloid Interface Sci.*, 2006, **298**, 730-741.
240. G. Sposito, *Environ. Sci. Technol.*, 1998, **32**, 2815-2819.
241. M. Kosmulski, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2009, **152**, 14-25.
242. M. R. Mohammadi, D. J. Fray, A. Mohammadi, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2008, **112**, 392-402.
243. H. M. Zareie, C. Boyer, V. Bulmus, E. Nateghi, T. P. Davis, *ACS Nano*, 2008, **2**, 757-765.
244. T. Kotsokechagia, N. M. Zaki, K. Syres, P. d. Leonardis, A. Thomas, F. Cellési, N. Tirelli, *Langmuir*, 2012, **28**, 11490-11501.
245. K. Vasilev, Z. Poh, K. Kant, J. Chan, A. Michelmore, D. Losic, *Biomaterials*, 2010, **31**, 532-540.
246. T. Niidome, M. Yamagata, Y. Okamoto, Y. Akiyama, H. Takahashi, T. Kawano, Y. Katayama, Y. Niidome, *J. Controlled Release*, 2006, **114**, 343-347.
247. R. Tedja, A. H. Soeriyadi, M. R. Whittaker, M. Lim, C. Marquis, C. Boyer, T. P. Davis, R. Amal, *Polym. Chem.*, 2012, **3**, 2743-2751.
248. C. Feldgitscher, H. Peterlik, M. Puchberger, G. Kickelbick, *Chem. Mater.*, 2009, **21**, 695-705.
249. D. Francová, G. Kickelbick, *Macromol. Chem. Phys.*, 2009, **210**, 2037-2045.
250. Y.-T. Peng, K.-F. Lo, Y.-J. Juang, *Langmuir*, 2010, **26**, 5167-5171.
251. A. Arbe, M. Monkenbusch, J. Stellbrink, D. Richter, B. Farago, K. Almdal, R. Faust, *Macromolecules*, 2001, **34**, 1281-1290.
252. K. Rozga-Wijas, J. Chojnowski, W. Fortuniak, M. Scibiorek, Z. Michalska, L. Rogalski, *J. Mater. Chem.*, 2003, **13**, 2301-2310.
253. J. K. Paulasaari, W. P. Weber, *Macromolecules*, 1999, **32**, 6574-6577.
254. E. M. Kavelius, Synthese von oberflächenfunktionalisierten Titandioxid Janus Nanopartikeln durch Pfropfpolymerisation (Diplomarbeit), Universität des Saarlandes, 2011.

255. C. Huang, T. Tassone, K. Woodberry, D. Sunday, D. L. Green, *Langmuir*, 2009, **25**, 13351-13360.
256. B. R. A. Neves, M. E. Salmon, P. E. Russell, E. B. Troughton, Jr., *Langmuir*, 2001, **17**, 8193-8198.
257. R. Helmy, A. Y. Fadeev, *Langmuir*, 2002, **18**, 8924-8928.
258. M. W. Ducey, Jr., C. J. Orendorff, J. E. Pemberton, L. C. Sander, *Anal. Chem.*, 2002, **74**, 5585-5592.
259. L. D. Freedman, G. O. Doak, *Chem. Rev.*, 1957, **57**, 479-523.
260. F. Brodard-Severac, G. Guerrero, J. Maquet, P. Florian, C. Gervais, P. H. Mutin, *Chem. Mater.*, 2008, **20**, 5191-5196.
261. J. Randon, P. Blanc, R. Paterson, *J. Membr. Sci.*, 1995, **98**, 119-129.
262. G. Alberti, M. Casciola, U. Costantino, R. Vivani, *Adv. Mater.*, 1996, **8**, 291-303.
263. B. Feichtenschlager, S. Pabisch, H. Peterlik, G. Kickelbick, *Langmuir*, 2011, **28**, 741-750.
264. R. L. Jones, N. C. Pearsall, J. D. Batteas, *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 4507-4514.
265. L. D. White, C. P. Tripp, *J. Colloid Interface Sci.*, 2000, **232**, 400-407.
266. W. E. Kline, H. S. Fogler, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 1981, **20**, 155-161.
267. J. Buehler, F. P. Steiner, H. Baltes, *J. Micromech. Microeng.*, 1997, **7**, R1-R13.
268. J. Sagiv, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, **102**, 92-98.
269. A. Synytska, M. S. A. Kirillova, L. Isa, *ChemPlusChem*, 2014, **79**, 656-661.
270. D. E. Discher, A. Eisenberg, *Science*, 2002, **297**, 967-973.
271. R. Pons, *Amphiphilic Block Copolymers: Self-Assembly and Applications*, Elsevier Science B.V., Amsterdam, The Netherlands, 2000.
272. V. M. Balsaraf, A. V. Pawar, P. A. Mane, *Applied Chemistry*, I.K. International Publishing House Pvt. Limited, 2010.
273. K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, 2012, **45**, 4015-4039.
274. N. Saleh, T. Sarbu, K. Sirk, G. V. Lowry, K. Matyjaszewski, R. D. Tilton, *Langmuir*, 2005, **21**, 9873-9878.
275. H. Huang, L. He, *RSC Adv.*, 2014, **4**, 13108-13118.
276. J. Zhang, L. Jiang, K. Pan, Z. Yi, Y. Dan, *Polym. Int.*, 2014, **63**, 413-419.
277. M. Lessel, O. Baechen, M. Klos, H. Haehl, R. Fetzer, R. Seemann, K. Jacobs, *Condens. Matter*, 2012, 1-9.
278. D. Janssen, R. De Palma, S. Verlaak, P. Heremans, W. Dehaen, *Thin Solid Films*, 2006, **515**, 1433-1438.

279. A. Papra, N. Gadegaard, N. B. Larsen, *Langmuir*, 2001, **17**, 1457-1460.
280. L. D. Unsworth, Z. Tun, H. Sheardown, J. L. Brash, *J. Colloid Interface Sci.*, 2005, **281**, 112-121.
281. S. Pradhan, L.-P. Xu, S. Chen, *Adv. Funct. Mater.*, 2007, **17**, 2385-2392.
282. D. Li, C. Li, G. Wan, W. Hou, *Colloids Surf., A*, 2010, **372**, 1-8.
283. G. Kickelbick, J. Bauer, N. Huesing, M. Andersson, K. Holmberg, *Langmuir*, 2003, **19**, 10073-10076.
284. L. Chen, H. Shen, A. Eisenberg, *J. Phys. Chem., B*, 1999, **103**, 9488-9497.
285. T. Uneyama, *J. Chem. Phys.*, 2007, **126**, -.
286. W. Ding, Y. Li, H. Xia, D. Wang, X. Tao, *ACS Nano*, 2014, **8**, 11206-11213.
287. A. Shioi, T. A. Hatton, *Langmuir*, 2002, **18**, 7341-7348.
288. B. Zhang, W. Zhao, D. Wang, *Chem. Sci.*, 2012, **3**, 2252-2256.
289. H. Shen, A. Eisenberg, *Macromolecules*, 2000, **33**, 2561-2572.
290. B. J. Krister Holmberg, Bengt Kronberg, Björn Lindman, *Surfactants and polymers in aqueous solution*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 2003.
291. C. Booth, D. Attwood, *Macromol. Rapid Commun.*, 2000, **21**, 501-527.
292. E. M. Varka, C. Ampatzidis, M. Kostoglou, T. Karapantsios, V. Dutschk, *Colloids Surf., A*, 2010, **365**, 181-188.
293. D. L. Cheung, S. A. F. Bon, *Soft Matter*, 2009, **5**, 3969-3976.
294. M. Saquib, M. Muneer, *Dyes Pigm.*, 2003, **56**, 37-49.
295. S.-X. Li, F.-Y. Zheng, W.-L. Cai, A.-Q. Han, Y.-K. Xie, *J. Hazard. Mater.*, 2006, **135**, 431-436.
296. X. Zhang, M. Jin, Z. Liu, D. A. Tryk, S. Nishimoto, T. Murakami, A. Fujishima, *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 14521-14529.
297. S. Mathur, B. M. Moudgil, *J. Colloid Interface Sci.*, 1997, **196**, 92-98.
298. M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, Editors, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Thieme, 1991.
299. S. Eugen, *Karl-Fischer-Titration: Methoden zur Wasserbestimmung*, Springer-Verlag, 1984.
300. G. Zheng, X. Cui, W. Zhang, Z. Tong, F. Li, *Particuology*, 2012, **10**, 42-45.
301. Q. Ma, H. He, Y. Liu, *J. Environ. Sci.*, 2010, **22**, 555-560.
302. H. M. L. Thijs, C. R. Becer, C. Guerrero-Sanchez, D. Fournier, R. Hoogenboom, U. S. Schubert, *J. Mater. Chem.*, 2007, **17**, 4864-4871.

303. J. M. Kesselman, O. Weres, N. S. Lewis, M. R. Hoffmann, *J. Phys. Chem. B*, 1997, **101**, 2637-2643.
304. J. Jiang, Y. Zhu, Z. Cui, B. P. Binks, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2013, **52**, 12373-12376.
305. T. Saji, K. Hoshino, S. Aoyagui, *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, **107**, 6865-6868.
306. M. Schmittel, M. Lal, K. Graf, G. Jeschke, I. Suske, J. Salbeck, *Chem. Commun.*, 2005, 5650-5652.
307. R. W. Cheary, A. Coelho, *J. Appl. Crystallogr.*, 1992, **25**, 109-121.
308. D. L. Williams, A. T. Kuhn, M. A. Amann, M. B. Hausinger, M. M. Konarik, E. I. Nesselrode, *Galvanotechnik*, 2010, 2502-2512.