

Isotrope und anisotrope  
Oberflächenmodifizierungen von  
oxidischen Nanopartikeln mit ionischen  
Funktionalitäten

**Dissertation**

zur Erlangung des Grades des

Doktors der Naturwissenschaften

der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät III

Chemie, Pharmazie, Bio- und Werkstoffwissenschaften

der Universität des Saarlandes

vorgelegt von

Dipl.-Chem.

Charlotte Heinrich

Saarbrücken 2016

Tag des Kolloquiums: 1. Dezember 2016

Dekan: Prof. Dr. Guido Kickelbick

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

Vorsitz: Prof. Dr. David Scheschkewitz

Akad. Mitarbeiter: Dr. Bernd Morgenstern

Die experimentellen Untersuchungen zu dieser Arbeit wurden in der Zeit von Mai 2012 bis Februar 2016 im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. Guido Kickelbick am Institut für Anorganische Festkörperchemie der Universität des Saarlandes durchgeführt.

*„Eigentlich sollte man meinen, dass sich Magier und Wissenschaftler stark voneinander unterscheiden. Hier haben wir einige Leute, die sich sonderbar kleiden, ganz offensichtlich in ihrer eigenen Welt leben, eine besondere Sprache sprechen und häufig Bemerkungen von sich geben, die in krassem Gegensatz zum gesunden Menschenverstand stehen. Dort sehen wir Menschen, die sich seltsam kleiden, eine besondere Sprache sprechen, ganz offensichtlich in einer eigenen Welt leben und... äh...“*

*aus „Die Gelehrten der Scheibenwelt“ von Terry Pratchett (1948-2015)*

# Danksagung

An dieser Stelle bedanke ich mich bei all jenen, die mir in diesen nicht immer so ganz einfachen Zeiten (was den wissenschaftlichen Teil angeht) zur Seite gestanden haben, die aber auch mit mir die unzähligen heiteren Momente (denn die gab es zweifelslos auch) geteilt haben.

Herrn Prof. Guido Kickelbick möchte ich für die Möglichkeit danken, in seiner Arbeitsgruppe diese Arbeit anzufertigen. Er hat mir ein spannendes, vielseitiges Thema überlassen, war immer hilfs- und diskussionsbereit und ließ mir die größtmögliche Freiheit, was die Gestaltung und Planung meiner Forschung anging.

Herrn Prof. Gerhard Wenz danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Für die Durchführung diverser Messungen und Hilfe an unterschiedlichen Geräten danke ich Susanne Harling (CHN-Analysen), Kai Abersfelder (Zeta-Potential- und BET-Messungen), Michael Zimmer (Flüssig-/Festkörper-NMR), Jörg Schmauch (TEM), Matthias Gasthauer ( $^3\text{P}$ -NMR in der Anfangszeit), Carsten Präsang (AFM) und Hendrik Hähl (Ellipsometrie). Stefan Blank, Hermann Recktenwald und Sylvia Beetz bin ich für Hilfe und Basteleien bei technischen Problemen dankbar.

Traudel Allgayer und Christel Hassler gilt ein spezieller Dank für die unentbehrliche Hilfe im Praktikum und dafür, dass sie immer ein offenes Ohr für mich hatten. Danke auch an Susanne Limbach, die sich nicht nur um die organisatorischen Dinge gekümmert hat.

Dem gesamten Arbeitskreis Kickelbick danke ich für die gute Arbeitsatmosphäre. Für die fachlichen und weniger fachlichen Gespräche im Labor und im Büro. Für Essen gehen, Beachvolleyball, Exit Games, Krimidinner, Bowling, Lasertaggen und vieles mehr. Mein ganz besonderer Dank geht an Nina Zahn (jetzt Müller), Christina Hein und Patrick Wenderoth, dafür, dass sie nicht nur Kollegen waren, sondern auch Freunde geworden sind. Danke auch an Eric Kavelius, nicht nur für den ATRP-Initiator, sondern auch für die vielen guten Gespräche und das gemeinsame Aufregen.

Zum Schluss noch ein ganz herzliches Dankeschön an meine Familie. Sie haben immer an mich geglaubt, mir den Rücken freigehalten und mich unterstützt. Ohne sie wäre das alles gar nicht möglich gewesen. Ihr seid die Besten!

# Kurzzusammenfassung

Zur Modifizierung der Oberflächen von Metalloxidnanopartikeln mit ionischen Funktionalitäten wurden zwei Methoden entwickelt:

1. Molekulare Funktionalisierung mit organischen Phosphonsäuren mit Ammonium- oder Sulfonatendgruppen als Kupplungsreagenzien. Die entsprechenden Phosphonsäuren wurden synthetisiert.
2. Makromolekulare Funktionalisierung durch *grafting-from*-Polymerisation auf mit einem ATRP-Initiator modifizierten Partikeln. Polymerisation von geladenen Monomeren (METAC bzw. SPMA) führte zu sehr geringen Kettenlängen. Bessere Ergebnisse zeigten Polymerisationen von ungeladenen Monomeren (DEAEMA bzw. GMA), deren funktionelle Gruppen danach zu Ladungsträgern umgesetzt wurden.

Eine Einstellung der Ladungsdichte über Comodifizierung bzw. -polymerisation mit ungeladenen Kupplungsreagenzien bzw. Monomeren gelang auf beiden Routen.

Dipolare Janus-Partikel wurden auf molekularem Weg durch Synthese in Pickering-Emulsion erhalten. Auf makromolekularem Weg konnten in einer siebenstufigen Synthese dipolare Janus-Partikel erhalten werden.

Es wurden zwei Möglichkeiten von Selbstanordnungsphänomenen durch elektrostatische Wechselwirkungen zwischen isotrop molekular funktionalisierten, geladenen Partikel untersucht: 1. Die Anhaftung von kleinen, positiv modifizierten  $\text{ZrO}_2$ -Partikeln an großen, negativ funktionalisierten  $\text{SiO}_2$ -Partikeln; 2. Schichten von entgegengesetzt geladenen  $\text{TiO}_2$ - und  $\text{ZrO}_2$ -Partikeln in einem *Layer-by-Layer*-Verfahren auf flachen Substraten.

# Abstract

Two methods to modify metal oxide nanoparticles with ionic functionalities were developed:

1. Molecular functionalization with organophosphorous coupling agents bearing ammonium or sulfonate terminal groups. All phosphonic acids were synthesized during this work.
2. Macromolecular functionalization by grafting-from polymerisation on particles modified with an ATRP initiator. Polymerisation of charged monomers (METAC or SPMA) only yielded low chain lengths. Better results were achieved by polymerisation of uncharged monomers (DEAEMA or GMA), whose functional groups were transformed to charge carriers later on.

For both ways, charge density was shown to be adjustable by comodification or copolymerization with an uncharged coupling agent or monomer.

Dipolar Janus particles were synthesized by molecular functionalization in Pickering emulsion. Following the macromolecular route, dipolar Janus particles were prepared in a synthesis of seven steps.

Two possibilities of self-assembling phenomena caused by electrostatic interactions between isotropically molecularly functionalized, charged particles were investigated: 1. Attachment of small, positively modified  $ZrO_2$  particles to bigger, negatively charged  $SiO_2$  particles; 2. Layers of oppositely charged  $TiO_2$  and  $ZrO_2$  particles on plane glass or Si substrates in a layer-by-layer process.

## Symbole und Abkürzungen

(SI)-ATRP	(Oberflächeninitiierte) Atomtransferredikalpolymerisation (engl. <i>Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerisation</i> )
°C	Grad Celsius
A <sup>+</sup> C <sub>6</sub> PA	<i>N,N,N</i> -Trimethyl-6-phosphonohexan-1-ammoniumbromid
ACN	Acetonitril
ARGET	<i>Activators Regenerated by Electron Transfer</i>
bpy	2,2'-Bipyridin
BrC <sub>6</sub> PA	6-Bromhexylphosphonsäure
BrPA	11-(2-Brompropanyloxy)-undecylphosphonsäure
CHN	Elementaranalyse
δ	Chemische Verschiebung (NMR)
δ	Deformationsschwingung (IR)
d	Schichtdicke
DCM	Dichlormethan
DEAEMA	2-Diethylaminoethylmethacrylat
DLS	Dynamische Lichtstreuung
DMAEMA	2-Dimethylaminoethylmethacrylat
DMF	Dimethylformamid
DP	Polymerisationsgrad
DPA	Dodecylphosphonsäure
EtBr	Ethylbromid
EtOH	Ethanol
FTIR	Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie

GMA	Glycidylmethacrylat
h	Stunde
HMTETA	1,1,4,7,10,10-Hexamethyltriethylentriamin
HSO <sub>3</sub> C <sub>6</sub> PA	6-Phosphonohexylsulfonsäure
IBMK	Isobutylmethylketon
IEP	Isoelektrischer Punkt
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
K	Geschwindigkeitskonstante
konz.	konzentriert
KZ	Koordinationszahl
LbL	<i>Layer-by-Layer</i>
MAS	<i>Magic Angle Spinning</i>
Me <sub>2</sub> OEtSiH	Dimethylethoxysilan
Me <sub>3</sub> SiBr	Bromtrimethylsilan
MeI	Methyliodid
MeOH	Methanol
MePA	Methylphosphonsäure
METAC	2-(Methacryloyloxy)ethyltrimethylammoniumchlorid
min	Minute(n)
MMA	Methylmethacrylat
v	Streckschwingung (IR)
n	Brechungsindex
nm	Nanometer
NMe <sub>3</sub>	Trimethylamin

NMR	Kernresonanzspektroskopie (engl. <i>Nuclear Magnetic Resonance</i> )
P(OEt) <sub>3</sub>	Triethylphosphit
PEI	Polyethylenimin
pH <sub>pzc</sub>	<i>Point of Zero Charge</i>
PMDETA	1,1,4,7,7-Pentamethyldiethylentriamin
ppm	<i>Parts per Million</i>
PSS	Natrium-Polystyrolsulfonat
R	Organischer Rest
R <sub>h</sub>	Hydrodynamischer Radius
rpm	Umdrehungen pro Minute (engl. <i>rounds per minute</i> )
RT	Raumtemperatur
σ	Belegungsdichte
HSC <sub>6</sub> PA	6-Mercaptohexylphosphonsäure
SPMA	Kalium-3-Sulfopropylmethacrylat
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TEOS	Tetraethylorthosilicat
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TODS	3,6,9-Trioxadecansäure
verd.	verdünnt
UV	Ultraviolett
VIS	Sichtbar (engl. <i>visible</i> )

# Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis.....	X
1 Einleitung.....	1
1.1 Nanopartikel und Materialien.....	1
1.1.1 Metalloxidnanopartikel.....	2
1.1.2 Synthesemöglichkeiten.....	4
1.2 Oberflächenfunktionalisierung von Metalloxidnanopartikeln.....	7
1.2.1 Kupplungsreagenzien.....	7
1.2.2 Phosphonate und Phosphonsäuren.....	8
1.2.3 Alkoxy- und Chlorsilane.....	10
1.3 Synthesemöglichkeiten der Kupplungsreagenzien.....	12
1.3.1 Phosphonsäuren.....	12
1.3.2 Alkoxysilane.....	14
1.4 Ladung auf Partikeloberflächen.....	15
1.4.1 Zeta-Potential.....	15
1.4.2 pH-abhängige Ladung auf Metalloxid-Oberflächen.....	17
1.4.3 Ladung durch polymere Systeme.....	18
1.4.4 Ladung durch molekulare Systeme.....	20
1.5 Polymerbürsten.....	23
1.5.1 Methoden: <i>grafting-to</i> und <i>grafting-from</i> .....	23
1.5.2 Kontrollierte bzw. lebende radikalische Polymerisation.....	25
1.5.3 Atom Transfer Radikal Polymerization (ATRP) und Activator Regenerated by Electron Transfer (ARGET) ATRP.....	27
1.6 Janus-Partikel.....	33
1.6.1 Arten von Janus-Partikeln.....	34

1.6.2	Synthese und Anwendung von Janus-Partikeln .....	35
1.7	Layer-by-Layer-Verfahren.....	40
2	Ziel der Arbeit .....	45
3	Ergebnisse und Diskussion.....	48
3.1	Synthese und Charakterisierung der Nanopartikel .....	48
3.1.1	Synthese und Charakterisierung von TiO <sub>2</sub> -Nanopartikeln.....	48
3.1.2	Synthese von SiO <sub>2</sub> -Nanopartikeln .....	50
3.1.3	Charakterisierung der ZrO <sub>2</sub> -Nanopartikel.....	52
3.2	Synthese der Kupplungsreagenzien .....	55
3.2.1	Synthese der phosphororganischen Kupplungsreagenzien.....	55
3.2.2	Synthese des Monoethoxysilan-ATRP-Initiators .....	58
3.3	Modifizierung der Nanopartikel.....	59
3.3.1	Einführende Bemerkung .....	59
3.3.2	pH-abhängige isotrope Modifizierung von ZrO <sub>2</sub> - und TiO <sub>2</sub> -Partikeln .....	61
3.3.3	Isotrope Modifizierung von ZrO <sub>2</sub> -Partikeln .....	72
3.3.4	Statistische Comodifizierung von ZrO <sub>2</sub> -Partikeln.....	96
3.3.5	Anisotrope Modifizierung von ZrO <sub>2</sub> -Partikeln in Pickering-Emulsion.....	105
3.3.6	Janus-Modifizierung von ZrO <sub>2</sub> -Partikeln in Pickering-Emulsion.....	110
3.3.7	Isotrope Modifizierung von SiO <sub>2</sub> -Partikeln.....	116
3.4	Polymerisationen.....	118
3.4.1	Polymerisation von Polyelektrolyten auf Partikeln .....	121
3.4.2	Polymerisationen von ungeladenen Monomeren auf Partikeln.....	131
3.4.3	Funktionalisierung der Polymerketten am Partikel.....	145
3.4.4	Copolymerisation von DEAEMA bzw. GMA mit MMA .....	154
3.4.5	Janus-Modifizierung von ZrO <sub>2</sub> -Partikeln mit Polyelektrolyten.....	163
3.5	Selbstanordnungsprozesse geladener Partikel.....	169
3.5.1	Partikelschichten auf Glas- oder Si-Substraten ( <i>Layer-by-Layer</i> ) .....	170
3.5.2	Partikel-Partikel-Wechselwirkungen .....	176

4	Zusammenfassung und Ausblick.....	180
4.1	Molekulare Funktionalisierung .....	180
4.2	Makromolekulare Funktionalisierung.....	182
4.3	Selbstanordnungsprozesse.....	183
4.4	Ausblick .....	184
5	Experimenteller Teil .....	185
5.1	Chemikalien.....	185
5.2	Methoden.....	185
5.3	Synthese der Nanopartikel.....	187
5.3.1	Synthese von TiO <sub>2</sub> -Nanopartikeln .....	187
5.3.2	Synthese von SiO <sub>2</sub> -Nanopartikeln .....	187
5.4	Synthese der Kupplungsreagenzien .....	188
5.4.1	Synthese der phosphororganischen Kupplungsreagenzien.....	188
5.4.2	Synthese des Monoethoxysilan-ATRP-Initiators.....	191
5.5	Modifizierung der Nanopartikel (ZrO <sub>2</sub> und TiO <sub>2</sub> ) .....	192
5.5.1	pH-abhängige isotrope Modifizierung von ZrO <sub>2</sub> - und TiO <sub>2</sub> -Partikeln .....	192
5.5.2	Isotrope Modifizierung vom ZrO <sub>2</sub> - und TiO <sub>2</sub> -Partikeln.....	193
5.5.3	Statistische Comodifizierung von ZrO <sub>2</sub> -Partikeln.....	193
5.5.4	Anisotrope Modifizierung in Pickering Emulsion (ZrO <sub>2</sub> und TiO <sub>2</sub> ).....	193
5.5.5	Janus-Modifizierung in Pickering-Emulsion .....	194
5.5.6	Endgruppenreaktionen von gebundenen Phosphonsäuren .....	194
5.5.7	Isotrope Modifizierung von SiO <sub>2</sub> -Partikeln.....	195
5.6	Polymerisationen.....	195
5.6.1	Polymerisation von Polyelektrolyten auf Partikeln .....	195
5.6.2	Polymerisationen von ungeladenen Monomeren auf Partikeln.....	200
5.6.3	Funktionalisierung der Polymerketten am Partikel.....	204
5.6.4	Copolymerisation von DEAEMA mit MMA und anschließende Quaternisierung	

5.6.5	Copolymerisation von GMA mit MMA und anschließende Sulfonierung.....	207
5.7	Selbstanordnungsprozesse geladener Partikel.....	207
5.7.1	Partikelschichten auf Glas- oder Si-Substraten (Layer-by-Layer) .....	207
5.7.2	Partikel-Partikel-Wechselwirkungen .....	208
6	Literaturverzeichnis .....	210

# 1 Einleitung

## 1.1 Nanopartikel und Materialien

Wolfgang Ostwald veröffentlichte im Jahr 1914 seine Abhandlung „Die Welt der vernachlässigten Dimensionen“ über die damals moderne Kolloidchemie, die sich insbesondere mit Dispersionen von Nanopartikeln beschäftigte.<sup>[1]</sup> Mehr als ein Jahrhundert später hat die Forschung, Entwicklung und Anwendung von Nanomaterialien solche Ausmaße angenommen, dass von „vernachlässigten Dimensionen“ keine Rede mehr sein kann. Marktanalysen erwarten einen Anstieg des Verbrauchs an Nanomaterialien von 225000 Tonnen im Jahr 2014 auf 585000 Tonnen im Jahr 2019 mit einer kumulierten jährlichen Wachstumsrate von 21,1 %.<sup>[2]</sup>

Zur Klasse der Nanomaterialien gehören z. B. Nanopartikel und Filme mit lateralen Abmessungen im Nanometerbereich von 1-100 nm<sup>[3-4]</sup>. Aber auch makroskopische Strukturen, die aus Nanopartikeln oder -kristallen zusammengesetzt sind, bzw. nanometergroße Poren oder andere Oberflächenstrukturen aufweisen, fallen unter diese Bezeichnung. Zu den strukturbedingten Eigenschaften der Nanomaterialien gehören insbesondere die hohe externe Oberfläche von Nanopartikeln, die zu einer hohen chemischen Aktivität führt. Von großem Interesse sind auch die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Nanopartikeln, die sich im Gegensatz zu makroskopischen Materialien in Abhängigkeit von Größe und Form verändern.<sup>[5-6]</sup> Dazu zählen z. B. mechanische, elektronische oder magnetische Eigenschaften.<sup>[7-9]</sup> In Forschung und Industrie werden immer häufiger anorganische Metall- und Metalloxidnanopartikel als Bausteine oder Füllstoffe eingesetzt, um diese besonderen Eigenschaften für makroskopische Systeme nutzbar zu machen.<sup>[10-12]</sup>

Durch ihre geringe Größe weisen Nanopartikel allerdings eine hohe Oberflächenenergie auf. Sie neigen daher zur Agglomeration, um einen energetisch günstigeren Zustand zu erreichen. Technische Anwendungen von Nanokompositen erfordern jedoch oft eine homogene Verteilung des Materials, beispielsweise von anorganischen Nanopartikeln in einer polymeren Matrix.<sup>[13]</sup> Die Oberfläche der Partikel muss dementsprechend so modifiziert werden, dass einerseits Agglomeration verhindert wird und andererseits die Kompatibilität von verschiedenen Komponenten erhöht wird. In der Praxis wird dies häufig durch Oberflächenfunktionalisierung mit organischen Molekülen erreicht.<sup>[14-16]</sup>

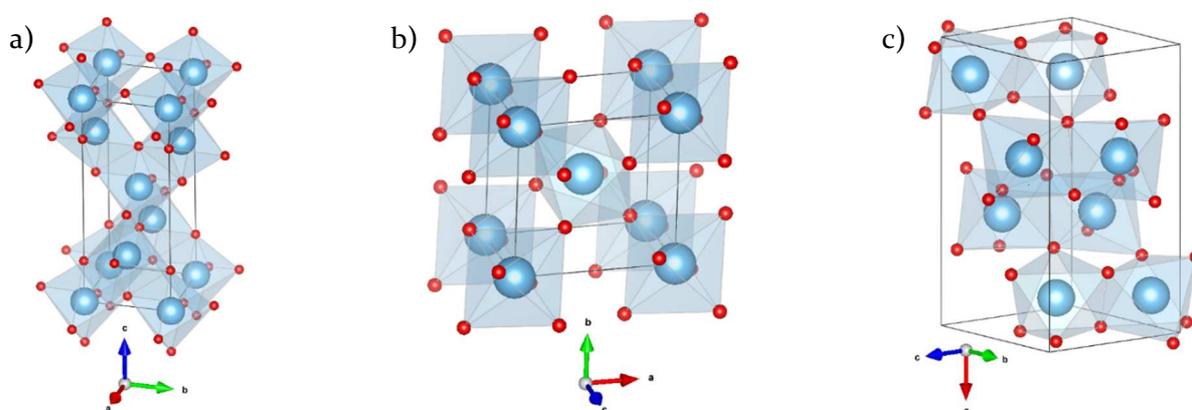
### 1.1.1 Metalloxidnanopartikel

Nanopartikel aus (Halb-)Metalloxiden wie Titan-, Zirkonium- und Siliziumdioxid ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ) oder Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) werden industriell bereits jährlich im Kilotonnenmaßstab produziert und in zahlreichen Produkten eingearbeitet. Viele dieser weitverbreiteten Oxide zeigen keine Absorption im Bereich des sichtbaren Lichts, wodurch sie sich als Füllstoffe für den Einsatz in transparenten Polymerkompositen qualifizieren.<sup>[17]</sup> Die meisten metalloxidischen Partikel sind leicht zugänglich und physiologisch unbedenklich.<sup>[18-19]</sup> Darüber hinaus sind sie chemisch, mechanisch und thermisch sehr stabil.

Im Folgenden sollen die im Zuge dieser Arbeit verwendeten Oxide kurz vorgestellt werden.

#### Titandioxid ( $\text{TiO}_2$ )

Titandioxid ist in drei natürlich vorkommenden, kristallinen Modifikationen bekannt: Rutil, Anatas und Brookit. Weitere Modifikationen konnten synthetisch erzeugt werden. In allen drei natürlich vorkommenden Modifikationen ist das Titanatom oktaedrisch koordiniert und das Sauerstoffatom von jeweils drei Titanatomen umgeben. Die Modifikationen unterscheiden sich in der Anzahl der Kantenverknüpfungen der  $\text{TiO}_6$ -Oktaeder (Abbildung 1).<sup>[18, 20-21]</sup>



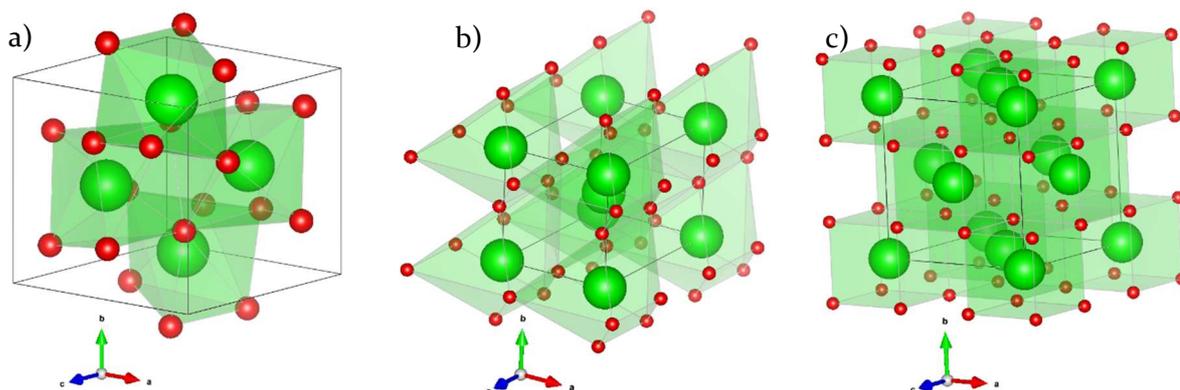
**Abbildung 1:** Darstellung der  $\text{TiO}_6$ -Oktaeder in den kristallinen Modifikationen von  $\text{TiO}_2$ : a) Anatas, b) Rutil und c) Brookit. Blaue Kugeln: Titanatome, rote Kugeln: Sauerstoffatome.

Die thermodynamisch stabilste Form von  $\text{TiO}_2$  ist Rutil.<sup>[18, 22]</sup> Beim Erhitzen auf Temperaturen oberhalb von  $600\text{ }^\circ\text{C}$  wandeln sich Anatas und Brookit irreversibel in Rutil um.<sup>[23]</sup> Technische Anwendung finden vor allem Anatas und Rutil. Infolge des hohen Brechungsindex und der chemischen Beständigkeit gilt  $\text{TiO}_2$  als das bedeutendste Weißpigment.<sup>[18]</sup> Es wird in Farben, Papier, Kunststoffen, Tabletten und in Lebensmitteln als Zusatzstoff E171 eingesetzt.<sup>[24-25]</sup> Aufgrund seiner Fähigkeit, UV-Strahlung zu absorbieren, wird nanoskaliges  $\text{TiO}_2$  in der Rutilmodifikation zusammen mit Zinkoxid in kosmetischen Sonnenschutzcremes

verwendet.<sup>[26-27]</sup> Eine weitere wichtige Eigenschaft von  $\text{TiO}_2$  ist seine photokatalytische Aktivität, die bei Anatas größer ist als bei Rutil.<sup>[28]</sup> Das hohe Verhältnis von Oberfläche zu Volumen sorgt dabei für eine beträchtliche Steigerung der Photoaktivität von  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikeln gegenüber der Aktivität des Festkörpers.<sup>[29-31]</sup> Aufgrund dieser Eigenschaft findet insbesondere die Anatasmodifikation von  $\text{TiO}_2$  Anwendung in der Photokatalyse, Photovoltaik und bei der Herstellung von selbstreinigenden und desinfizierenden Oberflächen.<sup>[24, 32-37]</sup>

## Zirkoniumdioxid ( $\text{ZrO}_2$ )

Die natürlich vorkommende Modifikation des Zirkoniumdioxids ist der Baddeleyit, der monoklin kristallisiert.<sup>[38-39]</sup> Im Baddeleyit ist jedes Zirkoniumatom von sieben Sauerstoffatomen umgeben, die sich in unterschiedlichen Abständen befinden (Abbildung 2a). Oberhalb  $1100\text{ °C}$  setzt eine reversible Umwandlung in eine zweite, tetragonale Modifikation ein. Die Koordinationszahl von Zirkonium in tetragonalem  $\text{ZrO}_2$  ist 8. Die Struktur entspricht einem verzerrten Fluorit-Typ, wobei jeweils 4 Sauerstoffatome in zwei verschiedenen Abständen vom Zirkonium zu finden sind (Abbildung 2b).<sup>[40]</sup> Die Umwandlung von der monoklinen in die tetragonale Phase erfolgt unter Volumenverminderung von etwa 5 %, wodurch beim Abkühlen Risse und Sprünge in den Sinterkörpern entstehen.<sup>[41]</sup> Oberhalb von  $2300\text{ °C}$  kristallisiert es in einer kubischen Modifikation (KZ = 8, Fluorit-Typ, Abbildung 2c).<sup>[42-43]</sup> Um diese Hochtemperaturmodifikation bei Temperaturwechsel zu stabilisieren, werden andere Metalloxide (wie z. B. Calciumoxid  $\text{CaO}$ , Magnesiumoxid  $\text{MgO}$  oder Yttriumoxid  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) zugegeben.<sup>[44-45]</sup>



**Abbildung 2:** Darstellung der kristallinen Modifikationen von  $\text{ZrO}_2$ : a) monoklines, b) tetragonales, c) kubisches  $\text{ZrO}_2$ . Grüne Kugeln: Zirkoniumatome, rote Kugeln: Sauerstoffatome

Aufgrund der thermischen Stabilität von  $\text{ZrO}_2$  und stabilisiertem  $\text{ZrO}_2$ , seiner chemischen Resistenz, seiner mechanischen Härte und seiner Ionenleitfähigkeit finden diese Materialien Anwendung in vielen Bereichen. So werden Zirkonkeramiken beispielsweise in der

Medizintechnik als Prothesenmaterial eingesetzt.<sup>[46-47]</sup> Weitere Anwendungsbereiche für  $ZrO_2$  als Festkörper sowie nanoskaliges  $ZrO_2$  sind Gas- und Feuchtigkeitssensoren, Anodenmaterial in Brennstoffzellen, Katalysatoren und optoelektronische Materialien.<sup>[48-58]</sup> Des Weiteren werden Zirkoniananopartikel als transparente, anorganische Komponenten in Nanokompositmaterialien zur Verbesserung der mechanischen und optischen Eigenschaften genutzt.<sup>[59-60]</sup>

## Siliziumdioxid ( $SiO_2$ )

Siliziumdioxid kann sowohl amorph als auch kristallin auftreten. Die bei Normaltemperatur thermodynamisch stabile Modifikation ist  $\alpha$ -Quarz. Die anderen Phasen des Tridymits und Cristobalits sind ebenfalls metastabil existent. Die Gemeinsamkeit der Modifikationen ist der Aufbau aus  $SiO_4$ -Tetraedern, die über Ecken verknüpft sind. Sie unterscheiden sich jedoch in der dreidimensionalen Anordnung dieser Tetraeder. Siliziumdioxidnanopartikel, die z. B. über einen Sol-Gel-Prozess hergestellt wurden, liegen meist amorph vor.<sup>[61]</sup> Nanoskaliges  $SiO_2$  wird in Lacken, Druckertonern, Kosmetika, Tabletten, als Zusatzstoff in Lebensmitteln (E551), als Trägerstoff oder zur Verbesserung der Rieselfähigkeit eingesetzt. Zunehmend erforscht werden biomedizinische Anwendungen in der Krebstherapie oder als Transportsystem für Wirkstoffe.<sup>[62-63]</sup>

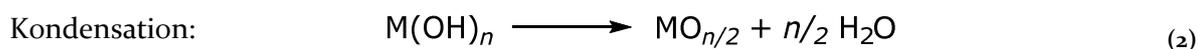
### 1.1.2 Synthesemöglichkeiten

Zur Darstellung Metalloxidnanopartikeln sind verschiedene *bottom-up*-Methoden beschrieben worden. Darunter die Spray- und Flammenpyrolyse, Mikroemulsionstechniken, hydrolytische und nicht-hydrolytische Sol-Gel-Prozesse sowie solvo- und hydrothermale Synthesen.<sup>[37, 61, 64-73]</sup> Größe, Form, Morphologie und Modifizierung der entstehenden Nanomaterialien lassen sich prinzipiell bei allen genannten Methoden durch Einstellung der Prozessparameter beeinflussen. Dennoch existieren für die meisten Synthesen Grenzen bezüglich der Einstellung von Partikelgröße, Dispergierbarkeit und Oberflächenaktivität. Für die weitere Modifizierung der Partikeloberflächen ist eine hohe Anzahl von Oberflächenhydroxygruppen und damit eine große Oberflächenaktivität von Vorteil. Diese Eigenschaft lässt sich besonders gut durch Methoden wie dem Sol-Gel-Prozess oder Hydrothermalsynthesen erreichen.<sup>[74-75]</sup>

Die für diese Arbeit relevanten Synthesemethoden, werden im Folgenden kurz erläutert.

## Sol-Gel-Prozesse

Sol-Gel-Prozesse dienen zur Darstellung von oxidischen Nanopartikeln oder keramischen, nanostrukturierten Polymeren.<sup>[76]</sup> Im letzteren Fall kommt es zu einer dreidimensionalen Vernetzung der Nanopartikel zu größeren, porösen Strukturen. Die Sol-Gel-Methode bietet die Möglichkeit, unter milden Reaktionsbedingungen stabile Kolloide mit kleiner Partikelgröße zu erhalten. Die Partikel zeichnen sich durch eine hohe Oberflächenaktivität aus, wodurch anschließende Modifizierungen erleichtert werden.<sup>[74]</sup> Ausgangsstoffe für die Synthese sind in der Regel Alkoxide wie z. B. metallorganische Verbindungen von Silizium, Titan oder Aluminium. Der pH-Wert der Alkoxid-Lösung wird mit einer Säure oder Base eingestellt, wodurch auch die katalytischen Voraussetzungen für die Umsetzung der Vorstufe gegeben sind. Der gesamte Prozess kann in Hydrolyse- und Polykondensationsreaktionen unterteilt werden. Für ein Alkoxid eines Metalls M mit einer Wertigkeit  $n$  lassen sich vereinfacht folgende Reaktionen beschreiben:



Zunächst werden bei der Reaktion mit Wasser die Alkoholatgruppen -OR ganz oder teilweise durch Hydroxygruppen ersetzt. Die intermediär entstehenden Hydroxide reagieren durch Kondensation unter Wasser- oder Alkoholabspaltung zu mehr oder weniger verzweigten Netzwerken. Bei der vereinfachten Reaktion wird jedoch nicht berücksichtigt, dass im realen System Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen parallel stattfinden können, wodurch das gesamte Reaktionssystem um ein Vielfaches komplexer wird.

Zunächst bilden sich durch kontrollierte Hydrolyse und Kondensationsreaktionen kolloidale Sole. Die dispersen Partikel können durch Ladungen oder Oberflächenmodifikation stabilisiert sein, sodass die Sole unter diesen Bedingungen bis auf Weiteres stabil sind.<sup>[77]</sup> Abhängig von den Reaktionsbedingungen können die Partikel zu dreidimensionalen Netzwerken (als Gele bezeichnet) weiterreagieren.<sup>[78-79]</sup>

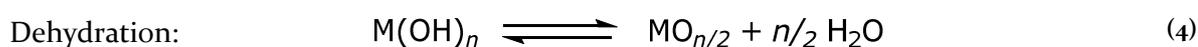
Die Darstellung von Silicananopartikeln erfolgt z. B. über Hydrolyse von Tetraethylorthosilicat (TEOS) in Gegenwart von wässrigem Ammoniak in EtOH als Lösungsmittel. Die entstehenden Kieselsäuren kondensieren anschließend unter Wasserabspaltung. Die Synthese wird nach ihrem Entdecker als Stöber-Prozess bezeichnet.<sup>[61, 80]</sup> Mit dieser Methode lassen sich monodisperse, kugelförmige SiO<sub>2</sub>-Nanopartikel herstellen. Die dadurch erhaltenen

Partikeldurchmesser liegen zwischen 50 und 1000 nm; modifizierte Synthesen können auch Partikel in Größenbereichen darunter liefern. Die Konzentrationsverhältnisse der eingesetzten Edukte sind dabei streng definiert. Der in der Lösung noch vorhandene Ammoniak komplexiert die entstandenen Partikel, wodurch das Partikelwachstum gehemmt wird. Die Schritte der Keimbildung und des Wachstums werden somit voneinander getrennt und die Partikel wachsen ungefähr gleich schnell auf ähnliche Größen, vergleichbar der Emulsionspolymerisation in der makromolekularen Chemie. Experimentell wurde von Stöber *et al.* festgestellt, dass die Größe der entstandenen Nanoteilchen abhängig ist von der eingesetzten Menge an TEOS sowie von den Konzentrationen von Ammoniak und Wasser. Bei hohem Überschuss an Wasser und/oder Ammoniak werden generell größere Partikel erhalten, allerdings nur bis zu festen Grenzkonzentrationen, die bei etwa 7 mol/L Wasser und 3 mol/L Ammoniak liegen.<sup>[61]</sup>

## Hydrothermalsynthese

Das Hydrothermalverfahren ist ein Spezialfall eines solvothermalen Prozesses, der definiert ist als „eine chemische Reaktion in einem Lösungsmittel bei Temperaturen oberhalb des Siedepunkts dieses Lösungsmittels und bei Drücken oberhalb von 1 bar“.<sup>[81]</sup> Als Ausgangsmaterialien der Synthese von anorganischen Komponenten dienen meist einfache Salze wie Metallchloride, -nitrate, -acetate oder -alkoxide. Oft werden diese vor der eigentlichen hydrothermalen Behandlung durch Zugabe von einer Base zu den entsprechenden Metallhydroxiden umgesetzt. Andere Additive zur pH-Einstellung, zur Reduktion oder Oxidation, zur Beschichtung oder zu anderen Zwecken, können ebenfalls hinzugegeben werden.<sup>[72-73]</sup> Durch Einstellung der Reaktionsbedingungen werden Keimbildungs- und Wachstumsrate der entstehenden Metalloxidphase streng kontrolliert. Dabei ist insbesondere der pH-Wert der Lösung ein signifikanter Parameter mit Einfluss auf die Modifikation und Kristallinität der synthetisierten Nanopartikel.<sup>[81-83]</sup>

Der Reaktionsmechanismus ist stark vom jeweiligen System abhängig. Adschiri *et al.* schlugen 1992 für die einfache Synthese von Metalloxidnanopartikeln aus einem Metallsalz MX einen zweistufigen Mechanismus vor:<sup>[84]</sup>



Bei Erhöhung der Temperatur verschieben sich die Gleichgewichte auf die rechte Seite, wodurch die Bildung der Metalloxidnanopartikel begünstigt wird. Dennoch sind auch in diesem

einfachen Beispiel nicht alle Aspekte der Reaktion bekannt. So lässt sich z. B. die intermediäre Metallhydroxidphase  $M(OH)_n$  nur schwer charakterisieren. Hydrothermal hergestellte Nanopartikel sind in den meisten Fällen hochkristallin. Dies ist von Vorteil, da viele funktionelle Eigenschaften von Metalloxiden von ihrer Modifikation und Kristallinität abhängig sind. Die so synthetisierten Metalloxidnanopartikel besitzen eine hohe Zahl an freien Hydroxygruppen an der Oberfläche, sodass sie zur Modifizierung mit phosphororganischen Kupplungsreagenzien sehr gut geeignet sind.<sup>[75]</sup>

## 1.2 Oberflächenfunktionalisierung von Metalloxidnanopartikeln

Für die Modifizierung von Nanopartikeln gibt es verschiedene Motive. Die Tendenz der Partikel, aufgrund ihrer hohen Oberflächenenergie zu agglomerieren, kann durch Funktionalisierung mit geladenen und/oder sterisch anspruchsvollen Liganden verhindert werden.<sup>[14, 85-86]</sup> Auch die starke Reaktivität aufgrund der großen Oberfläche kann durch eine Belegung mit organischen Modifikatoren herabgesetzt werden.<sup>[87]</sup> So können beispielsweise Redoxprozesse an metallischen und metalloxidischen Nanopartikeln oder photokatalytische Reaktionen an  $TiO_2$ -Partikeln unterdrückt werden.<sup>[15, 74, 88]</sup> Weiterhin ist es möglich, durch eine Funktionalisierung der Partikel eine bessere Kompatibilität mit einem umgebenden Medium zu erreichen. Dies dient z. B. der Verbesserung der Dispergierfähigkeit in einem Lösungsmittel oder sorgt für eine homogenere Verteilung in einer Polymermatrix bei der Ausbildung eines Kompositmaterials.<sup>[14-15, 86, 89]</sup> Durch Modifizierung können außerdem verschiedene funktionelle Gruppen auf der Oberfläche verankert werden, die weitere Reaktionen am Partikel selbst ermöglichen. Dazu gehören z. B. einfache Umsetzungen wie Oxidationen und Click-Reaktionen oder auch die Initiierung von Polymerisationen.<sup>[90-92]</sup> Zuletzt lassen sich durch geeignete Oberflächenmodifikationen auch Wechselwirkungen mit anderen Partikeln und Oberflächen herbeiführen, wodurch Selbstanordnungsphänomene erreicht oder erleichtert werden können.<sup>[14-15, 88, 93-95]</sup>

### 1.2.1 Kupplungsreagenzien

Oberflächenmodifizierungen werden in der Praxis häufig durch Belegung der Oberfläche mit organischen Molekülen, sogenannten Kupplungsreagenzien, erreicht. Typischerweise bestehen diese aus einer Ankergruppe, einem Spacer und einer Endgruppe (Abbildung 3). Die Ankergruppe ermöglicht die Anbindung an die Oberfläche. Über den chemischen Aufbau sowie die Länge des Spacers kann die Polarität des Moleküls eingestellt werden. Die Endgruppe kann entweder für weitere chemische Reaktionen weitgehend inert sein oder aus einer funktionellen

Gruppe bestehen. Dadurch kann die Oberfläche neue Eigenschaften wie beispielsweise Polarität, Ladung oder Fluoreszenz erhalten.<sup>[85, 96-97]</sup>

Die Anbindung des Moleküls über die Ankergruppe kann durch verschiedene attraktive Kräfte wie Wasserstoffbrückenbindungen, ionische oder kovalente Bindungen erreicht werden. Dabei ist zur Ausbildung einer möglichst dauerhaften, strapazierfähigen Oberflächenmodifizierung eine kovalente Anbindung der Kupplungsreagenzien erstrebenswert.

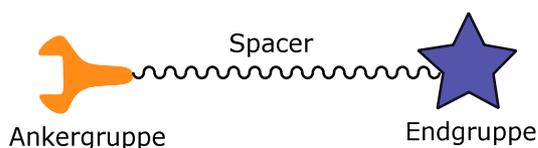


Abbildung 3: Schematischer Aufbau eines organischen Kupplungsreagenzes.

Die Oberflächenmodifizierung von Gold- und anderen Edelmetalloberflächen ist die wohl am häufigsten untersuchte Funktionalisierung. Dabei kommen als Ankergruppen Thiole, Disulfide, Amine, Carbonsäuren und Phosphine zum Einsatz.<sup>[15, 89, 98-101]</sup> Thiole finden die häufigste Anwendung, da sie eine hohe Affinität zu Metalloberflächen besitzen.<sup>[102]</sup>

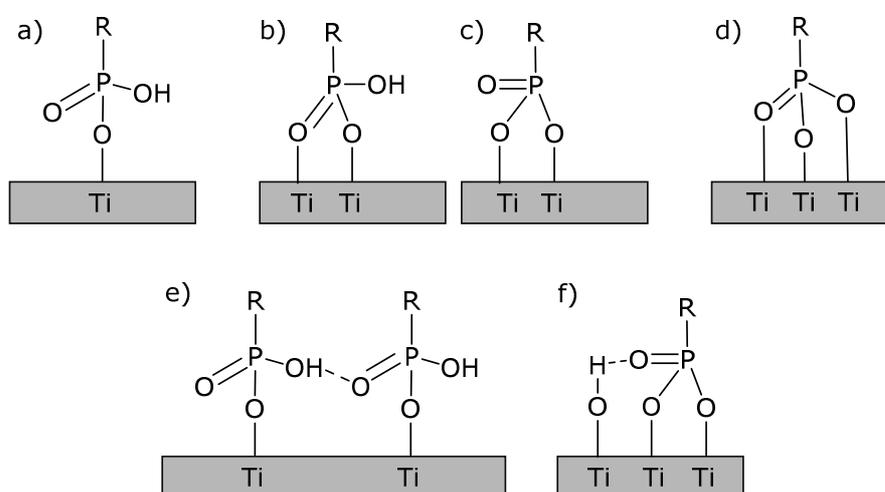
Gebräuchliche Kupplungsreagenzien für Metalloxidoberflächen sind Carboxylate, Amine, Sulfonate, Alkoxy- und Chlorsilane, Organophosphate, -phosphonate und -phosphonsäuren. Untersuchungen von Szekeres bzw. Raza zeigten, dass die Anbindung von Carboxylaten, Aminen und Sulfonaten bevorzugt über koordinative und ionische Wechselwirkungen sowie Wasserstoffbrückenbindungen erfolgt.<sup>[94, 103]</sup> Dagegen bewirkt die Modifizierung mit Silanen, Phosphaten, Phosphonaten und Phosphonsäuren die Ausbildung von kovalenten Bindungen zwischen Ankergruppe und Oberfläche.<sup>[103]</sup>

### 1.2.2 Phosphonate und Phosphonsäuren

Sowohl Organophosphate als auch -phosphonate und -phosphonsäuren binden innerhalb weniger Minuten unter Ausbildung einer sehr stabilen P-O-M-Bindung an oxidischen Oberflächen, wie etwa  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  oder  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .<sup>[104-107]</sup> Phosphate zeigen jedoch eine geringere hydrolytische und thermische Stabilität, da sie durch die weniger starke P-O-C-Bindung eine Schwachstelle besitzen.<sup>[108-109]</sup> Zur Ausbildung stabiler Oberflächenfunktionalisierungen wird daher in der Praxis die Modifizierung mit Phosphonaten oder Phosphonsäuren bevorzugt. Im Vergleich zu Silankupplungsreagenzien findet hier neben der Reaktion mit Oberflächenhydroxygruppen keine Homokondensation der Kupplungsreagenzien statt.<sup>[110-111]</sup> Die Funktionalisierung kann in Wasser oder organischen Lösungsmitteln bei moderater Temperatur und kurzen Reaktionszeiten durchgeführt werden. Aufgrund von

Wechselwirkungen zwischen den gestreckten Alkylketten kommt es während der Reaktion mit der Oberfläche zu einer Art Selbstanordnung der Phosphonsäurederivate.<sup>[107-108, 110, 112-113]</sup> Abhängig von der Dichte der OH-Gruppen führt dies zu einer Belegung der Oberfläche mit etwa 4 Molekülen pro nm<sup>2</sup>.<sup>[114]</sup>

Verschiedene Untersuchungen von phosphororganischen Kupplungsreagenzien an TiO<sub>2</sub>- und ZrO<sub>2</sub>-Oberflächen wurden unter anderen von Mutin *et al.* durchgeführt. Sie zeigten, dass die hohe Stabilität der Anbindung von Phosphonsäurederivaten durch eine große Anzahl an Bindungsmodi erklärt werden kann. Es existieren neben drei kovalenten Bindungsarten (monodentat, bidentat und tridentat) auch Wasserstoffbrückenbindungen oder Kombinationen aus kovalenten und Wasserstoffbrückenbindungen (Abbildung 4).<sup>[110-111, 115-116]</sup>



**Abbildung 4:** Schematische Darstellung einer Auswahl möglicher Bindungsmodi: a) monodentat, b) und c) verbrückend bidentat, d) verbrückend tridentat, e) und f) zusätzliche Wasserstoffbrückenbindungen.<sup>[111]</sup>

Eine Zuordnung und Unterscheidung der verschiedenen Bindungsmodi ist zum Teil durch IR- oder NMR-Spektroskopie möglich. So wurde von den Gruppen um Mutin und Gao mittels <sup>17</sup>O- bzw. <sup>31</sup>P-MAS-NMR-Spektren gezeigt, dass eine gleichzeitige Präsenz von mehreren Bindungsarten wahrscheinlicher ist, als das Auftreten nur eines einzelnen Bindungsmodus.<sup>[107, 111, 115]</sup> Die Ausbildung von Wasserstoffbrücken konnte von Pawsey durch <sup>1</sup>H-MAS-NMR-spektroskopische Untersuchungen ebenfalls nachgewiesen werden.<sup>[116]</sup> Welche Art der Anbindung bevorzugt ausgebildet wird, hängt im Wesentlichen von der Natur des Kupplungsreagenzes, den Eigenschaften der Metalloberfläche und den Reaktionsbedingungen ab. Eine pH-Abhängigkeit der Bindungsart zwischen monodentat und bidentat konnten Barja *et al.* mittels FTIR-Spektroskopie beispielsweise für die Anbindung von Methylphosphonsäure an Goethit zeigen.<sup>[117]</sup>

### 1.2.3 Alkoxy- und Chlorsilane

Die Funktionalisierung von Metalloxidoberflächen wie  $\text{TiO}_2$  mit Alkoxy- und Chlorsilanen führt zwar zur Ausbildung einer kovalenten Bindung, jedoch ist die gebildete Ti-O-Si-Bindung relativ leicht hydrolysierbar. Dadurch wird die Stabilität der Modifizierung stark beeinträchtigt.<sup>[118]</sup> Im Gegensatz dazu wird bei Funktionalisierung von  $\text{SiO}_2$ -Oberflächen durch Reaktion von Silanen mit Oberflächenhydroxygruppen eine stabile, kovalente Si-O-Si-Bindung ausgebildet.<sup>[16]</sup> Silankupplungsreagenzien tolerieren viele funktionelle Gruppen und stellen somit eine breite Palette an Verbindungen zur Verfügung, mit denen die Oberfläche modifiziert werden kann.<sup>[119-120]</sup>

Die häufigsten zur Funktionalisierung verwendeten Organosilane haben die Zusammensetzung  $\text{RSiX}_3$  oder  $\text{RSiMe}_2\text{X}$ , wobei R den Spacer und die Endgruppe beinhaltet und X eine abspaltbare, reaktive Gruppe wie Chlorid oder Alkoxid darstellt. Oft werden als Kupplungsreagenzien Monochlor- oder Monoalkoxysilane verwendet, wodurch nur eine mögliche Anbindung an die Oberfläche möglich ist. Dies trägt zu einer besseren Reproduzierbarkeit der Ergebnisse bei (Abbildung 5a). Zusätzlich kann bei einer möglichen Nebenreaktion, der Homokondensation des Kupplungsreagenzes, nur das Dimer gebildet werden, welches sich durch Zentrifugation abtrennen lässt. Organosilane, die mehrere Abgangsgruppen besitzen, können ähnlich wie Phosphonate eine Vielzahl von Bindungsmodi an die Oberfläche ausbilden,<sup>[121-123]</sup> wodurch eine robustere Modifizierung erhalten wird (Abbildung 5b).

Der Platzanspruch eines oberflächengebundenen trifunktionalen Silanmoleküls auf einer fehlerfreien Metalloxidoberfläche wird mit 21-25 Å angenommen. Daraus ergibt sich für eine dicht gepackte Monolage eine maximale Belegungsdichte von 4-5 Molekülen pro  $\text{nm}^2$ .<sup>[124-125]</sup> Allerdings können Silane mit mehreren abspaltbaren Gruppen durch Homokondensation auch oligomerisierte Silanketten oder verzweigte Netzwerke ausbilden, die ebenfalls an die Oberfläche gebunden werden (Abbildung 5c und 5d).<sup>[126-127]</sup> Dadurch resultieren ungeordnete Strukturen auf der Oberfläche.<sup>[16]</sup> Die Menge der reaktiven Gruppen X, sterische Effekte des organischen Restes R sowie die Reaktionsparameter – insbesondere der Wassergehalt in der Reaktion – haben einen starken Einfluss auf Ausbildung und Beschaffenheit der Oberflächenmodifizierung.<sup>[16, 121]</sup>

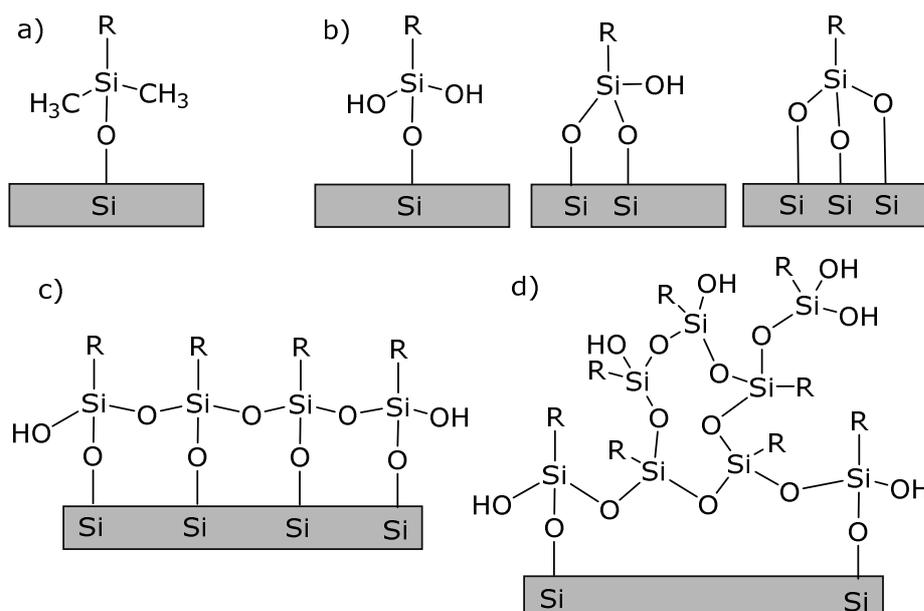


Abbildung 5: Schematische Darstellung einer Auswahl möglicher Bindungsmodi und Organosilanstrukturen: a) monofunktionales Silanmolekül, b) mono-, bi-, und tridentater Bindungsmodus eines trifunktionalen Kupplungsreagenzes, c) ideale Anbindung eines lateral kondensierten trifunktionalen Kupplungsreagenzes, d) polykondensierte, ungeordnete Organosilanschicht.

Die verschiedenen Bindungsmodi von Silanen an die Oberfläche können z. B. durch spektroskopischen Methoden unterschieden werden. So konnten Lowe *et al.* nicht umgesetzte Chlorid- oder Methoxyreste durch IR- Spektroskopie nachweisen.<sup>[128]</sup> Die Ausbildung von Si-O-Bindungen an der Oberfläche kann ebenfalls mittels IR-Spektroskopie beobachtet werden. Pasternack, Tripp und Tian zeigten, dass sich stark an der Oberfläche chemisorbierte Silane von nur schwach adsorbierten Polysilanolen anhand der longitudinalen optischen Absorptionsbanden im Bereich von 950 bis 1255  $\text{cm}^{-1}$  unterscheiden lassen.<sup>[126, 129-130]</sup> Auch Festkörper-NMR Studien erlauben Aussagen über die Art der Anbindung von Silanen an die Oberfläche. Behringer *et al.* erhielten durch  $^{13}\text{C}$ -NMR-Messungen Informationen über verbleibende Silan- oder oberflächengebundene Ethoxygruppen.<sup>[131]</sup>

Zur Charakterisierung von silanmodifizierten Silicaoberflächen eignen sich insbesondere  $^{29}\text{Si}$ -Festkörper-NMR-Studien. Mit dieser Methode konnten z. B. Maciel, Mijatovic oder Derouet geminale und einfache Silanolgruppen sowie Siloxangruppen der unmodifizierten Oberfläche anhand der chemischen Verschiebung von den neu angebondenen Silanmolekülen unterscheiden.<sup>[132-134]</sup> Die verschiedenen möglichen Bindungsmodi und Strukturen auf der Oberfläche lassen sich durch diese Methode qualitativ sehr gut beschreiben.

## 1.3 Synthesemöglichkeiten der Kupplungsreagenzien

### 1.3.1 Phosphonsäuren

Für die Modifizierung von Zirkoniumdioxid- oder Titandioxidoberflächen können sowohl Phosphonsäureester als auch Phosphonsäuren verwendet werden. Die Darstellung der Phosphonsäureester ist über mehrere synthetische Ansätze möglich. Dabei kommen entweder Alkylhalogenide oder ungesättigte Verbindungen als Edukte in Frage.

Die Michaelis-Arbuzov-Reaktion stellt eines der grundlegenden Verfahren auf dem Gebiet der Synthese von phosphororganischen Verbindungen dar.<sup>[135-136]</sup> Sie beinhaltet die Umsetzung eines Halogenalkans mit einem Trialkylphosphit unter Rückflussbedingungen. Vorteil dieser Synthese ist, dass dabei kein Lösungsmittel benötigt wird und hohe Ausbeuten der entsprechenden Phosphonate erzielt werden.<sup>[137]</sup> Da sowohl das eingesetzte Phosphit als auch das Halogenid variiert werden können, ist die beschriebene Reaktion sehr flexibel. Im Allgemeinen werden primäre Alkylhalogenide eingesetzt, wobei Jodide besser reagieren als Bromide und Chloride. Sekundäre Halogenalkane tendieren zu Nebenreaktionen wie der Eliminierung von Halogenwasserstoff, während aromatische Halogenide unter diesen Reaktionsbedingungen unreaktiv sind. Als Phosphite werden häufig Trimethyl- oder Triethylphosphit verwendet, wodurch als Nebenprodukte die entsprechenden leicht flüchtigen Methyl- oder Ethylhalogenide entstehen. Ein bedeutender Nachteil dieser Synthese ist jedoch die zur Reaktion benötigte hohe Temperatur.

Werden aufgrund der Empfindlichkeit der Edukte geringere Temperaturen erforderlich, ist die Michaelis-Becker-Reaktion eine mögliche alternative Syntheseroute. Dabei wird ein Dialkylphosphit mit einer starken Base zu einem Metallphosphit umgesetzt, woraufhin eine Reaktion mit einem Alkylhalogenid analog zur Michaelis-Arbuzov-Reaktion erfolgt. Nachteile dieser Reaktion liegen einerseits bei dem zusätzlichen Reaktionsschritt und andererseits in der geringeren Ausbeute der Phosphonate.<sup>[138]</sup>

Die Pudovik-Abramov-Synthese ist eine vielseitige Möglichkeit zur Erzeugung von P-C-Bindungen durch Reaktion einer ungesättigten Verbindung (z. B. Alken, Alkin, Carbonyl, Imin) mit einer P-H-Bindung (z. B. eines Dialkylphosphits oder Dialkylphosphinoxids).<sup>[138-140]</sup> Der Mechanismus der Reaktion kann radikalischer oder ionischer Natur sein, wobei entweder ein Radikalstarter oder eine Base als Reaktionsstarter eingesetzt wird<sup>[140-141]</sup>. Häufig wird die Phosphorylierung einer endständigen Doppelbindung durch Zersetzung von AIBN als Initiator eingeleitet.<sup>[142]</sup> Vorteile der Reaktion sind die große Anwendungsbreite in Bezug auf die

möglichen Edukte sowie die guten Ausbeuten. Nachteilig ist jedoch, dass andere funktionelle Gruppen wie Alkohole, Halogene oder Amine zu unerwünschten Nebenreaktionen führen können und daher vor der Reaktion geschützt werden müssen.

Die erhaltenen Phosphonate können prinzipiell direkt zur Modifizierung der Metalloxidnanopartikel verwendet werden. Aufgrund der hohen Bindungsstärke geschieht die Spaltung einer C-O-P-Bindung der Phosphonsäureester generell eher bei harschen Bedingungen wie sehr hohen Temperaturen und in konzentrierten Säuren.<sup>[16]</sup> Empfindliche Substanzen halten diesen Bedingungen oft nicht stand. Mildere Bedingungen hätten eine deutlich langsamere Anbindung an die Oberfläche zur Folge. Dass Phosphonate dennoch direkt zur Oberflächenmodifizierung eingesetzt werden können ist durch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen mit der Partikeloberfläche begründet. Dies hat nach Mutin und Guerrero wahrscheinlich eine katalytische Wirkung auf die Hydrolyse.<sup>[110, 143]</sup> Da der hydrolytische Schritt entfällt, erfolgt die Anbindung von Phosphonsäuren an die Metalloxidoberfläche deutlich schneller als bei den entsprechenden Phosphonsäureestern. Um eine möglichst schnelle Funktionalisierung zu erreichen, ist es daher sinnvoll, die in der Michaelis-Arbuzov-Reaktion erhaltenen Phosphonsäureester zu hydrolysieren. Sollten die entsprechenden Reagenzien den harschen Reaktionsbedingungen standhalten können, kann eine Hydrolyse durch Reaktion mit konzentrierten Säuren bei hohen Temperaturen durchgeführt werden.<sup>[137]</sup> Für empfindlichere Substanzen bietet sich an, durch Reaktion mit Bromtrimethylsilan eine Umesterung zu den entsprechenden Trimethylsilylestern zu erreichen und diese dann bei milden Reaktionsbedingungen mit Wasser zur Phosphonsäure zu hydrolysieren.<sup>[137]</sup>

Einige Synthesen zu Phosphonaten bzw. Phosphonsäuren, die potentiell Ladungstragende funktionelle Endgruppen wie Amin, Carbon- oder Sulfonsäuren tragen, sind in der Literatur beschrieben. So wurden beispielsweise Aminoalkylphosphonate unterschiedlicher Kettenlängen über eine Gabriel-Synthese ausgehend von Dibromalkanen hergestellt<sup>[144]</sup>. Auch eine Reduktion von nitril- oder azidfunktionalisierten Phosphonaten führt zu Aminoalkylphosphonaten.<sup>[145-147]</sup> Die Ladung dieser Kupplungsreagenzien ist jedoch aufgrund der Natur der funktionellen Gruppe stark pH-abhängig.

Carboxyalkylphosphonsäuren werden aus Hydroxyalkylcarbonsäuren hergestellt, bei denen zunächst die Säurefunktion als Ester geschützt wird. Anschließend wird die Hydroxygruppe durch ein Bromatom ersetzt und dann durch eine Michaelis-Arbuzov-Reaktion der Phosphonsäureester erhalten. Hydrolyse mit konzentrierter HCl unter Rückflussbedingungen

für mehrere Tage liefert dann die gewünschten Carboxyalkylphosphonsäuren.<sup>[112, 116]</sup> Sulfonsäuren als funktionelle Endgruppen werden aufgrund der besseren Ladungsstabilität und des geringeren  $pK_s$ -Wert gegenüber Carbonsäuren bevorzugt ( $pK_s(\text{Sulfonsäuren}) < -1$ ,  $pK_s(\text{Carbonsäuren}) \sim 4,8$ ).<sup>[148-149]</sup> Die bisherigen Synthesen von Phosphonoalkylsulfonsäuren beinhalten jedoch meist sehr harsche Bedingungen und lange Reaktionsdauern und demgegenüber eher geringe Ausbeuten. Dibromalkane werden mit gesättigter  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Lösung für mehrere Tage unter Rückfluss umgesetzt und dann bei  $120\text{ }^\circ\text{C}$  bis zur Trockne erhitzt. Die Hydrolyse des Phosphonsäureesters erfolgt dann mit 50 %iger  $\text{HBr}$  unter Rückfluss für mindestens 48 h.<sup>[150-152]</sup>

### 1.3.2 Alkoxysilane

Die zur Modifizierung von Siliziumdioxidoberflächen verwendeten Alkoxysilane werden synthetisch durch Hydrosilylierung hergestellt. Darunter wird die Addition von organischen oder anorganischen Siliziumhydriden an ungesättigten Bindungen, wie C-C-, C-O- oder C-N-Mehrfachbindungen in Alkenen, Alkinen, Ketonen oder Iminen, verstanden.<sup>[153]</sup> Zu Beginn wurde die Hydrosilylierung meist durch Ausbildung freier Silylradikale gestartet. Diese wurden beispielsweise durch die Verwendung von UV-Licht, organischer Peroxide oder aber thermischer Behandlung gebildet.<sup>[154-156]</sup> Bei Einführung des Speier-Katalysators (Hexachloroplatinsäure  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ ) im Jahre 1957 und später des noch aktiveren und selektiveren Karstedt-Katalysators (Abbildung 6) wurde die Hydrosilylierung sowohl im Labor als auch im industriellen Maßstab erst wirklich nutzbar.<sup>[157-158]</sup>

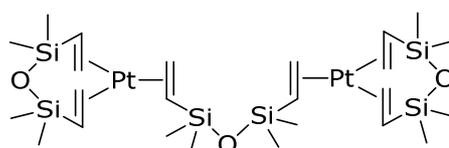


Abbildung 6: Karstedt-Katalysator

Werden substituierte Alkane eingesetzt, folgt die Addition bevorzugt der Anti-Markovnikov-Regel und es werden terminale Silylgruppen erreicht.<sup>[153, 159]</sup> Generell werden terminale Doppelbindungen leichter hydrosilyliert als innere. Die Bildung des Anti-Markovnikov-Produkts erfolgt dabei in der Regel nach dem von Chalk und Harrod im Jahr 1965 vorgeschlagenen Mechanismus für die Übergangsmetallkatalysierte Hydrosilylierung.<sup>[160]</sup> Nichtsdestotrotz wird die platinkatalysierte Hydrosilylierung von Alkenen von Nebenreaktionen begleitet, die zu signifikanten Ausbeuteverlusten des gewünschten Produktes führen. Gerade vom industriellen Standpunkt her, ist die Entwicklung neuer Katalysatorsysteme mit besseren Regio-, Stereo- und Chemoselektivitäten von großem Interesse. Gründe für

Nebenreaktionen sind einerseits die Reaktivität der Alkene, die zu Isomerisierung, Oligomerisierung, Polymerisierung oder Hydrierung führen kann. Andererseits aber auch die Reaktivität der Silikonhydride (Umlagerungen oder Dehydrierung) oder Prozesse, an denen beide Edukte beteiligt sind.<sup>[153]</sup>

Patente von Bowman bzw. Westmeyer empfehlen für die Hydrosilylierung von Allylkomponenten folgende Strategie: zunächst wird das Silan  $R_3SiH$  mit dem Katalysator gemischt und anschließend unter geeigneten Reaktionsbedingungen das Alken nach und nach zugegeben. Durch den anfänglich hohen Überschuss des Silans gegenüber dem Alken wird die Bildung des gewünschten  $\gamma$ -Addukts gefördert.<sup>[161-163]</sup> Mehrfach ungesättigte Alkene wie Allylacrylat, die theoretisch an drei reaktiven Stellen hydrosilyliert werden können, liefern in der Regel ein Gemisch aus drei verschiedenen Addukten. Die Herstellung von Acryloxypropylsilanen, die als Kupplungsreagenzien oder Ausgangsprodukte für acrylatfunktionalisierte Polysiloxane interessant sind, ist die selektive Addition in  $\gamma$ -Stellung erstrebenswert. Durch die Verwendung des Speierkatalysatorsystems in Gegenwart von Phosphinen wie beispielsweise Triphenyl- oder Trihexylphosphin als Cokatalysatoren lässt sich eine solche Selektivität gegenüber dem  $\gamma$ -Addukt erreichen.<sup>[161, 164]</sup>

## 1.4 Ladung auf Partikeloberflächen

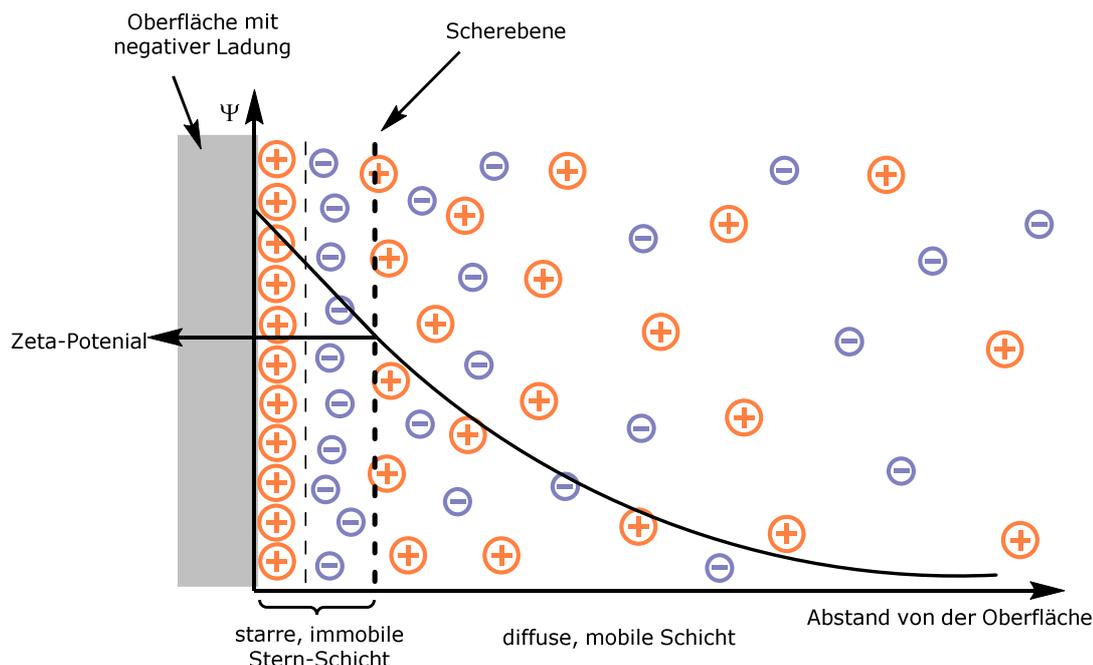
Zur Bestimmung der elektrokinetischen Eigenschaften von Partikeloberflächen ist die Bestimmung des Zeta-Potentials von großer Bedeutung, deren zugrundeliegende Theorie hier kurz dargestellt wird. Darüber hinaus werden mögliche Wege gezeigt, wie anorganische Nanopartikel durch unterschiedliche Methoden zu einer geladenen Oberfläche gelangen können.

Einerseits besteht die Möglichkeit, durch auf der Metalloxydoberfläche befindliche Hydroxygruppen eine pH-abhängige Ladung zu erzeugen; andererseits lassen sich durch Funktionalisierung der Oberfläche mit organischen, geladenen Substanzen wie Polyelektrolyten oder molekularen Kupplungsreagenzien Ladungen auf der Oberfläche verankern.

### 1.4.1 Zeta-Potential

Die Messung des Zeta-Potentials ist über verschiedene elektrokinetische Methoden zugänglich, der Elektrophorese, der Elektroosmose, des Sedimentationspotentials und des Strömungspotentials.<sup>[165]</sup> Die letztgenannte Methode ist für diese Arbeit relevant und soll an dieser Stelle erläutert werden.

Voraussetzung für diese Messmethode ist, dass sich die zu untersuchende Oberfläche in einem Kapillarsystem einordnen lässt.<sup>[166]</sup> Bei Kontakt mit dem Suspensionmedium kommt es je nach Art und Ladung der Oberfläche zu einer Anlagerung von Ionen aus dem umgebenden Medium, was zum Aufbau einer elektrochemischen Doppelschicht führt. Eine solche Doppelschicht besteht aus einer starren, gebundenen Stern-Schicht und einer diffusen, mobilen Schicht. Diese Beobachtung wurde erstmals beschrieben durch die Arbeiten von Gouy, Chapmann, Stern und Graham in der ersten Hälfte des 20. Jahrhunderts (Abbildung 7).<sup>[167-170]</sup>



**Abbildung 7: Schematische Darstellung der elektrochemischen Doppelschicht an der Oberfläche eines negativ geladenen Partikels sowie der Lage des Zeta-Potentials.**

Ionen, die sich direkt an der Phasengrenze zwischen Suspensionsmedium und Oberfläche befinden, werden durch starke elektrostatische und van-der-Waals-Wechselwirkungen gebunden (immobile Schicht). Diese attraktiven Wechselwirkungen verringern sich jedoch mit zunehmendem Abstand zur Phasengrenzfläche, so dass die weiter entfernten Ionen nur noch schwach gebunden sind (mobile Schicht). Das elektrische Potential, die Ladungsdifferenz zwischen zwei definierten Punkten im System, fällt in der diffusen Schicht mit steigendem Abstand exponentiell ab und strebt gegen Null. Strömt das Suspensionsmedium aufgrund einer Druckdifferenz  $\Delta p$  entlang der Oberfläche, führt dies zu einer teilweisen Abscherung der diffusen Schicht. Der starre Anteil der Doppelschicht verbleibt aufgrund der adsorptiven Kräfte auf der Partikeloberfläche, während sich der mobile Teil mit dem Medium bewegt. Es bildet sich eine Scherebene mit einer messbaren Potentialdifferenz aus, die als elektrokinetisches Potential bzw. Zeta-Potential  $\zeta$  bezeichnet wird. Durch zwei am Ende des Strömungskanal positionierte

Elektroden kann das Strömungspotential  $\Delta U$ , das durch das Vorbeiströmen des Suspensionsmediums entsteht, gemessen werden und mit der Helmholtz-Smoluchowski-Gleichung (5) in das Zeta-Potential umgerechnet werden:

$$\xi = \frac{\Delta U}{\Delta p} \times \frac{\eta \kappa}{\varepsilon_r \varepsilon_0} \quad (5)$$

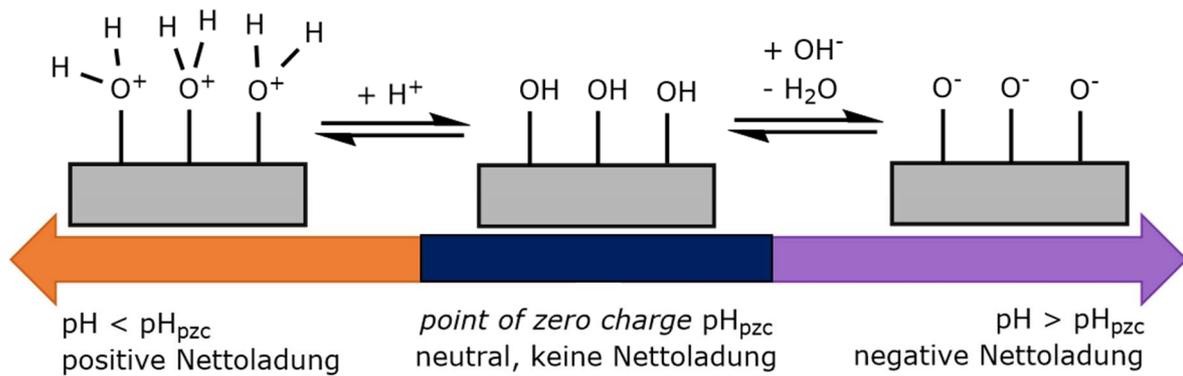
Dabei ist  $\eta$  die Viskosität,  $\kappa$  die elektrische Leitfähigkeit,  $\varepsilon_r$  die relative Permittivität des Dispersionsmediums und  $\varepsilon_0$  die Permittivität des Vakuums.

Die Lage der Scherebene und damit das gemessene Zeta-Potential ist ein charakteristischer Indikator für die elektrochemische Doppelschicht bei gegebenem pH-Wert und Ionenstärke des Suspensionsmediums. Eine Veränderung dieser äußeren Parameter hat demnach einen direkten Einfluss auf die elektrochemische Doppelschicht und damit auch auf das Zeta-Potential.

#### 1.4.2 pH-abhängige Ladung auf Metalloxid-Oberflächen

Der meistverbreitete Mechanismus für eine geladene Oberfläche – bezogen auf Metalloxidpartikel – ist das Ausnutzen der pH-Abhängigkeit der Oberflächenladung. Vorzeichen, Betrag und Dichte der Ladung an der Oberfläche werden im Wesentlichen durch die chemische Struktur der Partikeloberfläche bestimmt. Im Falle von Metalloxiden wie Zirkoniumdioxid, Titandioxid oder Siliziumdioxiden sind Oberflächenhydroxygruppen die ladungsbestimmenden Gruppen. Aufgrund der Säure-Basen-Eigenschaften der Hydroxygruppen ist die Oberflächenladung der Partikel pH-Wert-abhängig.<sup>[171-174]</sup>

Der pH-Wert, an dem die Oberfläche ungeladen ist, wird als *point of zero charge* ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ) bezeichnet. In der Praxis wird häufiger der isoelektrische Punkt (IEP) angegeben, der zusätzlich die Adsorption entgegengesetzt geladener Ionen aus dem Suspensionsmedium berücksichtigt. Der entsprechende Wert ist abhängig von der Ladung des Metallkations sowie von den Ionenradien des Metalls und des Sauerstoffs.<sup>[172]</sup> Einstellung eines pH-Wertes unter dem  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  führt durch Protonierung der OH-Gruppen zu einer positiven Oberflächenladung, während ein höherer pH-Wert durch Deprotonierung der Hydroxygruppen eine negative Oberflächenladung zur Folge hat (Abbildung 8).



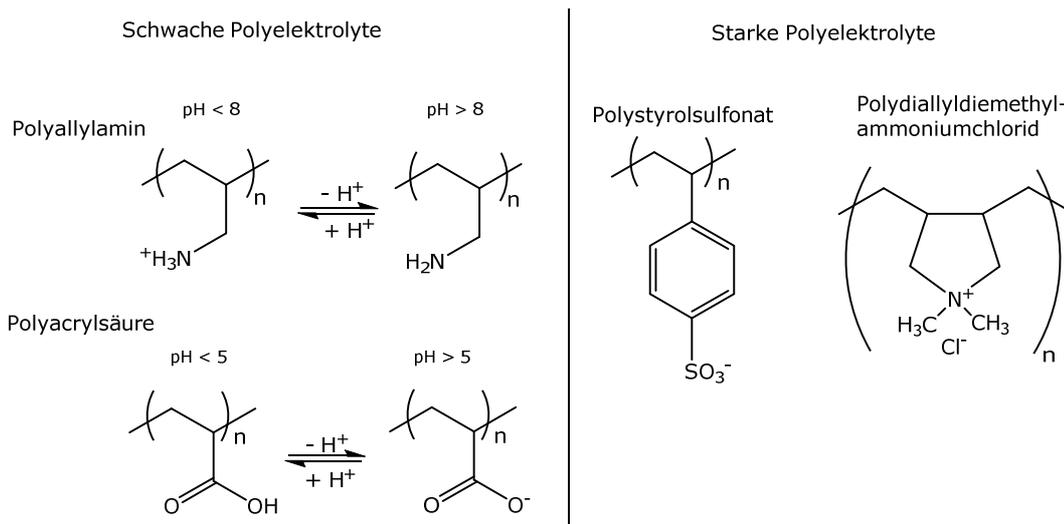
**Abbildung 8:** Schematische Darstellung der Vorgänge ober- und unterhalb des  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  einer Oberfläche, deren Ladung durch Hydroxygruppen bestimmt wird.

Die resultierende Ladung der Oberfläche ist damit stark von den Umgebungsbedingungen abhängig und in Folge dessen nicht permanent. Das Ausnutzen der pH-Abhängigkeit der Oberflächenladung erlaubt zwar eine einfache Änderung der Ladung, ist aber sehr empfindlich gegenüber den Umgebungsbedingungen. So können Lösungsmittel und funktionelle Gruppen den pH-Wert und damit die Ladung der Partikel lokal ändern. Dennoch werden diese Mechanismen genutzt, um beispielsweise kolloidale Systeme wie Silica- oder Titandioxidpartikel in wässriger Suspension bei gegebenem pH-Wert über einen langen Zeitraum zu stabilisieren.<sup>[61, 175]</sup>

#### 1.4.3 Ladung durch polymere Systeme

Eine weitere Möglichkeit für den Aufbau einer stabilen, geladenen Partikeloberfläche ist die Verwendung von Polyelektrolyten: als Ausgangsstoffe zur Synthese von Partikeln oder als Modifikatoren für die Oberfläche von Partikeln. Polyelektrolyte sind nach IUPAC definiert als Makromoleküle, in denen eine wesentliche Anzahl der Monomereinheiten ionisierbare oder ionische Gruppen tragen.<sup>[176]</sup> In polaren Lösungsmitteln ergibt sich damit eine große Anzahl an geladenen funktionellen Gruppen und Gegenionen. Es handelt sich dabei also um Polymere, die eine oder mehrere Ladungen aufweisen.

Flexible Polymere erhalten eine negative Nettoladung durch die Anwesenheit von Carboxylat-, Sulfat- oder Sulfonatgruppen ( $-\text{COO}^-$ ,  $\text{SO}_4^-$  bzw.  $\text{SO}_3^-$ ) oder eine positive Nettoladung durch funktionelle Gruppen wie Ammonium oder protonierte Amine. Geladene Polymere lassen sich einteilen in schwache und starke Polyelektrolyte (siehe Abbildung 9). Die Ladungsdichte von schwachen Polyelektrolyten ist dabei abhängig vom pH-Wert der Lösung. Beispiele hierfür sind Polyacrylsäure und Polyallylamin. Bei starken Polyelektrolyten liegen die ionischen Gruppen in Lösung weitestgehend dissoziiert vor. Demnach ist die Ladungsdichte vom pH-Wert der Lösung nahezu unabhängig (z. B. Polystyrolsulfonat und Polydiallyldimethylammoniumchlorid).<sup>[177-178]</sup>



**Abbildung 9: Beispiele für schwache und starke Polyelektrolyte.**

Partikelsysteme, die schwache Polyelektrolyten enthalten, sind z. B. durch Dispersionspolymerisation von Polyacrylsäure synthetisierte Partikel oder mit Polyallylamin-Hydrochlorid modifizierte Latex-Partikel.<sup>[179-180]</sup> Ebenso wie die eingesetzten Polyelektrolyten sind in diesen Fällen auch die erzeugten Ladungsdichten der erhaltenen Partikel von der Säure- bzw. Basenstärke der entsprechenden funktionellen Gruppen und damit ebenfalls vom eingestellten pH-Wert abhängig.

Weitere polymere Systeme, die permanente Ladungen an Partikeloberflächen bewirken, sind z. B. Partikel, die durch Polymerisation bzw. Copolymerisation von starken Polyelektrolyten wie Poly-Kalium-3-Sulfopropylmethacrylat oder Poly-[2-(Methacryloyloxy)ethyl]trimethylammoniumchlorid synthetisiert werden.<sup>[181-182]</sup> Des Weiteren können auch Schichten von Polyelektrolyten, wie Polystyrolsulfonat und Polyethylenimin, alternierend durch elektrostatische Wechselwirkungen an der Oberfläche von Partikeln abgeschieden werden (siehe auch *Layer-by-Layer*-Verfahren in Abschnitt 1.7).<sup>[183]</sup>

Auch durch oberflächeninitiierte Polymerisationen wie z. B. die Atomtransfer-radikalpolymerisation (ATRP) können die Partikel mit Polymeren funktionalisiert werden. Dafür wird ein Initiator-molekül an die Partikeloberfläche gebracht, von dem ausgehend die Polymerketten wachsen können. Es gibt zwei mögliche Wege, polymere Ladungsträger durch diese Methode auf die Partikel aufzubringen.

Einerseits können Monomere von starken, geladenen Polyelektrolyten direkt in der ATRP eingesetzt werden. Von großem Vorteil ist dabei, dass nach der Polymerisation und anschließender Aufreinigung keine weiteren Modifikationen mehr nötig sind und die Partikel direkt verwendet werden können. Allerdings scheint die Polymerisation von geladenen

Monomeren in der für die ATRP üblichen kontrollierten Weise dadurch begrenzt zu sein, dass diese Monomere dazu tendieren, mit dem katalytischen Kupferkomplex zu wechselwirken.<sup>[184]</sup>

Andererseits besteht die Möglichkeit zunächst ungeladene Monomere mit funktionellen Gruppen zu polymerisieren, die anschließend durch weitere Funktionalisierung in die entsprechenden geladenen Polyelektrolyte überführt werden können.

Folgende Monomere können zur anionischen bzw. kationischen Modifizierung der Partikel durch oberflächeninitiierte ATRP verwendet werden (eine genauere Betrachtung der einzelnen Synthesen findet sich in Abschnitt 1.5.3):

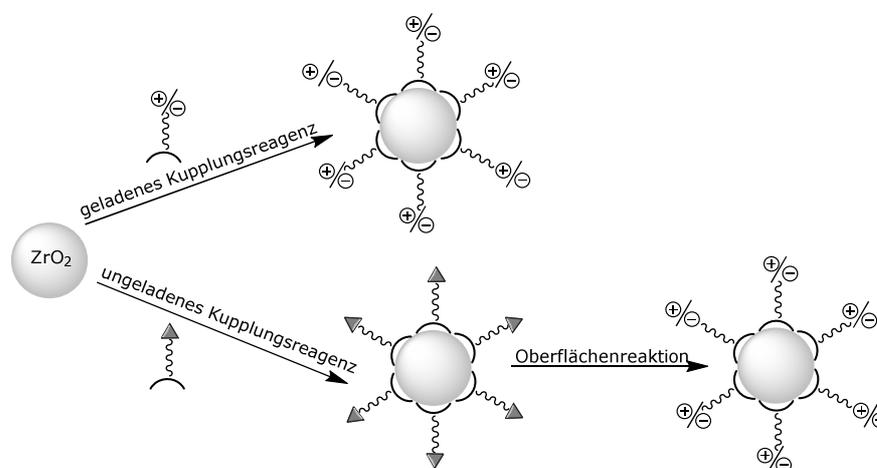
1. Eine anionische Modifizierung kann durch geladene Monomere wie Kalium-3-Sulfopropylmethacrylat (SPMA), Natrium-Methacrylat (NaMAA), Natrium-Styrolsulfonat (NaStS) oder Natrium-Vinylbenzoat (NaVBA) erreicht werden.<sup>[185-189]</sup> Ungeladene Polymere, die nachträglich in eine anionische Spezies umgewandelt werden können, sind z. B. Polystyrol und Polyglycidylmethacrylat.<sup>[190-192]</sup> Die Einführung einer Sulfonsäuregruppe erfolgt durch Sulfonierung der aromatischen Gruppen des Polystyrols oder durch Ringöffnung der Epoxidgruppen von Polyglycidylmethacrylat mit Natriumhydrogensulfit.<sup>[193-195]</sup>
2. Die kationische Modifizierung kann durch Polymerisation des geladenen Monomers 2-(Methacryloyloxy)ethyltrimethylammoniumchlorid (METAC) erzielt werden.<sup>[188, 196-198]</sup> Als ungeladene Polymere bieten sich solche an, die Aminogruppen besitzen – wie z. B. 2-Dimethyl-aminoethylmethacrylat (DMAEMA) oder 2-Diethylaminoethylmethacrylat (DEAEMA).<sup>[185, 199-201]</sup> Durch Alkylierung der Aminogruppen mit Ethylbromid oder Methyljodid können die entsprechenden Polykationen erzeugt werden.<sup>[202-203]</sup>

#### 1.4.4 Ladung durch molekulare Systeme

Neben Polyelektrolyten, die eine hohe Ladungsdichte ermöglichen, können anorganische Partikel mit molekularen Kupplungsreagenzien funktionalisiert werden, die ionische Funktionalitäten wie Sulfonatanionen oder quartäre Ammoniumkationen besitzen. Solche modifizierten Partikel sind in der Literatur bisher kaum zu finden; Funktionalisierungen dieser Art wurden hauptsächlich für Edelmetallpartikel beschrieben.

Beispiele hierfür sind zum einen Silbernanopartikel, die mit negativ geladenem 3-Mercaptopropansulfonat modifiziert wurden bzw. die Funktionalisierung von Goldnanopartikeln mit positiv geladenem *N,N,N*-Trimethyl(11-mercaptoundecyl)ammoniumchlorid.<sup>[197, 204]</sup>

Grundsätzlich gibt es zwei verschiedene Möglichkeiten, eine geladene anorganische Nanopartikeloberfläche durch Modifizierung mit organischen Kupplungsreagenzien zu erreichen (siehe Abbildung 10).



**Abbildung 10:** Zwei mögliche Wege um geladene anorganische Nanopartikeloberflächen durch Modifikation mit organischen Kupplungsreagenzien zu erreichen.

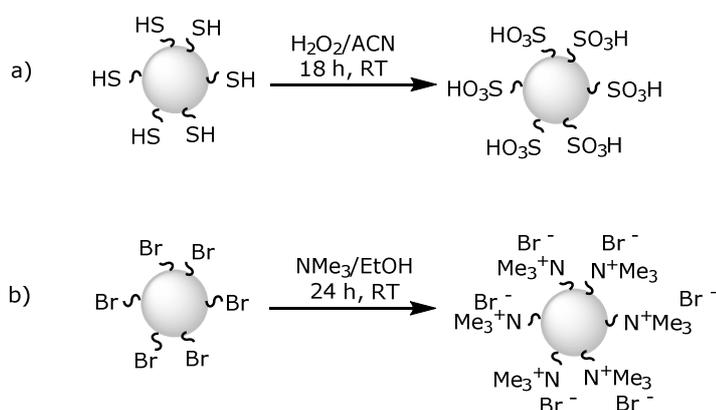
Einerseits können ionische Gruppen wie quartäre Ammonium-, Sulfonat- oder Carboxylgruppen funktionelle Bestandteile des phosphororganischen Kupplungsreagenzes sein. Damit würden die Nanopartikel direkt mit den geladenen Gruppen modifiziert werden.

Ein Vorteil dieser Methode ist, dass außer dem Waschen der Partikel nach der Funktionalisierung keine weiteren Verarbeitungsschritte nötig sind. Der nachteilige Effekt einer direkten Modifizierung mit geladenen Phosphonsäuren kann auf verschiedene Wechselwirkungen der ionischen Gruppen zurückgeführt werden. So können z. B. geladene funktionelle Gruppen auch durch elektrostatische Wechselwirkungen direkt an die Partikeloberfläche anbinden. Dies wurde unter anderem durch die Adsorption von Decyltrimethylammoniumbromid und Dodecyltrimethylammoniumbromid an  $SiO_2$ -Partikeln oder auch durch die elektrostatische Anbindung von Natriumdodecylsulfat an die Oberfläche von  $TiO_2$ -Partikeln gezeigt.<sup>[94, 103, 205]</sup> Diese Anbindung ist schwächer als die kovalente Bindung der Phosphonsäure an die Oberfläche, stellt aber trotzdem eine Konkurrenzreaktion zu dieser dar.

Darüber hinaus können die geladenen funktionellen Gruppen des Kupplungsreagenzes auch untereinander wechselwirken, so dass es zu elektrostatischer Abstoßung kommt. Durch die gegenseitige Abstoßung der ionischen Endgruppen und deren Versuch, einen größtmöglichen Abstand zueinander einzunehmen, kann es zu einer Verringerung der Oberflächenbelegung mit den entsprechenden Kupplungsreagenzien kommen. In verschiedenen Studien von Xu,

Rouhana und Rooth wurde die Modifizierung von flachen und partikulären Edelmetallsubstraten mit geladenen  $\omega$ -sulfonatmodifizierten Thiolen mit unterschiedlichen Kettenlängen untersucht. Dabei konnte aufgrund elektrostatischer Wechselwirkungen eine geringere Belegungsichte der geladenen Kupplungsreagenzien im Vergleich zu neutralen Modifikatoren nachgewiesen werden.<sup>[97, 206-207]</sup>

Die zweite Möglichkeit, geladene anorganische Nanopartikeloberflächen durch Modifizierung mit organischen Kupplungsreagenzien zu erreichen, verläuft über den Umweg über die Funktionalisierung mit ungeladenen Kupplungsreagenzien. Dabei werden Phosphonsäuren mit speziellen funktionellen Gruppen wie z.B. Bromid oder Thiol an die Oberfläche angebracht und die Ladung erst durch nachträgliche Reaktion der entsprechenden Gruppen an der Partikeloberfläche eingeführt. Als Reaktionen kommen dabei z.B. Oxidationsreaktionen oder nukleophile Substitutionen in Betracht (Abbildung 11).



**Abbildung 11:** Beispiele für mögliche Reaktionen, die nach der Funktionalisierung an der Partikeloberfläche durchgeführt werden könnten: a) Oxidation eines Thiois mit  $\text{H}_2\text{O}_2$ , b) Nukleophile Substitution eines Bromatoms gegen Trimethylamin.

Ein Vorteil dieses Syntheseweges ist eine höhere Belegung der Partikeloberfläche, da einerseits die Kupplungsreagenzien untereinander keine abstoßenden Wechselwirkungen zeigen und andererseits auch keine störenden zusätzlichen Wechselwirkungen der funktionellen Gruppen mit der Partikeloberfläche stattfinden. Ein Nachteil dieses Modifizierungsweges ist jedoch, dass die Partikel einen weiteren Reaktionsschritt durchlaufen müssen, um die funktionellen Gruppen in die entsprechenden ionischen Formen umzuwandeln. Des Weiteren müssen diese Reaktionen der organischen Kupplungsreagenzien unkompliziert genug sein, um auch nach Anbindung an die Partikeloberfläche noch zu gelingen.

Von derartigen chemischen Endgruppenreaktionen unterschiedlicher  $\omega$ -terminierten Kupplungsreagenzien nach Anbindung an der Oberfläche wurde in der Literatur schon häufiger berichtet.<sup>[124]</sup> Eine der ersten Studien von Netzer und Sagiv beschreibt Silanmonolagen mit

Vinylendgruppen auf Siliziumoberflächen, die durch Hydroborierung und Oxidation in Hydroxygruppen umgewandelt werden können. [208] Balachander *et al.* untersuchten Monolagen von bromterminierten Silanen auf Glas, die durch Umsetzung mit  $\text{NaN}_3$  quantitativ in die entsprechenden Azidengruppen transformiert werden können. Durch eine weitere Reaktion an der Oberfläche ließen sich wiederum diese Azidengruppen mit  $\text{LiAlH}_4$  zu Aminogruppen reduzieren. [209] Die Gruppe um Wenzler zeigte, dass auch eine Reduktion von auf Glasoberflächen gebundenen thioacetatmodifizierten Silanen zu den korrespondierenden Thiolen mit  $\text{LiAlH}_4$  möglich ist. [210] Die Oxidation von oberflächengebundenen Thiolen mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu den jeweiligen Sulfonaten oder Sulfonsäuren spielt insbesondere bei der Synthese von neuen sauren Feststoffkatalysatoren eine wichtige Rolle und wurde von mehreren Forschungsgruppen intensiv untersucht. [90, 211-213]

## 1.5 Polymerbürsten

Als Polymerbürsten (englisch: *polymer brushes*) wird eine Anordnung von Polymerketten bezeichnet, die mit einem Kettenende an eine Oberfläche gebunden sind. Polymerbürsten bieten einige Vorteile gegenüber anderen Modifikationsmethoden (wie z. B. selbstangeordneten Monolagen). Sie verbinden mechanische und chemische Beständigkeit mit einem hohen Maß an synthetischer Flexibilität – insbesondere für die Einführung von vielen unterschiedlichen funktionellen Gruppen. Darüber hinaus besteht ein steigendes Interesse für die Verwendung von funktionellen oder Diblockpolymerbürsten. Durch sie können aktive Oberflächen geschaffen werden, die ihre Eigenschaften durch einen externen Auslöser verändern können. Zu diesen Eigenschaften zählen beispielsweise Hydrophilizität oder Biokompatibilität, die durch Temperatur, pH-Wert oder Salzkonzentration (im Falle von Polyelektrolyten) gezielt eingestellt werden können. [214-216]

### 1.5.1 Methoden: *grafting-to* und *grafting-from*

Grundsätzlich sind zwei Wege möglich, um Polymerketten an eine Oberfläche anzubinden. Diese lassen sich am besten durch die englischen Bezeichnungen als *grafting-to*- und *grafting-from*-Ansätze beschreiben (Abbildung 12).

Bei der *grafting-to*-Methode besitzen die Polymerketten an einem Ende eine Ankergruppe, die mit funktionellen Gruppen auf der Oberfläche des Substrats wechselwirken kann. Die Synthese der Polymerbürsten ist auf diese Weise mit geringem experimentellen Aufwand durchführbar, jedoch mit einigen Nachteilen verbunden. Da die Oberfläche durch bereits gebundene Polymerketten abgeschirmt wird, werden weitere Polymerketten sterisch daran gehindert, sich

ebenfalls an der Oberfläche anzubinden. So ist es mit dieser Methode schwierig, hohe Dichten der Polymerbürsten zu erreichen. Zusätzlich ist die mögliche Filmdicke durch das Molekulargewicht des Polymers in Lösung begrenzt, sodass Schichtdicken von mehr als 100 nm aufgrund der Löslichkeit nur schwer zu realisieren sind. Auch die Einführung von funktionellen Gruppen ist erschwert, da es zu elektrostatischen, hydrophoben oder kovalenten Wechselwirkungen zwischen den reaktiven Gruppen im Polymer und denen auf der Oberfläche kommen kann. Ein weiterer Nachteil betrifft Polymerbürsten, die über nicht-kovalente Wechselwirkungen an die Oberfläche angeheftet werden. Die Anbindung ist in diesem Fall ein reversibler Prozess und kann beispielsweise unter Bedingungen, bei denen hohe Scherkräfte wirken, aufgehoben werden.

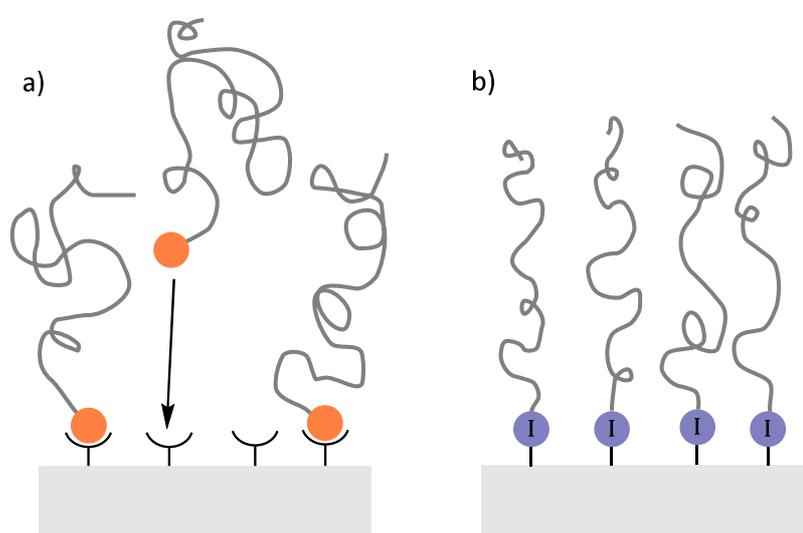


Abbildung 12: Schematische Darstellung der Möglichkeiten zur Anbringung von Polymerbürsten an Oberflächen: a) *grafting-to* b) *grafting-from*.

Im Gegensatz dazu bietet die *grafting-from*-Methode – oder auch oberflächeninitiierte Polymerisation – eine gute Alternative mit Kontrolle über Funktionalität, Dichte und Filmdicke der entstehenden Polymerbürsten. Hier wird das planare oder partikuläre Substrat mit einem Kupplungsreagenz modifiziert, das einen Polymerisationsinitiator als funktionelle Endgruppe besitzt. Mit der richtigen Ankergruppe (z. B. Thiol auf Gold, Silane auf Glass und Si/SiO<sub>2</sub>, Phosphonsäuren auf ZrO<sub>2</sub> oder TiO<sub>2</sub>, siehe auch Abschnitt 1.2) lässt sich so fast jede beliebige Oberfläche für die Polymerisation vorbereiten. Durch die kleinere Größe und dem damit geringeren sterischen Anspruch des Initiator-Kupplungsreagenzes (im Vergleich zu einem Makromolekül bei der *grafting-to*-Methode) kann so eine dichtere Belegung der Oberfläche mit Polymerketten erreicht werden. Im Idealfall ist die Polymerisation nicht nur oberflächeninitiiert, sondern auch beschränkt auf die Oberfläche, sodass keine Polymerisation in Lösung stattfindet.

Je nach eingesetztem Initiator sind alle populären Polymerisationsmethoden auch als oberflächeninitiierte Variante möglich und wurden schon untersucht. Prucker und Rühle modifizierten verschiedene Silicasubstrate mit einem monochlorsilylfunktionalisierten Azoinitiator und untersuchten die freie radikalische Polymerisation von Styrol. Sie erhielten lineare, kovalent gebundene Polymerbürsten mit hohen Filmdichten und Molekulargewichten.<sup>[217-218]</sup>

Um eine größere Kontrolle über Polydispersitäten, Filmdichten und Polymerzusammensetzungen zu erreichen und gleichzeitig die Möglichkeit zu haben, Blockcopolymere direkt auf der Oberfläche zu synthetisieren, sind kontrollierte, lebende Polymerisationen jedoch von großem Vorteil.

### 1.5.2 Kontrollierte bzw. lebende radikalische Polymerisation

Eine lebende Polymerisation ist nach Szwarc definiert als eine „Kettenreaktion ohne Übertragungs- und Abbruchreaktionen“.<sup>[219]</sup> Sie erlaubt die Synthese von Polymeren mit konkreter Zusammensetzung und Architektur sowie kontrolliertem Molekulargewicht und einer engen Molekulargewichtsverteilung.<sup>[220]</sup> Die Voraussetzungen dafür liefern z. B. die anionische, die kationische, die ringöffnende und die ringöffnende Methathesepolymerisation.<sup>[221-224]</sup> Für oberflächeninitiierte Varianten dieser Polymerisationen lassen sich ebenfalls Beispiele in der Literatur finden.

Advincula *et al.* verwendeten mit Diphenylethylengruppen modifizierte Gold- und Silicasubstrate, die durch *n*-Buthyllithium aktiviert wurden, zur anionischen lebenden Polymerisation von Styrol. Sie erreichten jedoch bei Reaktionszeiten von mehreren Tagen nur Schichtdicken bis zu 16 nm.<sup>[225]</sup> In einer Studie von Zhao und Brittain zur kationischen Polymerisation von Styrol wurden Monolagen mit Cumylmethyletherendgruppen auf Si-Wafern aufgebracht. Nach Aktivierung mit TiCl<sub>4</sub> und unter Verwendung von Di-*tert*-Butylpyridin als Protonenfänger erhielten sie Schichtdicken von bis zu 30 nm in kurzer Zeit, jedoch nur bei Reaktionstemperaturen von 78 °C. Die Bildung von freiem Polystyrol in der Lösung konnte durch den Protonenfänger hingegen nicht unterdrückt werden.<sup>[226]</sup> Husseman *et al.* untersuchten die durch Aluminiumalkoxide katalysierte ringöffnende Polymerisation von  $\epsilon$ -Caprolactam auf Goldoberflächen, die mit Diethylenglycolgruppen funktionalisiert wurden. Mit Diethylaluminiumalkoxiden als Katalysator konnten bei RT innerhalb weniger Stunden Schichtdicken bis zu 70 nm aufgebaut werden.<sup>[227]</sup> Die ringöffnende Methatesepolymerisation von Norbonenderivaten untersuchte die Arbeitsgruppe um Whitesides. Aktive, oberflächengebundene katalytische Zentren auf Si-Wafern wurden durch Modifizierung der

Oberfläche mit norbonenfunktionalisierten Trichlorsilanen und anschließendes Eintauchen in die Lösung eines Grubbs-ROMP-Katalysators erhalten. Schnelle, kontrollierte Polymerisation führte zu Schichtdicken von 90 nm innerhalb von 30 min.<sup>[228]</sup>

Die genannten Methoden sind allerdings auf eine geringe Auswahl an polymerisierbaren Monomeren beschränkt, mit einem hohen präparativen Aufwand verbunden und empfindlich gegenüber Verunreinigungen der Monomere. Sie erfordern darüber hinaus zum Teil die Verwendung von komplexen, luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Katalysatoren. Die konventionelle radikalische Polymerisation hingegen ist gegenüber äußeren Einflüssen wesentlich unempfindlicher. Allerdings ist die Kontrolle über die Zusammensetzung und Architektur der Polymere durch irreversible Kettenübertragungen und Abbruchreaktionen nicht möglich. Die Übertragbarkeit der Eigenschaften lebender Polymerisationen auf eine radikalische Polymerisation wurde in den letzten Jahren intensiv untersucht.<sup>[229-234]</sup>

Ein lebender bzw. kontrollierter Reaktionsverlauf einer freien radikalischen Polymerisation ist dann möglich, wenn die Abbruchreaktionen durch Herabsetzung der Radikalkonzentration unterdrückt werden. Eine niedrige Stationärkonzentration an Radikalen wird durch das Gleichgewicht zwischen einer schlafenden Spezies und einer aktiven Spezies ermöglicht. Die polymerisationsinaktive, schlafende Spezies steht in einem schnellen reversiblen Austausch mit der aktiven Spezies, wobei das Gleichgewicht dieser Austauschreaktion weit auf der Seite der schlafenden Spezies liegt. Die aktive Spezies kann als freies Radikal mit Monomeren unter Kettenwachstum reagieren. Dadurch entsteht wiederum ein Radikal, das am Gleichgewicht zwischen schlafender und aktiver Spezies beteiligt ist.

Diesem grundlegenden Prinzip gehorchen alle Verfahren zur kontrollierten radikalischen Polymerisation. Dazu gehören unter anderem:

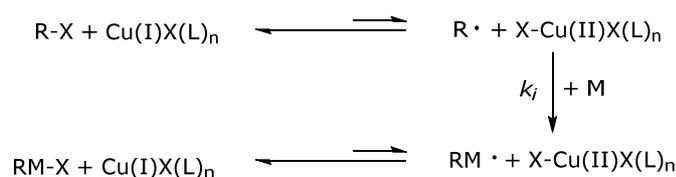
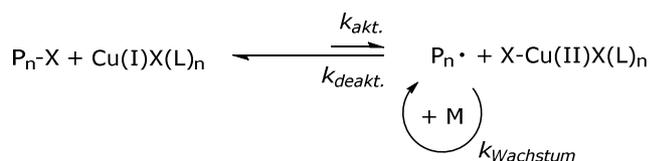
1. *Stable Free Radical Polymerization* (SFRP): Hierbei wird das Prinzip des reversiblen Kettenabbruchs durch Verwendung von stabilen Radikalen auf Basis von linearen oder cyclischen Nitroxiden wie z. B. 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-oxyl (TEMPO) ausgenutzt. Die Reaktion wird daher auch *Nitroxide Mediated Polymerization* (NMP) genannt.<sup>[230, 235]</sup> Oberflächeninitiierte NMP wurde beispielsweise in einer Arbeit von Husseman *et al.* zur Synthese von 100 nm dicken Polystyrolschichten auf Si-Wafern angewandt. Durch Erhitzen auf 120 °C wird der oberflächengebundene Alkoxyamininitiator in ein Alkyl- sowie das stabile Nitroxidradikal TEMPO gespalten, wodurch die Polymerisation gestartet wird.<sup>[215]</sup>

2. *Reversible Addition Fragmentation and Chain Transfer Process* (RAFT): Vinylmonomere lassen sich bei der RAFT-Polymerisation durch Einsatz von substituierten Dithioestern kontrolliert polymerisieren.<sup>[236-237]</sup> Baum und Brittain immobilisierten z. B. eine Monolage eines Azoinitiators (ähnlich AIBN) auf Silicaoberflächen. Unter Verwendung von Dithiobenzoat als Kettentransferreagenz polymerisierten sie Schichten von Polymethylmethacrylat (28 nm), Poly-*N,N*-Dimethylacrylamid (11 nm) und Polystyrol (11 nm) innerhalb von 48 h bei 90 °C.<sup>[238]</sup>
3. *Atom Transfer Radical Polymerization* (ATRP): Die ATRP wurde in dieser Arbeit als Polymerisationsmethode gewählt und wird daher im Folgenden genauer vorgestellt.

### 1.5.3 Atom Transfer Radikal Polymerization (ATRP) und Activator Regenerated by Electron Transfer (ARGET) ATRP

Die ATRP wurde 1995 von Matyjaszewski und Sawamoto unabhängig voneinander entwickelt und ist innerhalb der kontrollierten radikalischen Polymerisationen die Methode, die in den letzten Jahren am häufigsten untersucht wurde.<sup>[231, 233, 239-240]</sup> Das Prinzip der ATRP basiert auf der reversiblen Übertragung eines Halogenatoms von einer Übergangsmetallkomplexverbindung auf eine radikalisch aktive Verbindung unter Ausbildung eines organischen Radikals. Der katalytische Prozess kann durch viele redoxaktive Übergangsmetallkomplexe aktiviert werden. Die kupferkatalysierte ATRP ist die bekannteste Methode, andere Untersuchungen basieren auf der Verwendung von Ruthenium, Eisen, Molybdän, Osmium und anderen Metallen.<sup>[241]</sup> Der Mechanismus ist in Abbildung 13 am Beispiel einer Cu(I)-katalysierten Polymerisation dargestellt.

Als Initiator für die Polymerisation dient ein geeignetes Organohalogenid R-X (mit X = Cl, Br), typischerweise ein  $\alpha$ -Halogenester. Durch Zugabe des Katalysators Cu(I)X(L)<sub>n</sub>, stabilisiert durch einen Liganden L, wird das Halogenatom abstrahiert. Dabei wird der Katalysator oxidiert zu X-Cu(II)X(L)<sub>n</sub> und es entsteht ein freies Radikal R• und damit ein aktives Kettenende. Das Kettenwachstum wird initiiert, wenn diese aktive Spezies mit einem Monomer M unter Bildung von RM• reagiert. Mit dem im ersten Schritt gebildeten, deaktivierenden Cu(II)-Komplex wird das Radikal wieder reversibel in die schlafende Form überführt. Das Kettenwachstum erfolgt in analoger Weise durch Reaktion des stetig wachsenden Organohalogenids mit dem Cu(I)-Komplex unter Addition eines weiteren Monomermoleküls an das gebildete Radikal. Die neu gebildeten aktiven Spezies stehen durch Reaktion mit der oxidierten Komplexverbindung erneut im Gleichgewicht mit der inaktiven schlafenden Spezies. Dieser Schritt wiederholt sich bis zum restlosen Verbrauch des Monomers.

InitiierungKettenwachstumKettenabbruch**Abbildung 13: Mechanismus der kupferkatalysierten ATRP.**

Die Polymerisationsgeschwindigkeit kann dabei von vielen Faktoren beeinflusst werden, darunter beispielsweise:

1. Die Art und Konzentration des eingesetzten Initiators und des Übergangsmetallkomplexes, da diese durch unterschiedliche Aktivitäten einen Einfluss auf das Gleichgewicht zwischen aktiver und schlafender Spezies ausüben.<sup>[239, 242-243]</sup>
2. Die Reinheit des Cu(I)-Halogenids, da Verunreinigungen mit Cu(II) eine deaktivierende Wirkung besitzen.<sup>[243-244]</sup>
3. Die verwendeten Monomere und Lösungsmittel, da durch sie das Löslichkeitsprodukt der Katalysatoren bestimmt wird. Zudem steigen die Gleichgewichtskonstanten des Kettenwachstums der ATRP mit der Polarität des Lösungsmittels stark an, wodurch die stärker polare Cu(II)-Spezies besser stabilisiert wird.<sup>[239, 242-243]</sup>
4. Der Restsauerstoff im Reaktionsgefäß, da dieser im Stande ist, das Übergangsmetall zu oxidieren, wodurch die Konzentration des Katalysators herabgesetzt wird.<sup>[239, 242-243, 245]</sup>

Als Nebeneffekt der nicht vollständig auszuschließenden Kettenabbruchreaktion kann sich das Gleichgewicht zwischen Cu(I)- und Cu(II)-Spezies ungünstig in Richtung der deaktivierenden oxidierten Form verschieben.<sup>[246]</sup> Des Weiteren muss der Katalysator nach der Polymerisation vollständig entfernt werden, um farblose Polymere mit hoher Reinheit zu erhalten. Obwohl einige Fortschritte bezüglich der Aufreinigung der Produkte gemacht wurden, gestaltet sich die Aufarbeitung von Polymermischungen immer noch schwierig.<sup>[246]</sup>

Eine Lösungsmöglichkeit bietet hier die *Activators Regenerated by Electron Transfer* (ARGET) ATRP, bei der ein Überschuss an Reduktionsmittel hinzugegeben wird, um Cu(I) aus Cu(II) zu regenerieren und somit eine geeignete Balance oxidierter und nicht-oxidierter Spezies im System zu erhalten <sup>[246]</sup> (siehe Abbildung 14).

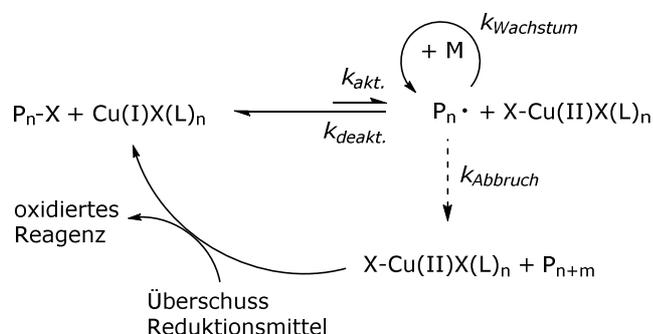


Abbildung 14: Mechanismus der ARGET-ATRP.

Die Verwendung von Reduktionsmitteln sorgt dafür, dass die Konzentration des Katalysators deutlich herabgesetzt werden kann, sodass nur noch Mengen im ppm-Bereich für eine kontrollierte Reaktion nötig sind. In den meisten Fällen verbleibt der Übergangsmetallkatalysator aufgrund seiner geringen Konzentration beim Ausfällen des Polymeren in Lösung und lässt sich so einfach abtrennen. Ein weiterer Vorteil der ARGET-ATRP gegenüber der herkömmlichen ATRP ist, dass sie Sauerstoff oder andere Radikalfänger in der Reaktion zu einem gewissen Teil toleriert. Die aufwändige Entgasung der Reaktionslösung(en) entfällt daher. Dennoch können Polymere mit gut definierten Molekulargewichten synthetisiert werden.<sup>[239, 247-248]</sup> Als Reduktionsmittel wurden verschiedene Verbindungen erfolgreich eingesetzt, darunter Zinn(II)-2-Ethylhexanoat ( $Sn(EH)_2$ ), Glucose, Ascorbinsäure, Phenol, Hydrazin, Phenylhydrazin, stickstoffhaltige Comonomere oder Cu(o).<sup>[239, 249-256]</sup>

Eine der ersten Studien zur oberflächeninitiierten ATRP veröffentlichten Ejaz *et al.* im Jahr 1998. Als Initiator für die Polymerisation von Methylmethacrylat (MMA) immobilisierten sie 2-(4-Chlor-sulfonylphenyl)ethyltrimethoxysilan auf der Oberfläche von Si-Wafern. Die Polymerisation wurde in Diphenylether mit dem Katalysatorsystem  $CuBr/2,2'$ -Bipyridin bei 90 °C durchgeführt. Die durch Ellipsometrie bestimmten Schichtdicken erreichten eine Größe bis zu 70 nm nach 10 h Reaktionsdauer.<sup>[257]</sup> Es folgten etliche Studien zu unterschiedlichen Substraten wie Goldoberflächen, anorganischen Partikeln, organischen Latexen, Dendrimeren oder auch funktionalisierten, linearen Polymeren und verschiedenen Polymeren wie pMMA, Poly-N-Isopropylacrylamid (pNIPAAm), Polyhydroxyethylmethacrylat (pHEMA), Polystyrol (pS), Polybutylacrylat (pBA).<sup>[258-269]</sup>

Für diese Arbeit sind insbesondere solche Monomere von Bedeutung, die entweder direkt eine positive oder negative Ladung tragen oder die funktionelle Gruppen besitzen, die nach der Polymerisation durch weitere Reaktionen in die entsprechende ladungstragende Gruppe umgewandelt werden können.

Für die anionische Modifizierung von Partikeloberflächen durch oberflächeninitiierte ATRP werden in der Literatur verschiedene Verbindungen beschrieben, darunter anionische Monomere wie Kalium-3-Sulfopropylmethacrylat (SPMA), Natrium-Methacrylat (NaMAA), Natrium-Styrolsulfonat (NaStS) oder Natrium-Vinylbenzoat (NaVBA).<sup>[185-189]</sup>

Eine Studie von Wan *et al.* bezüglich Antifouling-Beschichtungen wies die erfolgreiche Polymerisation von SPMA und NaMAA auf Si-Wafern mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) nach. Eine Monolage von 3-Trichlorsilylpropyl-2-brom-2-methylpropanoat auf dem Si-Wafer diente dabei als Initiator. SPMA wurde in H<sub>2</sub>O/MeOH (2:1, v:v) mit 2,2'-Bipyridin als Liganden für CuBr (Verhältnis 3:1) für 1 h bei RT polymerisiert. Für Na-MAA wurde reines Wasser als Lösungsmittel sowie das Ligandensystem 2,2'-Bipyridin/CuBr (2:1) verwendet und die Polymerisation für 30 min bei 60 °C durchgeführt.<sup>[188]</sup>

Die Forschungsgruppe um Llarena untersuchte die Polymerisation von SPMA auf Kohlenstoffnanoröhrchen. Dazu wurde 2-Brom-2-methylpropionsäure als Initiator an die Oberfläche der Nanoröhrchen kondensiert. SPMA wurde in DMF/H<sub>2</sub>O (3:2, v:v) mit 2,2'-Bipyridin und CuCl (1:1) über Nacht bei 40 °C polymerisiert. Durch eine deutliche Absenkung des Zeta-Potentials konnte eine erfolgreiche Polymerisation festgestellt werden, obwohl sich durch transmissions-elektronenmikroskopische Aufnahmen nur eine relativ geringe Schichtdicke von 2 nm ergab.<sup>[189]</sup>

Eine Studie von Chen *et al.* zur Polymerisation von NaStS und NaVBA auf SiO<sub>2</sub>-Partikeln mit einer Größe von 300 nm dokumentierte lediglich geringe Polymergehalte von 2,9 % für NaStS und 6 % für NaVBA. Für beide Monomere wurde 2,2'-Bipyridin mit CuBr (8:4) als Katalysatorsystem verwendet. NaStS wurde in H<sub>2</sub>O/MeOH (3:1, v:v) für 3 h bei RT polymerisiert, während NaVBA in Wasser bei 60 °C für 3 h zum Polymer reagierte.<sup>[185]</sup>

Li *et al.* untersuchten mit NaStS funktionalisierte, mesoporöse SiO<sub>2</sub>-Partikel (SBA-15) für die Anwendung als saurer Feststoffkatalysator. Dazu verankerten sie den Initiator 4-Chlormethylphenyltrimethoxysilan zunächst auf der Oberfläche. Anschließend wurde NaStS mit CuCl und 2,2'-Bipyridin in Wasser unter Refluxbedingungen für 16 h polymerisiert, wodurch ein durch TGA bestimmter Polymergehalt von bis zu 33 % erreicht werden konnte.<sup>[186]</sup>

Als ungeladene Polymere, die nachträglich in die anionisch geladene Spezies umgewandelt werden können, werden Polystyrol und Polyglycidylmethacrylat erwähnt. Die Einführung einer Sulfonsäuregruppe in die entsprechenden Polymere geschieht entweder durch Sulfonierung der aromatischen Gruppen des Polystyrols oder durch Ringöffnung der Epoxidgruppen von Polyglycidylmethacrylat mit Natriumhydrogensulfid.<sup>[193-195]</sup>

Polystyrol wird an Oberflächen vorzugsweise anionisch oder radikalisch als in einer ATRP polymerisiert.<sup>[270-271]</sup> Eine Studie von Ilčíková *et al.* beschreibt die SI-ATRP von Polystyrol auf der Oberfläche von Kohlenstoffnanoröhrchen. Der Initiator 2-Brompropionylbromid wurde durch Veresterung mit den Oberflächenhydroxygruppen immobilisiert und die anschließende Polymerisation in Anisol mit PMDETA/CuBr (1:1) als Katalysatorkomplex bei 80 °C für 28,5 h durchgeführt. Der durch TGA ermittelte Polymergehalt lag bei 48 % und TEM-Aufnahmen zeigten eine Schichtdicke von 3-4 nm.<sup>[192]</sup>

Die oberflächeninitiierte ARGET-ATRP von GMA auf Micropartikeln mit einer Acrylonitril/Methacrylnitril/2-Hydroxyethylmethacrylat-Copolymer-Hülle beschrieben Jonsson *et al.* Sie verwendeten als Initiator 2-Bromisobutyrylbromid, das kovalent an die Oberfläche gebunden war. Die Polymerisation von GMA wurde in Toluol mit dem Katalysatorsystem PMDETA/CuBr<sub>2</sub>/Ascorbinsäure (1:1:0,4) bei 30 °C durchgeführt. Nach 2 h Reaktionszeit zeigte sich eine Monomerkonversion von 36 %.<sup>[191]</sup> Liu *et al.* polymerisierten GMA in einer ATRP auf Magnesiumhydroxidpartikeln mit einer Größe von 1,5 µm. Dazu wurde 2-Bromisobutyrylbromid durch Reaktion auf der Partikeloberfläche immobilisiert und die anschließende Polymerisation von GMA in DMF mit PMDETA als Ligand und CuBr (1:1) bei 30 °C durchgeführt. Nach 300 min Reaktionszeit ergab sich eine durch TGA-Daten ermittelte Schichtdicke von 197 nm.<sup>[190]</sup>

Als kationisches Monomer für den Einsatz in einer SI-ATRP wird in der Literatur fast ausschließlich der Einsatz von 2-(Methacryloyloxy)ethyltrimethylammoniumchlorid (METAC) auf flachen Substraten erwähnt.<sup>[188, 196-198]</sup>

Osborne *et al.* polymerisierten METAC auf Goldsubstraten ausgehend von einem thiolmodifizierten Initiatormolekül. Mit einem Katalysatorsystem, bestehend aus CuCl, CuCl<sub>2</sub> und 2,2'-Bipyridin (molare Verhältnisse: 2/0,1/5), in einem Lösungsmittelgemisch aus MeOH und Wasser (4:1, v:v) erreichten sie eine durch Ellipsometrie bestimmte Schichtdicke von 70 nm (80 min, RT).<sup>[197]</sup>

Eine Arbeit von Dunlop *et al.* baut im Wesentlichen darauf auf. Jedoch wird hier als Substrat mit 3-Trimethoxysilylpropyl-2-brom-2-methylpropionat funktionalisierter Glimmer verwendet. Die

Reaktion erfolgte in als H<sub>2</sub>O Lösungsmittel und zur besseren Kontrolle der Reaktion wurde der Anteil an desaktivierendem CuCl<sub>2</sub> erhöht, sodass sich ein Katalysatorsystem bestehend aus HMTETA mit molaren Verhältnissen von CuCl/CuCl<sub>2</sub> = 2:9 ergab. Die erhaltenen Polymerschichten erreichten im geschwollenen Zustand eine Schichtdicke von 15-40 nm (15 min, RT), bestimmt durch Röntgenreflektometrie.<sup>[196]</sup>

Für Studien zu anwuchsverhindernden Oberflächenbeschichtungen funktionalisierten Wan *et al.* Si-Wafer mit 3-Trichlorsilylpropyl-2-brom-2-methylpropanoat und polymerisierten METAC in Wasser mit CuBr/2,2'-Bipyridin (1:2) für 5 h bei RT. Der Nachweis erfolgte hier lediglich durch Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS).<sup>[188]</sup>

Die Arbeitsgruppe von Ramos verwendete goldbeschichtete Quarzsensoren als Substrat, die mit dem Initiator  $\omega$ -Mercaptoundecylbromisobutyrat modifiziert wurden. Als Lösungsmittel kam ein Gemisch aus DMF und Wasser (3:2, v:v) zum Einsatz und METAC wurde mit 2,2'-Bipyridin und CuCl (2:1) katalysiert. Die Schichtdicke des Polymers konnte durch Kombination einer Quarzkristall-Mikrowaage und Ellipsometrie mit 55 nm bei 5 h Reaktionszeit (RT) bestimmt werden.<sup>[198]</sup>

Ungeladene Monomere mit Aminogruppen wie 2-Dimethylaminoethylmethacrylat (DMAEMA) oder 2-Diethylaminoethylmethacrylat (DEAEMA) werden in der Literatur häufiger beschrieben.<sup>[185, 199-201]</sup>

Fielding *et al.* beschichteten Si-Wafer mit einem kationischen Macroinitiator und polymerisierten daraufhin DEA in MeOH/H<sub>2</sub>O (4:1, v:v) mit 2,2'-Bipyridin als Ligand und einer Mischung aus CuBr/CuBr<sub>2</sub> (3:1) für 22 h bei RT. Die dadurch erreichte trockene Schichtdicke wurde durch Ellipsometrie mit 150 nm bestimmt.<sup>[201]</sup>

Topham *et al.* zeigten eine Untersuchung der Protonierung von DEA entlang der Polymerketten an einer Silizium-D<sub>2</sub>O-Grenzfläche mittels Neutronenreflektometrie in Verbindung mit FTIR-Spektroskopie. Die Siliziumoberflächen wurden mit dem Initiator 11-(2-Brom-2-methyl)-propionyloxyundecyltrichlorsilan modifiziert, als Lösungsmittel diente MeOH/H<sub>2</sub>O (4:1, v:v) und als Katalysatorsystem 2,2'-Bipyridin/CuBr/CuBr<sub>2</sub> (2:1:0,3). Nach 23 h Reaktionsdauer bei RT erreichten die Schichten eine Dicke von 16 nm im vollständig deprotonierten Zustand und 60 nm im vollständig protonierten Zustand der Polymerketten.<sup>[200]</sup>

Polymerisationen von DEAEMA und DMAEMA auf 300 nm SiO<sub>2</sub>-Partikeln von Chen *et al.* führten zu einem relativ geringen Polyelektrolytgehalt von 0,6 % für DMAEMA bzw. 1 % für DEAEMA (bestimmt durch TGA) nach einer Reaktionsdauer von 2 h bei RT. Als Initiator

immobilisierten sie 3-(2-Bromisobutyryl)propyldimethylethoxysilan auf der Oberfläche. Für DMAEMA diente Wasser als Lösungsmittel und 2,2'-Bipyridin/CuBr als Katalysator, für DEAEMA kam MeOH als Lösungsmittel zum Einsatz mit HMTETA als Ligand für CuBr.<sup>[185]</sup>

Den Einfluss des Krümmungsgrades der Oberfläche auf die SI-ATRP von DEAEMA untersuchten Cheesman *et al.* an Silicapartikeln mit unterschiedlichen Größen (120-840 nm) sowie Si-Wafern. Sie verwendeten dabei einen kationischen Macroinitiator in Verbindung mit dem Katalysatorsystem CuBr<sub>2</sub>/2,2'-Bipyridin/Natriumascorbat (1:10:1). Die Polymerisation wurde für 22 h bei RT in MeOH/H<sub>2</sub>O (4:1, v:v) als Lösungsmittel durchgeführt. Der Polymergehalt war mit 60 % für SiO<sub>2</sub>-Partikel mit einer Größe von 120 nm am höchsten (ermittelt aus TGA-Daten).<sup>[199]</sup> Die entstehenden Polymere lassen sich durch Alkylierung der Aminogruppen mit Ethylbromid oder Methyljodid in die entsprechenden Polykationen überführen.<sup>[202-203]</sup>

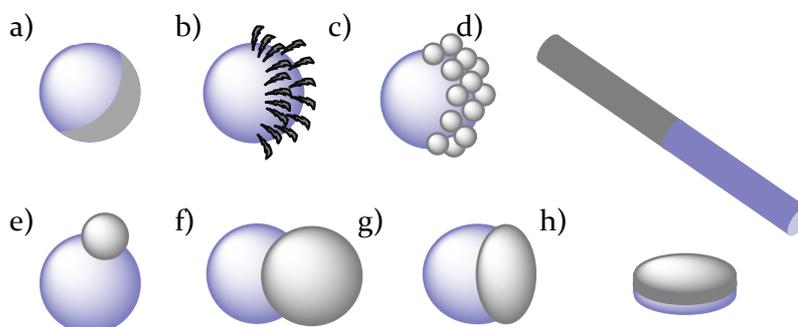
## 1.6 Janus-Partikel

Das wissenschaftliche Interesse an Janus-Partikeln wurde schon in den 1980er Jahren geweckt, als C. Casagrande und M. Veyssié die ersten Partikel dieser Sorte herstellten.<sup>[272]</sup> P. G. de Gennes bezeichnete sie als Erster im Jahr 1991 bei seiner Nobelpreisrede als Janus-Partikel.<sup>[273]</sup> Der römische Gott Janus, Gott der Türen und Tore, wird im Allgemeinen durch einen Kopf mit zwei Gesichtern dargestellt, von denen eines vorwärts und das andere rückwärts blickt.<sup>[274]</sup> Die Namensgebung erfolgte aufgrund der besonderen Eigenschaft der Partikel, zwei Phasen oder zumindest Oberflächen mit unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung, Polarität, Farbe oder anderen Eigenschaften zu besitzen.<sup>[275]</sup>

Wie so vieles, was die Wissenschaft inspiriert, sind auch solche Strukturen in der Natur zu finden. In vielen Pilzen gibt es grenzflächenaktive Proteine, sogenannte Hydrophobine, die alle ein strukturelles Detail gemeinsam haben: sie bestehen aus bis zu 100 Aminosäuren und besitzen eine charakteristische Sequenz von acht konservierten Cysteinen, die vier intramolekulare Cystinbrücken ausbilden und in einem bestimmten Abstand zueinander angeordnet sind. Aufgrund dieser nicht-punktsymmetrischen Anordnung der hydrophilen und hydrophoben Anteile im Molekül aggregieren die Proteine in wässriger Lösung in selbstanordnenden Prozessen und können in Monolagen oder Fibrillen an Oberflächen abgeschieden werden. Darüber hinaus ermöglicht die ausgeprägte Amphiphilie eine gezielte Umkehr der jeweiligen Oberflächeneigenschaften von hydrophil zu hydrophob und umgekehrt.<sup>[276-277]</sup>

### 1.6.1 Arten von Janus-Partikeln

Im Allgemeinen können Janus-Partikel aufgrund ihrer Architektur und Dimensionalität in verschiedene Klassen aufgeteilt werden (Abbildung 15).



**Abbildung 15:** Beispiele möglicher Morphologien von Janus-Partikeln: a) sphärisch mit zwei Kompartimenten, b) funktionalisierte Oberfläche, c) halb-himbeerförmig, d) zylindrisch, e) schneemannförmig, f) hantelförmig, g) eichelförmig, h) diskusförmig.<sup>[277-278]</sup>

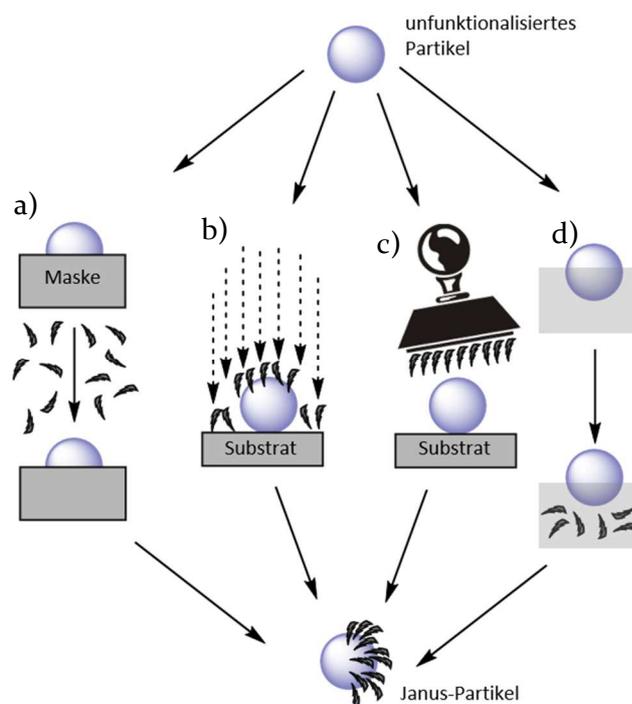
Weit verbreitet sind sphärische Partikel, aber auch verschiedene Typen von Zylindern und diskusförmigen Partikeln sind möglich. Andere Partikelmorphologien werden aufgrund ihrer Ähnlichkeit zu makroskopischen Objekten z. B. als schneemann-, hantel-, halbhimbeer- oder eichelartig bezeichnet.

Des Weiteren können Janus-Partikel nach Art der Komponenten klassifiziert werden, aus denen sie zusammengesetzt sind. So gibt es anorganisch-anorganische Partikel, die häufig aus einem Metalloxid in Kombination mit Metallen oder Metallnanopartikeln bestehen. Organisch-organische Partikel setzen sich beispielsweise aus unterschiedlichen Polymeren zusammen, wodurch sich verschiedene Eigenschaften wie Hydrophilie, Quellverhalten, biologische Abbaubarkeit oder Ladung in die Hemisphären der Partikel einbringen lassen. In hybriden anorganisch-organischen Janus-Partikeln besteht eine Partikelseite aus einer anorganischen Komponente, wie z.B. einem Metalloxid, und die andere Seite aus einer organischen Komponente, beispielsweise einem Polymer. Ebenfalls in diese Klasse fallen anorganische Partikelkerne, die halbseitig mit organischen Molekülen oder Polymeren funktionalisiert sind.

Alle diese Strukturen haben eine fehlende Zentralsymmetrie gemeinsam. Dies ist auch einer der Gründe, warum die Synthese von biphasischen Partikeln eine große Herausforderung darstellt. Insbesondere für industrielle Anwendungen ist es zudem nötig, einen hohen Durchsatz zu erreichen, was sich für viele Synthesestrategien als schwierig erweist. Dennoch haben verschiedene Arbeitsgruppen in den letzten Jahren unterschiedliche Synthesetechniken veröffentlicht, von denen einige hier kurz dargestellt werden sollen.

### 1.6.2 Synthese und Anwendung von Janus-Partikeln

Unter den möglichen Syntheserouten für Janus-Partikel sind insbesondere diejenigen interessant, bei denen die Partikel entweder starr gebunden auf einem Substrat bzw. in einer Maske oder direkt an einer Phasengrenzfläche funktionalisiert werden. Abbildung 16 zeigt eine Auswahl an Synthesemöglichkeiten, bei der diese Techniken angewendet werden.



**Abbildung 16:** Schematische Darstellung möglicher Syntheserouten zur Darstellung von Janus-Partikeln. a) Maskierung/Demaskierung, b) Verwendung von gerichteten Strömen oder Feldern, c) Stempeltechniken, d) Modifizierung an Grenzflächen.<sup>[278]</sup>

In einer klassischen zweidimensionalen Methode, die von Veyssié eingeführt wurde, werden Partikel auf einem Substrat immobilisiert oder in eine Maske eingebettet.<sup>[272]</sup> Die dann freiliegende bzw. nicht durch das Partikel selbst geschützte Oberfläche kann über verschiedene Möglichkeiten modifiziert werden. Dazu bieten sich Techniken wie z.B. Sputtern von Metallen, Langmuir-Blodgett-basierte Methoden, Stempeltechniken oder nasschemische Methoden an.<sup>[272, 278]</sup> Vorteilhaft an diesem zweidimensionalen Verfahren ist die einfache und schnelle Synthese. Allerdings werden in jedem Durchlauf immer nur sehr wenige Janus-Partikel erzeugt, und es ergibt sich keine Anwendungsmöglichkeit in größerer Skalierung. Aufgrund ihrer Einfachheit wird diese Methode trotzdem noch häufig verwendet.<sup>[279-280]</sup>

Eine Weiterentwicklung dieses Konzepts von Veyssié durch Granick *et al.* basiert auf der Verwendung von feststoffstabilisierten Pickering-Emulsionen.<sup>[281]</sup> Diese haben den Vorteil, dass sie eine große Grenzfläche besitzen, an der sich die Synthese durchführen lässt. Dadurch ist die Ausbeute an Janus-Partikeln deutlich höher gegenüber der zweidimensionalen Technik. Als

unmischbare Komponenten wurden zunächst Wasser und Paraffin verwendet. Bei hohen Temperaturen ist das Wachs flüssig und kann eine Emulsion mit Wasser bilden, die durch Partikel stabilisiert wird. Beim Abkühlen erstarrt das Wachs und die Partikel werden an der Oberfläche immobilisiert. Nach der darauffolgenden nasschemischen Funktionalisierung der frei liegenden Fläche der Partikel können diese durch Filtration bei hohen Temperaturen oder Auflösen des Wachses in organischen Lösungsmitteln gewonnen werden.

Auf diese Art stellten Hong und Granick amphiphile, mit Aminopropyltriethoxysilan (APTES) und *n*-Octadecantrichlorsilan (OTS) modifizierte, und abhängig vom pH-Wert dipolar auftretende SiO<sub>2</sub>-Partikel (800 und 1500 nm) her.<sup>[281]</sup> Perro *et al.* bauten auf diesen Ergebnissen auf und produzierten 100 nm SiO<sub>2</sub>-Partikel, die auf einer Seite mit APTES modifiziert waren. Ein Nachweis der Anisotropie der Partikel wurde durch TEM-Aufnahmen erbracht. Diese zeigten, dass kleinere Goldnanopartikel sich selektiv an die mit APTES modifizierte Seite der SiO<sub>2</sub>-Partikel anbinden.<sup>[282]</sup>

Die Gruppe um Synytska stellte ebenfalls SiO<sub>2</sub>-Partikel (200 und 1000 nm) her, die auf einer Seite mit APTES und – nach Auflösen des Wachses – auf der anderen Seite mit OTS modifiziert waren. Diese wurden über die mit dem Amin modifizierte Seite an reaktive Epoxygruppen von Textilfasern gebunden, sodass die hydrophile Seite in die Umgebung zeigt. Das Ergebnis waren wasserabweisende Textilien, was Kontaktwinkelmessungen bestätigten.<sup>[283-284]</sup>

Eine Untersuchung von Zenerino *et al.* beschäftigte sich mit der Synthese von fluorinierten Janus-Partikeln, bei denen eine Seite der SiO<sub>2</sub>-Partikel (250 nm) mit APTES und die andere Seite mit Perfluornonansäure funktionalisiert war. Sie sollten für weitere Studien zum Verhalten der Partikel in Suspension und Emulsion verwendet werden.<sup>[285]</sup>

Berger *et al.* produzierten als Erste mit Hilfe dieses Wachs/Wasser/Pickering-Ansatzes Janus-Partikel, bei denen zwei verschiedene Polymere an die Oberfläche gebunden waren. Sie verwendeten dazu eine Kombination von *grafting-from*- und *grafting-to*-Ansätzen. Zunächst modifizierten sie die Partikel auf der freiliegenden Seite mit einem ATRP-Initiator woraufhin das Wachs von der Oberfläche abgelöst wurde. Anschließend erfolgte die oberflächeninitiierte ARGET-ATRP von *N*-Isopropylacrylamid (NIPAAm, Aceton, CuBr<sub>2</sub>, PMDETA, Ascorbinsäure) oder *tert*-Butylacrylat (tBA, Aceton, CuBr<sub>2</sub>, PMDETA, Sn(II)-Ethylhexanoat). Die noch unmodifizierte Seite wurde anschließend durch *grafting-to* mit carboxyterminiertem Polyvinylpyridin (pVP) ebenfalls modifiziert. Durch Hydrolyse des ptBA zu Polyacrylsäure erhielten sie pH- und temperaturabhängige Polyelektrolyt-Janus-Partikel.<sup>[286]</sup>

Auf die gleiche Weise synthetisierten Kirillova und Synytska Janus-Partikel mit verschiedenen funktionellen Polymeren. Durch SI-ARGET-ATRP von Poly-2-Diethylaminoethylmethacrylat (pDEAEMA, DMF,  $\text{CuBr}_2$ , Trispyridylmethylamin, Sn(II)-Ethylhexanoat) bzw. Polyethylenglycolmethacrylat (pEGMA, DMF,  $\text{CuBr}_2$ , PMDETA, Sn(II)-Ethylhexanoat) gelang die Modifizierung der einen Seite der  $\text{SiO}_2$ -Partikel (200 oder 800 nm). Die andere Hemisphäre wurde dann durch *grafting-to* von carboxyterminierten Polymeren wie Poly-*tert*-Butylacrylat (ptBA), Polylaurylmethacrylat (pLMA) oder Polystyrol (pS) funktionalisiert. Verschiedene Kombinationen hydrophiler, hydrophober und – abhängig vom pH-Wert – auch geladener Polymere entstanden an der Oberfläche, deren Selbstanordnungsverhalten in Abhängigkeit von Lösungsmittel, pH-Wert und Salzkonzentration untersucht wurde.<sup>[203]</sup> Die gleiche Arbeitsgruppe veröffentlichte eine Studie zur Herstellung von pAA/pS@ $\text{SiO}_2$ -Janus-Partikeln auf diese Art. Durch TEM-Aufnahmen konnte gezeigt werden, dass Silber- und Goldionen sich selektiv in der pAA-Hemisphäre der Partikel anlagern und sich durch Reduktion dieser Ionen Silber- bzw. Goldnanopartikel vor Ort synthetisieren lassen. Die entstandenen Polymer-Metall-Hybridpartikel konnten erfolgreich zur katalytischen Reduktion von Farbstoffen (Eosin Y und Methylenblau) bzw. 4-Nitrophenol eingesetzt werden.<sup>[287]</sup>

Eine Studie von Li *et al.* untersuchte ebenfalls die Darstellung von Polymer-Janus-Partikeln im Wachs/Wasser/Pickering-Ansatz. Als Kernpartikel verwendeten sie superparamagnetische  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Partikel (12 nm). Die nicht vom Wachs geschützte Seite wurde mit Bromessigsäure modifiziert, die als Initiator für die ARGET-ATRP von MMA (DMF,  $\text{CuBr}_2$ , PMDETA, Natriumascorbat) diente. Die so erhaltenen Janus-pMMA@ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Partikel stabilisierten erfolgreich Wasser-Toluol-Emulsionen.<sup>[288]</sup> Mendez-Gonzalez *et al.* produzierten ebenfalls magnetische Janus-Partikel aus  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Partikeln (12 nm), die von einer  $\text{SiO}_2$ -Hülle ummantelt waren (Gesamtdurchmesser der Kern-Schale-Partikel: 65 nm). Die ungeschützte Hemisphäre der Partikel wurde mit 3-Acrylamidopropyltrimethoxysilan modifiziert, welches als Initiator für zwei aufeinanderfolgende Polymerisationen von pNIPAAm und Polyvinylimidazol (pVI) diente. Die mit diesem Blockcopolymer funktionalisierten Janus-Partikel reagierten auf verschiedene externe Stimuli wie Temperatur, Magnetismus und pH-Wert.<sup>[289]</sup>

Eine Untersuchung von Ji *et al.* näherte sich auf etwas anderem Wege der Synthese von Polyelektrolyt-Janus-Partikeln mit dem Wachs/Wasser/Pickering-Ansatz. Sie funktionalisierten ZnO-Partikel (30  $\mu\text{m}$ ) auf der nicht mit Wachs geschützten Seite durch elektrostatische Anbindung des Polyelektrolyten Polyallylaminhydrochlorid (PAH). Nach Auflösen des Wachses wurden – erneut durch elektrostatische Wechselwirkungen – negativ geladene

Polystyrolatexpartikel auf der PAH-modifizierten Hemisphäre adsorbiert, wodurch sich halb-himbeerförmige Partikel ergaben.<sup>[290]</sup>

Die Verwendung von Paraffinwachs bei der Herstellung von Janus-Partikeln in Pickering-Emulsion hat den Vorteil, dass die Partikel immobilisiert sind und eine Drehung an der Grenzfläche verhindert wird. Ein deutlicher Nachteil ist jedoch der präparative Aufwand, der durch mehrere Modifizierungs-, Isolations- und Waschschriffe in der Verarbeitung der Partikel geprägt ist. Die Verwendung einer flüssigen Ölphase hingegen erfordert bei entsprechender Wahl an Kupplungsreagenzien und Lösungsmittel eine deutlich weniger aufwändige Aufarbeitung in einer einstufigen Synthese. Insbesondere amphiphile Janus-Partikel lassen sich durch diese Methode sehr gut herstellen, da hier eine Rotation der Partikel an der Phasengrenze durch die unterschiedlichen Polaritäten der angebondenen Kupplungsreagenzien unterbunden wird.<sup>[175, 291-293]</sup> Voraussetzung für die Modifizierung von Partikeln an einer Flüssig-Flüssig-Grenzfläche ist insbesondere eine schnelle Reaktion des Kupplungsreagenzes mit der Oberfläche.

Suzuki *et al.* zeigten dies anhand der Modifizierung von quervernetzten Poly-*N*-Isopropylacrylamid-co-Acrylsäure-Microgelpartikeln (2  $\mu\text{m}$ ) an einer Wasser-Hexadecan-Grenzfläche. Die in der wässrigen Phase liegende Seite der Microgelpartikel wurde durch eine schnelle Carbodiimid-Kupplung mit Ethylendiamin und 1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)-carbodiimid mit Amingruppen modifiziert. Spezifische Adsorption von Goldnanopartikeln an der aminfunktionalisierten Seite der Partikel bestätigte die anisotrope Verteilung der Modifizierung.<sup>[294]</sup>

Isotrop mit 4-Chlormethylphenyltrichlorosilan als ATRP-Initiator modifizierte Silica-Partikel (450 nm) verwendeten Liu *et al.* zur Stabilisierung einer Wasser-Toluol-Emulsion. Durch simultane Polymerisation von Styrol und Acrylamid auf den gegenüberliegenden Seiten der Partikel erhielten sie amphiphile Janus-Partikel.<sup>[295]</sup>

Eine Studie von Bachinger und Kickelbick zeigte, dass die Stabilität von Pickering-Emulsionen mit  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikeln (6 nm) drastisch zunahm, wenn der Ölphase das unpolare Kupplungsreagenz Dodecylphosphonsäure hinzugegeben wurde. Grund hierfür ist die verringerte Mobilität der Partikel an der Öl-Wasser-Phasengrenzfläche durch die entstandene differenzierte Oberfläche, die den Partikeln einen amphiphilen Charakter verleiht.<sup>[293]</sup> Weitere Studien zur anisotropen Modifizierung von  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikeln in Pickering-Emulsion mit verschiedenen phosphororganischen Kupplungsreagenzien folgten.<sup>[74, 175]</sup>

Eine amphiphile Oberflächenmodifizierung von Goldnanopartikeln (9 nm) in Pickering-Emulsion durch simultane Funktionalisierung auf beiden Seiten der Partikel mit hydrophilen und hydrophoben Thiolkupplungsreagenzien beschrieben Andala *et al.*<sup>[292]</sup>

Zahn und Kickelbick zeigten die Modifizierung von TiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln (6 nm) an der Grenzfläche einer Toluol-Wasser-Emulsion mit hydrophilen (Diethylenglycol- und Polyethylenglycolphosphonsäure) und hydrophoben (Octadecyl- und Polydimethoxysilanphosphonsäure) Kupplungsreagenzien. Sie erhielten amphiphile Janus-Partikel, die sich bezüglich Emulsionstabilisierung und Mizellenbildung ähnlich wie Tenside oder entsprechende Blockcopolymeren verhalten.<sup>[291, 296]</sup>

Aufgrund der vielen verschiedenen funktionalen Eigenschaften, die bei Janus-Partikeln in nur einem Teilchen miteinander verknüpft werden können, finden biphasische Partikel potentielle Anwendung in vielen verschiedenen Bereichen. Amphiphile Partikel können sich zu hierarchisch strukturierten Aggregaten anordnen, wodurch sich Bausteine für komplexe Überstrukturen und neue Materialien ergeben.<sup>[277, 297]</sup>

In der Natur sind solche Ansätze schon lange bekannt. Ein Beispiel hierfür sind Biomembranen, die sich spontan durch Anordnung von Phospholipiden bilden. Im Gegensatz zu den konventionellen *top-down*-Ansätzen führen solche *bottom-up*-Methoden zu beständigeren und defektfreieren Strukturen.<sup>[298]</sup> Vom industriellen Standpunkt her ist sicherlich auch die Grenzflächenaktivität von Janus-Partikeln von Interesse, da sie den Pickering-Effekt von normalen Partikeln mit den amphiphilen Eigenschaften von herkömmlichen grenzflächenaktiven Substanzen vereinen. Dies sorgt dafür, dass Janus-Partikel gegenüber Partikeln mit isotroper Oberfläche eine deutlich höhere Adsorptionsfähigkeit besitzen.<sup>[299]</sup> Emulsionen, die derart stabilisiert sind, zeigen daher eine deutlich höhere Stabilität gegenüber Koaleszenz und Sedimentation. Zudem lassen sich solche Emulsionen durch Zentrifugation leicht wieder trennen.<sup>[291, 293, 300-301]</sup>

Dipolare Janus-Partikel können durch das Ausnutzen ihrer elektrischen Anisotropie als grundlegende Elemente zum Design von elektronischem Papier und schaltbaren Displays eingesetzt werden. Nisisako *et al.* verwendeten dazu Partikel mit geladenen weißen Pigmenten in der einen und entgegengesetzt geladenen schwarzen Pigmenten in der anderen Phase. Durch Anlegen eines elektrischen Felds orientieren sich die Partikel entsprechend ihrer Ladung, sodass die schwarze Seite in Richtung der einen Elektrode und die weiße Seite in Richtung der anderen Elektrode zeigt. Die Orientierung der Partikel und damit die Farbe des Displays kann folglich durch Umkehren des elektrischen Felds gezielt eingestellt werden.<sup>[302-303]</sup>

## 1.7 Layer-by-Layer-Verfahren

Lange Zeit wurden nanostrukturierte Filme auf Oberflächen hauptsächlich durch die Langmuir-Blodgett-Technik hergestellt. Dabei werden Monolagen von organischen Molekülen zunächst auf einer Wasseroberfläche gebildet und anschließend auf ein festes Substrat übertragen.<sup>[304-305]</sup> Neben einer speziellen instrumentellen Ausrüstung, die benötigt wird, ist diese Methode was Substratgröße und -topologie angeht stark begrenzt. Zusätzlich ist die Filmqualität in Bezug auf die Dichte sowie mechanischer, chemischer und thermischer Beständigkeit der Schichten dadurch limitiert, dass die Anbindung der Moleküle lediglich über Physisorption stattfindet.

Selbstangeordnete Monolagen von Silanen, Thiolen oder Phosphonaten sind eine Alternative zur Langmuir-Blodgett-Technik.<sup>[208, 306]</sup> Sie basieren auf kovalenter oder koordinativer Anbindung an die Oberfläche und sind daher auf bestimmte Oberflächen und Klassen organischer Substanzen limitiert. Insbesondere die reproduzierbare Darstellung von Multilagen solcher Systeme erweist sich mitunter als schwierig. Gründe dafür liegen einerseits in dem sterischen Anspruch der kovalenten Bindung und andererseits darin, dass die Anbindung an die Oberfläche je nach Reaktion nicht mit 100 % Ausbeute stattfindet, sodass eine gleichmäßige Dichte an funktionellen Gruppen in einer Monolage nicht immer erreicht wird.

Decher *et al.* untersuchten daher in den 1990er Jahren das *Layer-by-Layer*-Verfahren (LbL) als alternativen Ansatz zur Herstellung von nanostrukturierten Filmen, bei denen einerseits die Aufbringung der einzelnen Schichten unproblematisch ist und andererseits die Abscheidung nicht von der Natur, Oberfläche und Größe des Substrats abhängt.<sup>[307]</sup> Die LbL-Technik bezeichnet eine fortlaufende Abscheidung von entgegengesetzt geladenen Polyelektrolyten aus verdünnten wässrigen Lösungen auf geladenen Substraten (Abbildung 17) und wurde in den 1960er Jahren zunächst von Iler *et al.* als einfache und flexible Herstellungsmethode von dünnen Filmen unter Verwendung von umweltfreundlichen Reagenzien und milden Bedingungen beschrieben.<sup>[308]</sup>

Attraktive elektrostatische Wechselwirkungen und Komplexbildungen sind eine starke Triebkraft für die Ausbildung von supramolekularen, mehrlagigen organischen Schichten, da sie unter den chemischen Bindungen den geringsten sterischen Anspruch besitzen. Die Methode erlaubt es, die Filmdicke durch die Anzahl der Abscheidungszyklen im Nanometermaßstab sehr gut zu kontrollieren. Dabei können Schichtdicken von wenigen bis hin zu mehreren Hundert Nanometern erreicht werden. Zusätzlich kann durch rationale Auswahl der Zusammensetzung

eine gezielte Einstellung der physikalischen und chemischen Eigenschaften der Schichten erfolgen.

Die größte Verwendung der LbL-Technik besteht in der alternierenden Abscheidung von gegensätzlich geladenen Polyelektrolyten wie beispielsweise Polystyrolsulfonat und Polyallylaminhydrochlorid auf meist flachen, festen Oberflächen. Jedoch sind den Substraten hinsichtlich Größe und Form fast keine Grenzen gesetzt, sodass sowohl Kolloide als auch Objekte mit Ausmaßen bis zu mehreren Dutzend Zentimetern mittels dieser Technik beschichtet werden können. Theoretisch ist jedes organische oder anorganische Material, das unter geeigneten Konditionen eine Oberflächenladung besitzt, als Substrat einsetzbar.<sup>[308-310]</sup> Durch Entfernen des Substrates lassen sich freistehende Multilagen, wie beispielsweise Membranen oder hohle Kapseln, herstellen.<sup>[311-313]</sup>

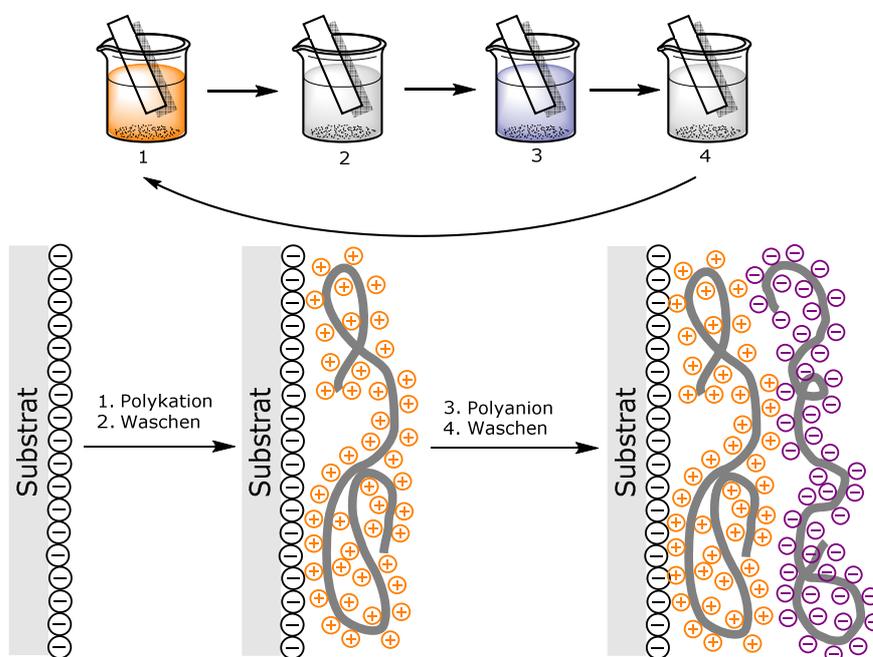


Abbildung 17: Oben: Schematische Darstellung der Abscheidung von Polyelektrolyt-Multischichten. Schritt 1 und 3 zeigen die Adsorption von Polykation bzw. -anion. Schritt 2 und 4 sind Waschschrte. Der Abscheidungszyklus kann beliebig oft wiederholt werden. Unten: Vereinfachte Darstellung der ersten beiden Adsorptionsschritte beginnend mit einem negativ geladenen Substrat. Gegenionen wurden der Übersicht halber weggelassen.<sup>[307]</sup>

Die Verwendung von Polyelektrolyten gegenüber kleineren, geladenen Molekülen ist vorteilhaft, da die Anbindung einer weiteren Schicht eine gewisse Ladungsdichte benötigt. Polymere können eventuelle Defekte oder ladungsärmere Bereiche des Substrats besser überbrücken als einfache organische Moleküle. Dadurch findet eine Vervielfältigung der Oberflächenfunktionalitäten statt und weitere Schichten können besser adsorbiert werden.<sup>[314]</sup> Neben elektrostatischen Wechselwirkungen wird außerdem die Ausbildung von Schichten auf Basis anderer molekularer Wechselwirkungen, wie z. B. kovalenter oder

Wasserstoffbrückenbindungen, für das LbL-Verfahren beschrieben<sup>[315]</sup> So können mittlerweile die unterschiedlichsten Materialien wie beispielsweise Polymere, Proteine, Lipide oder Nukleinsäuren als Komponenten für Beschichtungen eingesetzt werden.<sup>[316]</sup>

Der Einsatz von permanent geladenen Nanopartikeln in einem LbL-Verfahren analog zu Polyelektrolyten bietet eine Möglichkeit zur flexiblen Herstellung von vielseitigen neuen Materialien und Beschichtungen. In der Literatur finden sich verschiedene Studien zur Abscheidung von Polyelektrolyten in Verbindung mit Nano- oder Mikropartikeln. Bei den meisten verwendeten Nanopartikeln handelt es sich jedoch um Oberflächen mit nicht permanenter, pH-abhängiger Ladung. Zur alternierenden, elektrostatischen Abscheidung ist es daher zwingend notwendig, auf die Einstellung des richtigen pH-Werts der kolloidalen Suspension zu achten, um die entsprechende Ladung auf der Nanopartikeloberfläche aufrecht zu erhalten.

So erörterten Li *et al.* Multischichten von TiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln (70 nm) mit Polyethylenimin (PEI) auf verschiedenen hydrophilen und hydrophoben, planaren Oberflächen, die als abschirmende Beschichtung gegen ultraviolettes Licht verwendet werden können. Dabei erreichten sie nach fünf Abscheidungszyklen PEI/TiO<sub>2</sub> eine Schichtdicke von 398 nm.<sup>[317]</sup> Frühe Studien zeigten, dass die Schichtdicke von partikulären Monolagen mit der Größe der adsorbierten Partikel weitgehend übereinstimmt.<sup>[309, 318]</sup>

Escobar-Ferrand *et al.* verwendeten kationische und anionische Silicananopartikel verschiedener Größen (9 - 100 nm) in Kombination mit Polyallylaminhydrochlorid und Polyacrylsäure als Grundierungslagen für die Herstellung von neuen Dünnschicht-Kompositmembranen (*thin film composite membranes* – TFC). Dabei erzielten sie bei geeigneter Einstellung des pH-Werts reine Nanopartikelschichten von 100 - 1200 nm Dicke.<sup>[319]</sup>

Auch Edelmetallnanopartikel kamen als Schichtmaterial zur Anwendung. Die Arbeitsgruppe um Shakir beschichtete PET-Oberflächen abwechselnd mit negativ geladenen citratstabilisierten Goldnanopartikeln (5 nm) und positiv modifiziertem Graphen als lichtsammelnde Beschichtung für photokatalytische Anwendungen.<sup>[320]</sup>

Der Einsatz von gegensätzlich geladenen Nanopartikeln ohne verbrückende Polyelektrolytschichten in einem LbL-Prozess wurde hingegen bisher nur selten beschrieben. Lesniewski *et al.* schilderten die Ausbildung von dreidimensionalen Filmelektroden durch die Verwendung von positiv geladenen, mit imidazoliumchloridfunktionalisierten Thiolen stabilisierten Goldnanopartikeln (6,0 nm) und negativ geladenen, mit Phenylsulfonatgruppen

modifizierten Kohlepartikeln (7,8 nm).<sup>[321]</sup> Hao und seine Arbeitsgruppe formten Heteromultischichten aus TiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln (mit positiver Nettoladung bei pH < 4) und mit Mercaptoessigsäure stabilisierten Cadmiumselenidnanopartikeln.<sup>[322]</sup> Für eine mögliche Anwendung als Beschichtung mit entspiegelnden, antibeschlagenden und selbstreinigenden Eigenschaften stellten Lee *et al.* dünne Schichten aus abwechselnd abgeschiedenen, unfunktionalisierten Titania- und Silicananopartikeln vor.<sup>[309]</sup> Kumar *et al.* verwendeten aminfunktionalisierte Goldnanopartikel (13 nm) zusammen mit carbonsäuremodifizierten Silbernanopartikeln (7 nm) zur alternierenden, elektrostatischen Abscheidung auf Glassubstraten und beobachteten das Schichtwachstum durch UV/Vis-Spektroskopie.<sup>[323]</sup>

Nanostrukturierte Core-Shell-Partikel entstehen durch die Verwendung von partikulären Substraten. Dabei werden kleine, geladene Partikel zumeist alternierend mit Polyelektrolyten auf der Oberfläche von größeren Partikeln abgeschieden. Caruso *et al.* veröffentlichten eine ganze Reihe von Studien, bei denen sie negativ geladene, sulfatstabilisierte Polystyrolpartikel (640 nm) als Kernpartikel einsetzten. Auf diese Latexpartikel wurden Schichten von negativ geladenen SiO<sub>2</sub>-Partikeln (25 nm) – jeweils abwechselnd mit dem kationischen Polydiallyldimethylammoniumhydrochlorid (pDADMAC) als verbrückende Komponente – abgeschieden. So ließen sich Schichtdicken von wenigen Zehn bis einigen Hundert Nanometern erreichen. Weitere Verarbeitung konnte entweder durch Kalzinierung oder durch Auflösen des Polystyrolkerns in einem geeigneten Lösungsmittel erfolgen. Beide Routen führten zu hohlen Kapseln, die entweder aus reinen SiO<sub>2</sub>-Partikeln oder einem Polyelektrolyt-SiO<sub>2</sub>-Hybridmaterial bestanden.<sup>[312, 324-325]</sup>

Bei der elektrostatischen Abscheidung von magnetischen, mit *tert*-Butylammoniumhydroxid stabilisierten Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Nanopartikeln (8-12 nm) auf anionischen, sulfonierten Polystyrolpartikeln (270 nm) alternierend mit Polystyrolsulfonat ergab sich für eine adsorbierte Schicht der Partikel eine Schichtdicke von 20-35 nm. Im Hinblick auf die Größe der Partikel entspricht dieser Wert etwa 2-3 Monolagen, was durch Clusterbildung aufgrund von magnetischen Wechselwirkungen zwischen den Partikeln erklärt wurde. Außerdem zeigte diese Studie, dass durch mehrere verbrückende Polyelektrolytzwischenschichten aus anionischem pSS und kationischem pDADMAC eine gleichmäßigere Abscheidung der Partikelschichten erreicht werden kann.<sup>[326]</sup>

Die Gruppe um Ito verwendete SiO<sub>2</sub>-Partikel (50 nm) zur Beschichtung von Polylactid-co-Glycolid-Partikeln (pLGA) (2000 nm), die in wässriger Umgebung eine negative Ladung besitzen. Die pLGA-Partikel beschichteten sie zunächst mit einer Lage des Polykations PAH, um eine gute, ladungsreiche Grundlage für die Adsorption der ebenfalls negativ geladenen SiO<sub>2</sub>-

Partikel zu bilden. Es stellte sich heraus, dass eine einfache Beschichtung mit Silicapartikeln ausreichend ist, um die Fluoreszenz von pyrenmodifizierten pLGA-Partikeln in biologischer Umgebung länger beizubehalten.<sup>[327]</sup>

Eine Studie von Chen *et al.* beschäftigte sich mit einem System, bei dem sowohl das kolloide Substrat als auch die abgeschiedenen Partikel anorganische Materialien waren. Für den Kern verwendeten sie  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikel (700 nm), während die darauf abgeschiedenen Schichten aus  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikeln mit einem Durchmesser von 36 nm bestanden. Beide Partikelsorten tragen aufgrund der Protonierung von Oberflächenhydroxygruppen eine positive Nettoladung bei pH-Werten unter 9, sodass anionische Polyacrylsäure als verbrückendes Polymer eingesetzt wurde. Zeta-Potentialmessungen zeigten eine alternierende Verschiebung des IEP nach den einzelnen Abscheidungszyklen.<sup>[328]</sup>

Oberflächen, die durch *grafting-from*-Polymerisation mit Polyelektrolyten eine entsprechende Ladungsdichte besitzen, wurden für die Verwendung in einem LbL-Ansatz bisher kaum untersucht. Eine Studie von Retsch und Walther beschäftigte sich mit den Wechselwirkungen zwischen Polyacrylsäurebürsten auf einem Goldsubstrat mit aminfunktionalisierten Silsesquioxannanopartikeln. Die durch ATRP hergestellte PAA-Schicht erreichte eine Dicke von 16 nm, während der Durchmesser der Nanopartikel bei 3 nm lag. Untersuchungen mittels Messungen der Oberflächenplasmonenresonanz zeigten, dass sich hier keine typische LbL-Struktur aufbaute, sondern eher eine langsame Adsorption der Partikel an und zwischen den Polymerketten stattfand. Wahrscheinlich war hier die geringe Größe der Partikel dafür ausschlaggebend, dass die Partikel in die Lücken zwischen den Polymerketten diffundierten.<sup>[329]</sup>

Nach bisherigem Kenntnisstand wurden dipolare, mit entgegengesetzter permanenter Ladung modifizierte Janus-Partikel noch nicht zur Ausbildung von mehrlagigen Schichten auf Substraten eingesetzt. Einen Hinweis, wie solche Schichten aufgebaut sein könnten, liefert eine Studie von Berger und Synytska, die sich mit der Abscheidung von Monolagen aus amphiphilen Janus-Partikeln auf Si-Wafern mit verschiedener Hydrophopizität beschäftigte. Es zeigte sich, dass die Janus-Partikel im Vergleich zu isotrop modifizierten Partikeln dazu tendieren, sich als Aggregate abzuscheiden und dadurch rauhe, teils superhydrophobe Schichten auf der Oberfläche ausbilden. Begründet wurde dies durch die Fähigkeit der Partikel, bereits in der Dispersion Agglomerate zu bilden.<sup>[330]</sup>

## 2 Ziel der Arbeit

Nanopartikel mit geladenen Oberflächen haben ein großes Potential als Bausteine für komplexe Überstrukturen und neue Werkstoffe. Isotrop geladene Partikel lassen sich aufgrund der elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen entgegengesetzten Ladungen z. B. als Grundstoffe für die flexible Herstellung von vielseitigen Materialien und Beschichtungen einsetzen. Anisotrop geladene Partikel tendieren zu Selbstanordnungsphänomenen, wie der Ausbildung von clusterartigen Strukturen und Mizellen. Das Verhalten von geladenen Partikeln – isotrop sowie anisotrop – im elektrischen Feld ist wissenschaftlich von großem Interesse und eröffnet diesen Partikeln ein breites Anwendungsspektrum.

Oberflächenladungen von Metalloxidnanopartikeln sind in den meisten Fällen stark abhängig von den Umgebungsbedingungen, insbesondere dem pH-Wert. Dadurch werden die Einsatzgebiete dieser Partikel stark eingeschränkt.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich daher mit der Ausarbeitung verschiedener Möglichkeiten, permanente Ladungen auf Metall- bzw. Halbmetalloxidnanopartikeln ( $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ) aufzubringen. Im Fokus steht dabei die Modifizierung der Partikeloberflächen mit organischen Verbindungen, die kationische oder anionische Funktionalitäten tragen.

Grundsätzlich stehen dafür zwei verschiedene Möglichkeiten zur Auswahl:

1. Es können kurz-kettige, molekulare Kupplungsreagenzien, die geladene charakteristische Bausteine tragen, direkt auf der Partikeloberfläche verankert werden. Für Metalloxidnanopartikel, wie z. B.  $\text{ZrO}_2$  oder  $\text{TiO}_2$ , werden Phosphonsäuren als Ankergruppen für die organischen Kupplungsreagenzien verwendet. Als funktionelle, geladene Gruppen bieten sich dafür z. B. quartäre Ammoniumkationen oder Sulfonatgruppen an. Die entsprechenden phosphororganischen Kupplungsreagenzien 6-Phosphonohexylsulfonsäure und *N,N,N*-Trimethyl-6-phosphonohexan-1-ammoniumbromid mit anionischen und kationischen funktionellen Gruppen werden in dieser Studie synthetisiert und zur Funktionalisierung der Partikel verwendet. Ein weiterer Weg der Ladungsanbindung durch molekulare Modifikatoren besteht in der Verwendung von phosphororganischen Kupplungsreagenzien mit ungeladenen funktionellen Gruppen (wie z. B. Thiol oder Bromid). Diese sollen in einem zweiten Reaktionsschritt durch Oxidation bzw. nukleophile Substitution in die entsprechenden geladenen Gruppen umgewandelt werden.

2. Die Partikel können mit Polykationen bzw. Polyanionen modifiziert werden. Der Vorteil bei der Verwendung von langkettigen polymeren Ladungsträgern ist die höhere Ladungsdichte gegenüber molekularen Kupplungsreagenzien. Die Polyelektrolyte sollen durch einen *grafting-from*-Ansatz direkt auf der Oberfläche der Partikel synthetisiert werden. Dazu ist es nötig, zunächst einen Initiator – wie beispielsweise  $\omega$ -(2-Brompropanyloxy)undecylphosphonsäure – als Starter für die Atomtransferradikalpolymerisation auf den Partikeln zu verankern. Als Monomere werden zum einen direkt geladene Moleküle wie kationisches 2-(Methacryloyloxy)ethyltrimethylammoniumchlorid (METAC) bzw. anionisches Kalium-3-Sulfopropylmethacrylat (SPMA) eingesetzt. Zum anderen werden ungeladene Monomere wie Glycidylmethacrylat (GMA) oder 2-Diethylaminoethylmethacrylat (DEAEMA) polymerisiert, deren funktionelle Gruppen (Amino- bzw. Epoxygruppen) durch weitere Reaktionen zu ladungstragenden Bausteinen umgesetzt werden können.

Sowohl bei der molekularen als auch bei der makromolekularen Funktionalisierung kommen verschiedene analytische Methoden zum Einsatz. Die Anbindung der Kupplungsreagenzien lässt sich über FTIR- und CP/MAS-Festkörper-NMR-Spektroskopie gut nachweisen. Die Belegungsdichten können durch TG- und CHN-Analysen ermittelt werden.

Weiterhin wird untersucht, ob durch Comodifizierung oder -polymerisation mit ungeladenen Phosphonsäuren (Methylphosphonsäure) bzw. Monomeren (Methylmethacrylat) eine Einstellung der Ladungsdichte durch Variation der Zusammensetzung möglich ist. Neben den genannten Analysemethoden ist hier insbesondere die Bestimmung des Zeta-Potentials der Partikel bei verschiedenen pH-Werten von Bedeutung.

Die Modifizierung der Partikel wird jeweils isotrop und anisotrop durchgeführt. Dabei soll die isotrope Modifizierung in Suspension insbesondere dazu genutzt werden, um Reaktionsbedingungen für die Anbindung der Phosphonsäure an die Partikeloberfläche oder eine Optimierung der Polymerisationsparameter zu erreichen. Die anisotrope Modifizierung wird in Pickering-Emulsion an einer Wasser-Toluol-Grenzfläche durchgeführt. Dabei wird auf die Synthese von dipolaren Janus-Partikeln sowohl auf molekularer als auch auf makromolekularer Ebene hingearbeitet.

In einem weiteren Teil der Arbeit werden Untersuchungen zu Selbstanordnungsprozessen der geladenen Partikel durchgeführt. Dazu sollen zunächst die hergestellten isotrop mit molekularen Kupplungsreagenzien funktionalisierten, geladenen Partikel zum Einsatz

kommen. Die Selbstanordnungsphänomene können auf zwei verschiedenen Wegen dargestellt werden, denen attraktive elektrostatische Wechselwirkungen zu Grunde liegen.

1. Negativ geladene, größere  $\text{SiO}_2$ -Partikel werden durch attraktive Wechselwirkungen mit kleineren, positiv geladenen  $\text{ZrO}_2$ -Partikeln dekoriert. Ein Nachweis der Anordnung der Partikel soll durch Transmissionselektronenmikroskopie erfolgen.
2. Positiv und negativ geladene  $\text{TiO}_2$ - und  $\text{ZrO}_2$ -Partikel werden analog zu Polyelektrolyten in einem *Layer-by-Layer*-Verfahren zur Abscheidung mittels Tauchbeschichtung auf flachen Glas- oder Si-Substraten verwendet. Bei der Charakterisierung der Schichten kommen UV/Vis-Spektroskopie sowie Ellipsometriemessungen zum Einsatz.

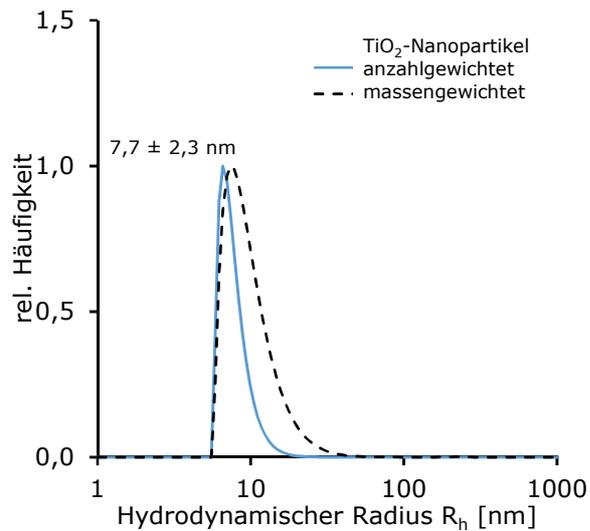
## 3 Ergebnisse und Diskussion

### 3.1 Synthese und Charakterisierung der Nanopartikel

In diesem Kapitel werden die Synthesen der zur Modifizierung verwendeten Titandioxid- und Silicananopartikel vorgestellt. Die Charakterisierung der Partikelgrößen erfolgte auf zwei verschiedenen Wegen, durch dynamische Lichtstreuung (DLS) und Analyse von TEM-Aufnahmen. Bei den DLS-Messungen wurde der häufigste Partikelradius über das Maximum des DLS-Signals ermittelt und aus der Halbwertsbreite der Verteilungskurve eine Standardabweichung berechnet. Die Größenauswertung der Partikel aus den TEM-Aufnahmen erfolgte mit dem Programm ImageJ. Die ebenfalls eingesetzten Zirkoniumoxidnanopartikeln wurden durch DLS- und TEM-Messungen sowie durch FTIR- und Festkörper-NMR-Spektren charakterisiert.

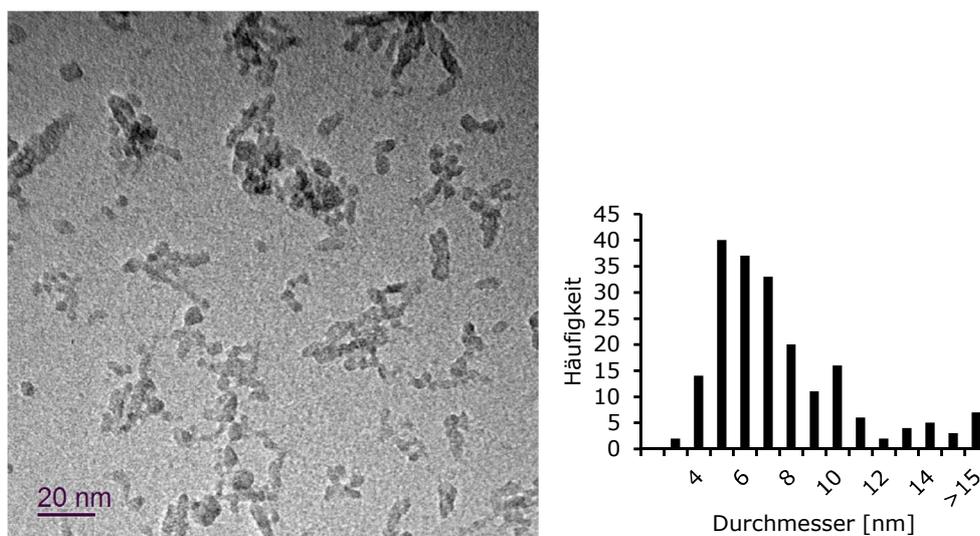
#### 3.1.1 Synthese und Charakterisierung von TiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln

In der Literatur finden sich viele Möglichkeiten für die Synthese von TiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln aus Titansalzen oder -alkoxiden, darunter die Spray- und Flammenpyrolyse, solvo- und hydrothermale Synthesen sowie hydrolytische und nicht-hydrolytische Sol-Gel-Verfahren.<sup>[37, 64-66, 69]</sup> Für eine weitere Modifizierung mit Phosphonaten ist eine große Anzahl an Oberflächenhydroxygruppen von großem Vorteil. Dies lässt sich durch einen Sol-Gel-Prozess gut erreichen, weshalb diese Syntheseroute zur Darstellung von TiO<sub>2</sub>-Partikeln in dieser Arbeit gewählt wurde. Die TiO<sub>2</sub>-Partikel wurden in Anlehnung an eine in der Literatur beschriebenen Synthese hergestellt.<sup>[293, 331]</sup> Destilliertes Wasser wurde mit konzentrierter Salzsäure auf einen pH-Wert von 1,5 eingestellt. Titantetraisopropoxid wurde in absolutem EtOH gelöst, unter starken Rühren langsam zugetropft und die Reaktionsmischung anschließend für drei Tage bei RT gerührt. Vorteile dieser Synthese sind die milden Reaktionsbedingungen und die gute elektrostatische Stabilisierung der Partikel in wässriger Suspension aufgrund der hohen geladenen Oberfläche.<sup>[175, 331]</sup> Die Größe der hergestellten TiO<sub>2</sub>-Nanopartikel wurde durch dynamische Lichtstreuung in wässriger Dispersion bestimmt. Der anzahlgewichtete Partikeldurchmesser der erhaltenen TiO<sub>2</sub>-Partikel in wässriger Suspension beträgt  $15,4 \pm 4,7$  nm und zeigt eine schmale Verteilung. Die massengewichtete Größenverteilung ist ebenfalls eng, zeigt jedoch insgesamt einen etwas breiteren Verlauf.



**Abbildung 18:** Anzahl- und massengewichtete Größenverteilung der  $\text{TiO}_2$ -Partikel, bestimmt mittels DLS in wässriger Suspension.

Die Analyse der TEM-Aufnahmen (Abbildung 19) zeigt, dass die Partikel eine sphärische, zum Teil jedoch eher gestreckte Geometrie besitzen. Eine aus 200 Werten ermittelte Größenverteilung zeigt einen relativ schmalen Verlauf und einen Mittelwert von 7,1 nm mit einer Standardabweichung von 3,3 nm. Die durch DLS und TEM-Aufnahmen erhaltenen Partikelgrößen stimmen nicht gut miteinander überein. Es ist zu beachten, dass die durch DLS ermittelte Größe der Partikel in der Regel etwas größer ist als der durch TEM ermittelte Durchmesser.<sup>[332]</sup> Dies liegt darin begründet, dass bei der DLS-Messung der hydrodynamische Durchmesser erhalten wird, der sowohl die eventuell vorhandene Ligandenhülle als auch die Solvathülle der Partikel einschließt, während bei der TEM-Auswertung der konkrete Durchmesser der Partikel ermittelt wird.



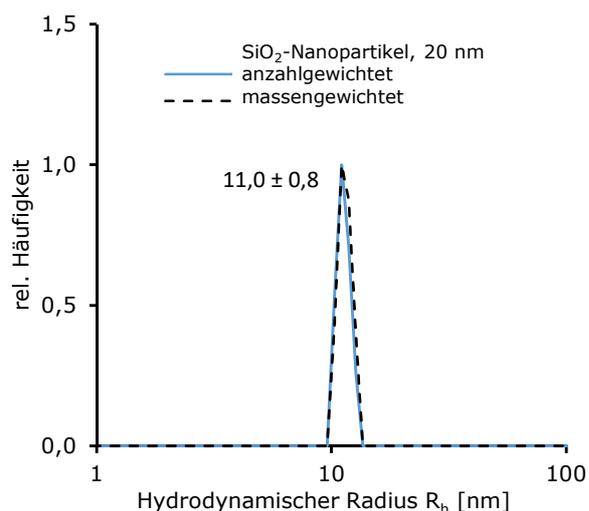
**Abbildung 19:** TEM-Aufnahme und aus TEM-Aufnahmen erhaltene Größenverteilung (ermittelt aus 200 Werten) der  $\text{TiO}_2$ -Partikel (20 nm).

### 3.1.2 Synthese von SiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln

Da für die Anbindung von Silanen an die Oberfläche von Silicananopartikeln ebenfalls eine große Anzahl von Hydroxygruppen vorteilhaft ist, wurden SiO<sub>2</sub>-Partikel auch über einen Sol-Gel-Prozess, dem typischen Stöber-Prozess, synthetisiert.<sup>[61]</sup> Dabei erfolgt die Hydrolyse von Tetraethylorthosilicat (TEOS) in Gegenwart von wässrigem Ammoniak in EtOH als Lösungsmittel, anschließend findet eine Kondensation der dabei entstehenden Kieselsäure unter Wasserabspaltung statt. Die Konzentrationsverhältnisse der eingesetzten Edukte sind dabei streng definiert und das Verhältnis H<sub>2</sub>O/TEOS/NH<sub>4</sub>OH wurde hier so gewählt, dass eine Partikelgröße von 20 bzw. 500 nm erhalten wird. Die kleineren Partikel sollten als Modellpartikel für die Optimierung von oberflächeninitiierten Polymerisationen dienen, die größeren SiO<sub>2</sub>-Partikel wurden später als Kernpartikel zur Untersuchung von Selbstanordnungsprozessen verwendet. Die SiO<sub>2</sub>-Partikel wurden durch dynamische Lichtstreuung (DLS) und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) charakterisiert.

#### 3.1.2.1 Charakterisierung von SiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln mit einem Zieldurchmesser von 20 nm

Die Partikelgröße wurde durch dynamische Lichtstreuung in ethanolischer Dispersion bestimmt (Abbildung 20). Der anzahlgewichtete Partikeldurchmesser der vorliegenden SiO<sub>2</sub>-Partikel beträgt  $22,1 \pm 1,7$  nm. Die Größenverteilung ist sehr schmal, monomodal und in der massengewichteten Größenverteilung zeigen sich keinerlei größere Agglomerate.



**Abbildung 20:** Anzahl- und massengewichtete Größenverteilung der SiO<sub>2</sub>-Partikel (20 nm), bestimmt mittels DLS in ethanolischer Suspension.

TEM-Aufnahmen der SiO<sub>2</sub>-Nanopartikel (Abbildung 21) zeigen, dass die Partikel eine sphärische Geometrie besitzen, aber auch eine sehr raue und ungleichmäßige Oberfläche

aufweisen. Eine aus 100 Werten ermittelte Größenverteilung zeigt einen verhältnismäßig schmalen Verlauf und einen Mittelwert von 21,3 nm mit einer Standardabweichung von 3,5 nm. Die aus DLS und TEM-Aufnahmen nach verschiedenen Methoden erhaltenen Ergebnisse für die Größe der Partikel stimmen gut überein.

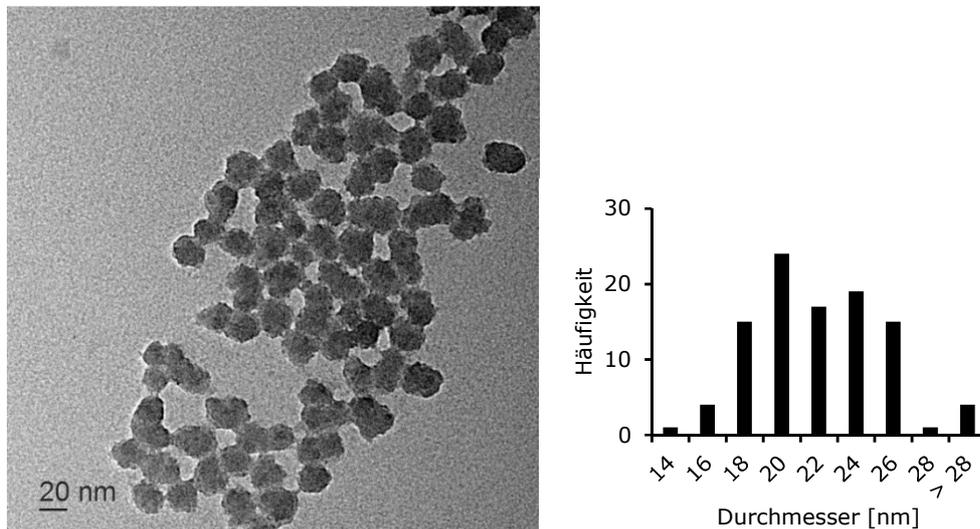


Abbildung 21: TEM-Aufnahme und aus TEM-Aufnahmen erhaltene Größenverteilung (ermittelt aus 100 Werten) der SiO<sub>2</sub>-Partikel (20 nm).

### 3.1.2.2 Charakterisierung von SiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln mit einem Zieldurchmesser von 500 nm

Durch dynamische Lichtstreuung wurde die Partikelgröße der synthetisierten SiO<sub>2</sub>-Partikel bestimmt. Die Messung wurde in ethanolischer Dispersion durchgeführt (Abbildung 22).

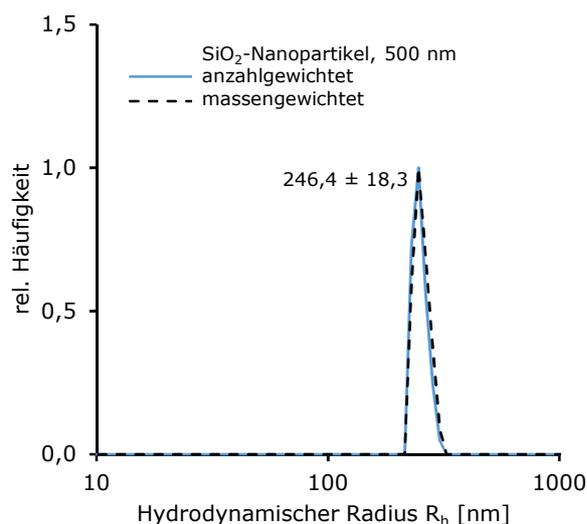


Abbildung 22: Anzahl- und massengewichtete Größenverteilung der SiO<sub>2</sub>-Partikel (500 nm), bestimmt mittels DLS in ethanolischer Suspension.

Der anzahlgewichtete Partikeldurchmesser der vorliegenden  $\text{SiO}_2$ -Partikel beträgt  $492 \pm 36,5$  nm. Die Größenverteilung ist schmal und monomodal und in der massengewichteten Größenverteilung zeigen sich keine Agglomerate.

Die TEM-Aufnahmen der  $\text{SiO}_2$ -Nanopartikel (Abbildung 23) zeigen gleichmäßig große, sphärische Partikel. Aus 85 gemessenen Werten für den Durchmesser der Partikel wurde eine Größenverteilung erstellt. Diese zeigt einen gaußähnlichen Verlauf und einen Mittelwert von 506,0 nm mit einer Standardabweichung von 35,7 nm.

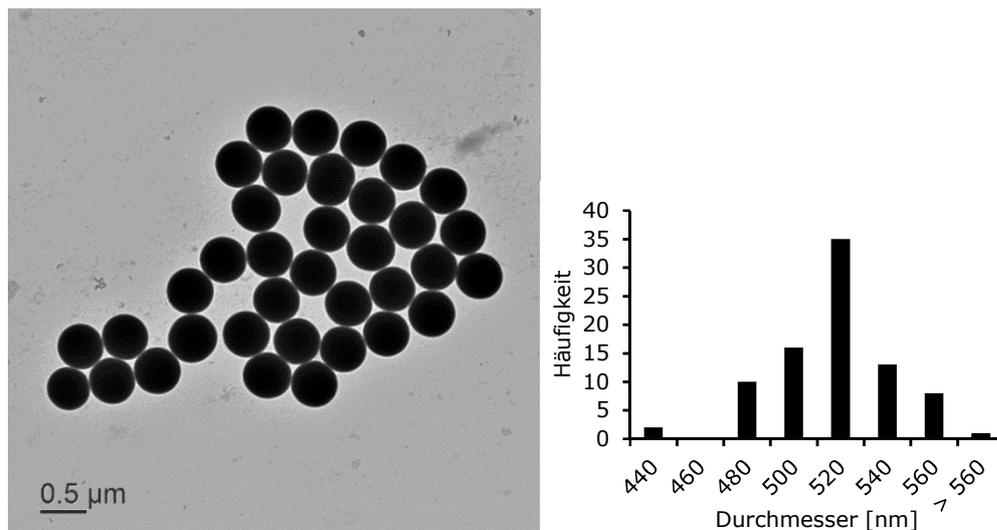


Abbildung 23: TEM-Aufnahme und aus TEM-Aufnahmen erhaltene Größenverteilung (ermittelt aus 85 Werten) der  $\text{SiO}_2$ -Partikel (500 nm).

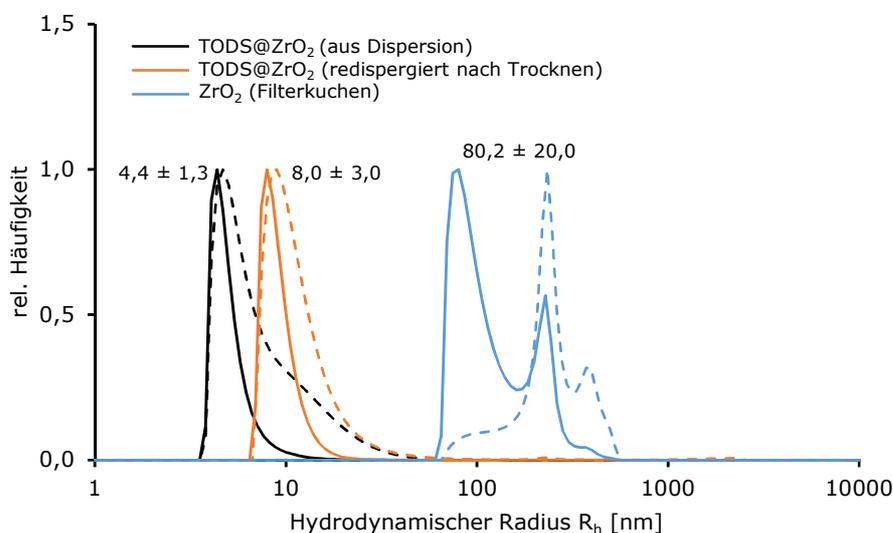
Die durch DLS und TEM-Aufnahmen bestimmten Partikelgrößen stimmen gut überein. Der aus den TEM-Aufnahmen ermittelte Mittelwert der Partikeldurchmesser liegt etwas höher als der Wert aus den DLS-Messungen. Da es sich hierbei um ein manuelles, graphisches Auswerteverfahren handelt, liegen aber diese Werte noch in einem sehr guten Toleranzbereich.<sup>[61, 333]</sup>

### 3.1.3 Charakterisierung der $\text{ZrO}_2$ -Nanopartikel

Wässrige Dispersionen von mit 3,6,9-Trioxadecansäure (TODS) stabilisierten  $\text{ZrO}_2$ -Nanopartikeln wurden vom Leibnitz Institut für neue Materialien (INM, Saarbrücken) gestellt. Die Partikel werden in einem Hydrothermalverfahren hergestellt und der so erhaltene Filterkuchen durch Behandlung mit TODS in einer Kugelmühle in Wasser dispergiert.<sup>[334-335]</sup> Diese  $\text{ZrO}_2$ -Partikel wurden als Ausgangsmaterial für Oberflächenfunktionalisierungen durch DLS-Messungen, TEM-Aufnahmen, FTIR-Spektroskopie und Festkörper-NMR-Spektroskopie charakterisiert.

Eine Dispersion der Partikel in Wasser wurde zur Größenbestimmung mittels dynamischer Lichtstreuung herangezogen (Abbildung 24). Der anzahlgewichtete Partikeldurchmesser der in Suspension vorliegenden  $\text{ZrO}_2$ -Partikel beträgt  $8,7 \pm 2,8$  nm und zeigt eine schmale Verteilung. In der massengewichteten Größenverteilung zeigen sich aber auch wenige größere Agglomerate bis etwa 50 nm Durchmesser in der Suspension. Die wässrige Dispersion der Partikel wurde getrocknet, aufgereinigt und anschließend nochmals in Wasser redispersiert. In der DLS ist erneut eine relativ schmale Größenverteilung mit einem anzahlgewichteten Maximum bei  $15,9 \pm 6,0$  nm zu sehen. Darüber hinaus sind wenige Agglomerate bis zu einer maximalen Größe von etwa 50 nm vorhanden.

Es zeigt sich, dass die Partikel aufgrund der Funktionalisierung mit TODS in wässrigen Suspensionen sehr stabil sind. Darüber hinaus besteht nach Aufreinigung und Trocknung der Partikel weiterhin eine gute Dispergierbarkeit in wässrigem Medium. Zum Vergleich wurde der Filterkuchen aus der Hydrothermalsynthese, welcher nicht mit TODS in einer Kugelmühle dispergiert wurde, ebenfalls in der DLS in wässriger Suspension vermessen. Hier stellt sich heraus, dass die Dispergierbarkeit ohne den Stabilisator TODS deutlich schlechter ist und sich keine einzelnen Partikel finden lassen. Die Partikel liegen hauptsächlich als Agglomerate in Größen von 120 bis 1120 nm vor.



**Abbildung 24:** Größenverteilungen der  $\text{ZrO}_2$ -Partikel bestimmt mittels DLS in wässriger Suspension. Durchgezogene Linien zeigen anzahlgewichtete, gestrichelte Linien massengewichtete Größenverteilungen.

Die Analyse der TEM-Aufnahmen (Abbildung 25) zeigt, dass die Partikel zum größten Teil sphärisch, teilweise aber eher elliptisch aufgebaut sind. Eine aus 220 Werten ermittelte Größenverteilung zeigt einen verhältnismäßig schmalen Verlauf und einen Mittelwert von

8,6 nm mit einer Standardabweichung von 2,6 nm. Die durch DLS und TEM-Aufnahmen nach verschiedenen Methoden erhaltenen Größen der Partikel stimmen sehr gut überein.

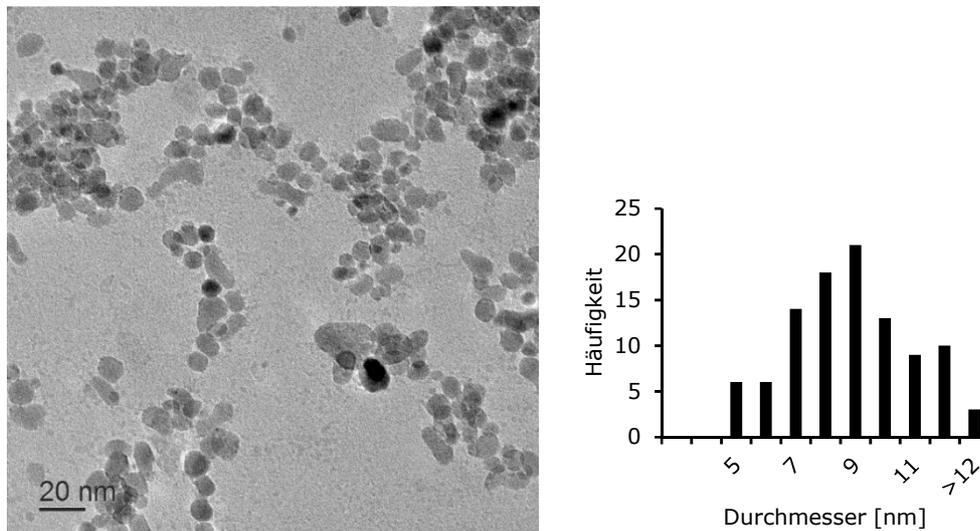


Abbildung 25: TEM-Aufnahme und aus TEM-Aufnahmen erhaltene Größenverteilung (ermittelt aus 220 Werten) der TODS@ZrO<sub>2</sub>-Partikel.

Die FTIR-Spektren des Dispergators TODS und der damit stabilisierten ZrO<sub>2</sub>-Partikel sind in Abbildung 26 zu sehen.

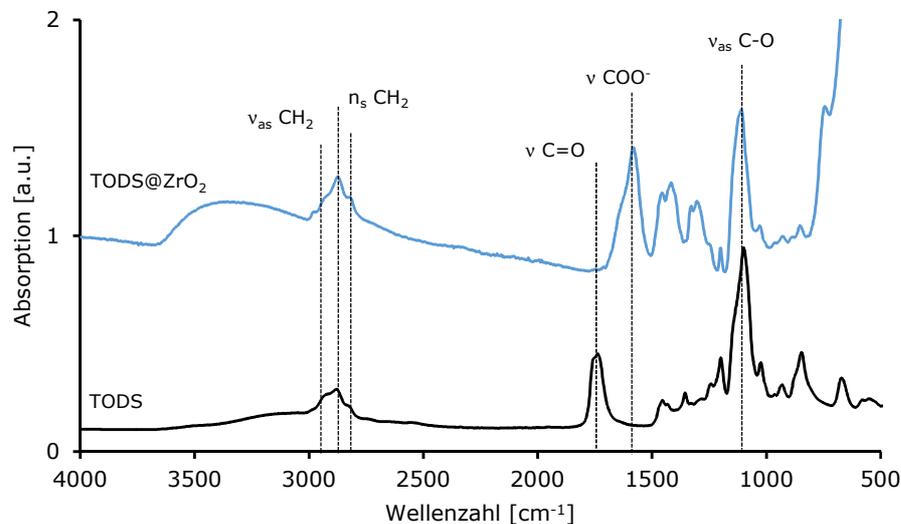
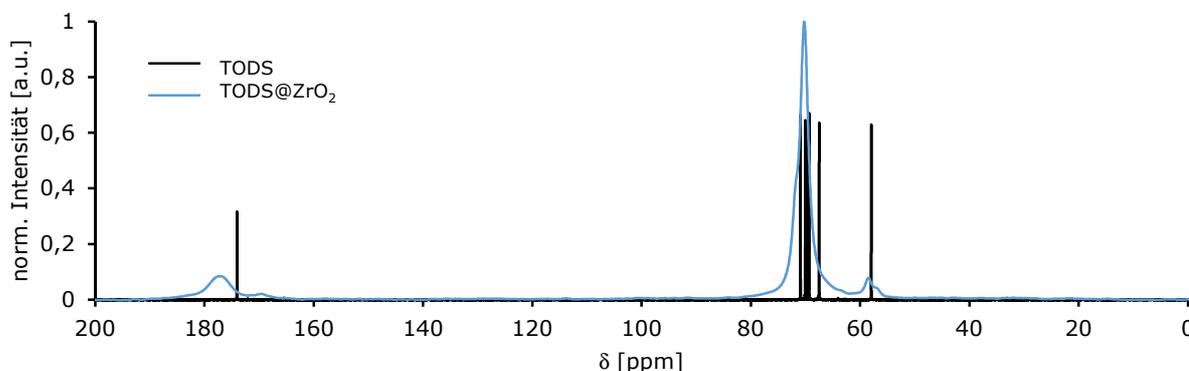


Abbildung 26: FTIR-Spektren von TODS und TODS-stabilisierten ZrO<sub>2</sub>-Partikeln.

Die für TODS charakteristischen Absorptionen der symmetrischen und asymmetrischen CH-Schwingungen bei 2933, 2871 und 2815 cm<sup>-1</sup> zeigen sich auch bei Koordination des Moleküls an die Partikeloberfläche. Im unkoordinierten TODS ist die Bande der Carboxylgruppe (C=O) bei 1743 cm<sup>-1</sup> zu finden. Diese Absorption verschiebt sich bei Deprotonierung und Koordination des Moleküls an die ZrO<sub>2</sub>-Oberfläche um 162 cm<sup>-1</sup> zu geringeren Wellenzahlen auf 1581 cm<sup>-1</sup>, eine Beobachtung, die auch in der Literatur zu finden ist.<sup>[336]</sup> Die Bande der asymmetrischen C-O-

Schwingung der  $\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$ -Gruppen des Moleküls bei  $1105\text{ cm}^{-1}$  ist wiederum sowohl im Spektrum des unkoordinierten als auch im Spektrum des an die  $\text{ZrO}_2$ -Oberfläche koordinierten TODS zu sehen.

Abbildung 27 zeigt das  $^{13}\text{C}$ -CP/MAS-Festkörper-NMR-Spektrum der TODS-stabilisierten  $\text{ZrO}_2$ -Partikel und im Vergleich dazu das  $^{13}\text{C}$ -Flüssig-NMR-Spektrum des Stabilisators TODS in  $\text{D}_2\text{O}$ .



**Abbildung 27:**  $^{13}\text{C}$ -CP/MAS-Festkörper-NMR-Spektrum der TODS-stabilisierten  $\text{ZrO}_2$ -Partikel im Vergleich zum Flüssig-NMR-Spektrum des Stabilisators TODS.

Die jeweiligen Peaks lassen sich einander gut zuordnen. Der Peak der  $\text{C=O}$ -Gruppe im Festkörper-NMR-Spektrum bei  $177,13\text{ ppm}$  ist gegenüber dem entsprechenden Peak im Flüssig-NMR-Spektrum bei  $174,09\text{ ppm}$  um  $3,04\text{ ppm}$  ins Tieffeld verschoben. Grund hierfür ist die Koordination der Carboxylgruppe an die Oberfläche der Nanopartikel. Ein breiter Peak im Festkörper-NMR-Spektrum bei  $70,27\text{ ppm}$  fasst die  $\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$ -Gruppen des Moleküls zusammen. Im Flüssig-NMR-Spektrum ist hingegen eine deutlichere Aufspaltung dieser Peaks zu erkennen. Des Weiteren kann der Peak bei  $58,53\text{ ppm}$  der endständigen  $\text{CH}_3$ -Gruppe von TODS zugeordnet werden.

## 3.2 Synthese der Kupplungsreagenzien

### 3.2.1 Synthese der phosphororganischen Kupplungsreagenzien

Zur Modifizierung von Zirkoniumdioxid- und Titandioxidnanopartikeln wurden molekulare Kupplungsreagenzien mit einer Phosphonsäurefunktion als Ankergruppe auf der Metalloxydoberfläche verwendet. Phosphonsäuregruppen zeigen eine hohe Affinität zu den auf der Oberfläche befindlichen  $\text{OH}$ -Gruppen ( $\text{Ti-OH}$  oder  $\text{Zr-OH}$ ), wodurch es zur schnellen Ausbildung einer starken und thermisch stabilen kovalenten  $\text{P-O-Zr-}$  bzw.  $\text{P-O-Ti-}$  Bindung kommt.<sup>[16, 143]</sup> Zur Synthese von dipolaren Janus-Partikeln sind Kupplungsreagenzien nötig, die positiv bzw. negativ geladene funktionelle Gruppen tragen. Wie in Abschnitt 1.4 erwähnt, gibt es zwei Möglichkeiten, Ladungen auf Nanopartikeloberflächen durch Modifizierung mit organischen Kupplungsreagenzien zu erhalten. Einerseits können durch Phosphonsäuren, die

ionische funktionelle Gruppen tragen, die Ladungen direkt an die Oberfläche gebunden werden. Andererseits können unpolare Phosphonsäuren mit bestimmten funktionellen Gruppen wie z. B. Thiol oder Bromid auf die Oberfläche aufgebracht werden und in einem anschließenden Schritt durch Umsetzung dieser funktionellen Gruppen an der Partikeloberfläche die Ladung erzeugt werden.

Es wurden verschiedene phosphororganische Kupplungsreagenzien zur Modifizierung der Nanopartikeloberflächen verwendet. Diese bestehen aus einer Phosphonsäuregruppe zur Anbindung an die Metalloxydoberfläche, einem Spacer aus mehreren Kohlenstoffatomen und einer Endgruppe. Die Endgruppe ist hier entweder eine geladene Funktionalität oder eine funktionelle Gruppe, die durch weitere Reaktion in eine geladene Gruppe umgewandelt werden kann (z.B. Thiol oder Bromid).

Als kationische Komponente wurde das quartäre Ammoniumkation und als anionische Komponente die Sulfonatgruppe gewählt, weil dies weit verbreitete und leicht zugängliche ionische Funktionen sind. Die Sulfonatgruppe wurde gegenüber der Carboxylatgruppe bevorzugt, da sie eine bessere Ladungsstabilität und einen niedrigeren  $pK_s$ -Wert aufweist ( $pK_s(\text{Sulfonsäuren}) < -1$ ,  $pK_s(\text{Carbonsäuren}) \sim 4,8$ ).<sup>[148-149]</sup> Die Kettenlänge von sechs Kohlenstoffatomen als Spacer wurde gewählt, da das Edukt 1,6-Dibromhexan ein relativ günstiges kommerziell erhältliches Ausgangsmaterial ist, über das alle für die Kupplungsreagenzien gewünschten ionischen Funktionalitäten einfach zugänglich sind. Darüber hinaus wurden kürzere Kettenlängen für den Spacer ausgeschlossen, da die Kettenlänge einen Effekt auf die selbstangeordneten Monolagen der Moleküle auf der Partikeloberfläche hat. Im Allgemeinen bilden Kupplungsreagenzien mit längeren Alkylketten als Spacer aufgrund der stabilisierenden van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen benachbarten Alkylketten geordnetere Monolagen als kurzkettige Kupplungsreagenzien.<sup>[108, 337]</sup>

Die Synthese der phosphororganischen Kupplungsreagenzien mit ionischen Funktionalitäten 6-Phosphonohexylsulfonsäure **4** und *N,N,N*-Trimethyl-6-phosphonohexan-1-ammoniumbromid **6** (Reaktionsschema siehe Abbildung 28) startete mit der Michaelis-Arbuzov-Reaktion von 1,6-Dibromhexan und Triethylphosphit.<sup>[338]</sup> Nach Abdestillieren von überschüssigen Edukten und dem entstehenden Ethylbromid wurde 6-Bromhexylphosphonat **1** mit 70 % Ausbeute erhalten. Dieses wurde durch Umesterung mit Bromtrimethylsilan zum leichter hydrolysierbaren Trimethylsilylester umgesetzt und anschließend mit Wasser und MeOH zur entsprechenden 6-Bromhexylphosphonsäure **2** hydrolysiert.<sup>[137]</sup> Die Ausbeute dieser Reaktion betrug 98 %.

Für das anionische Kupplungsreagenz wurde 6-Bromhexylphosphonsäure zunächst durch Umsetzung mit Thioharnstoff und anschließender Reduktion der S-Alkyl-Isothiuroniumsalze durch ammoniakalische Spaltung mit 56 % Ausbeute in 6-Mercaptohexylphosphonsäure **3** überführt.<sup>[339]</sup> Oxidation des Thiols mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> unter milden Reaktionsbedingungen führte nahezu quantitativ (95 % Ausbeute) zur Ausbildung der Sulfonsäuregruppe von 6-Phosphonohexylsulfonsäure **4**.

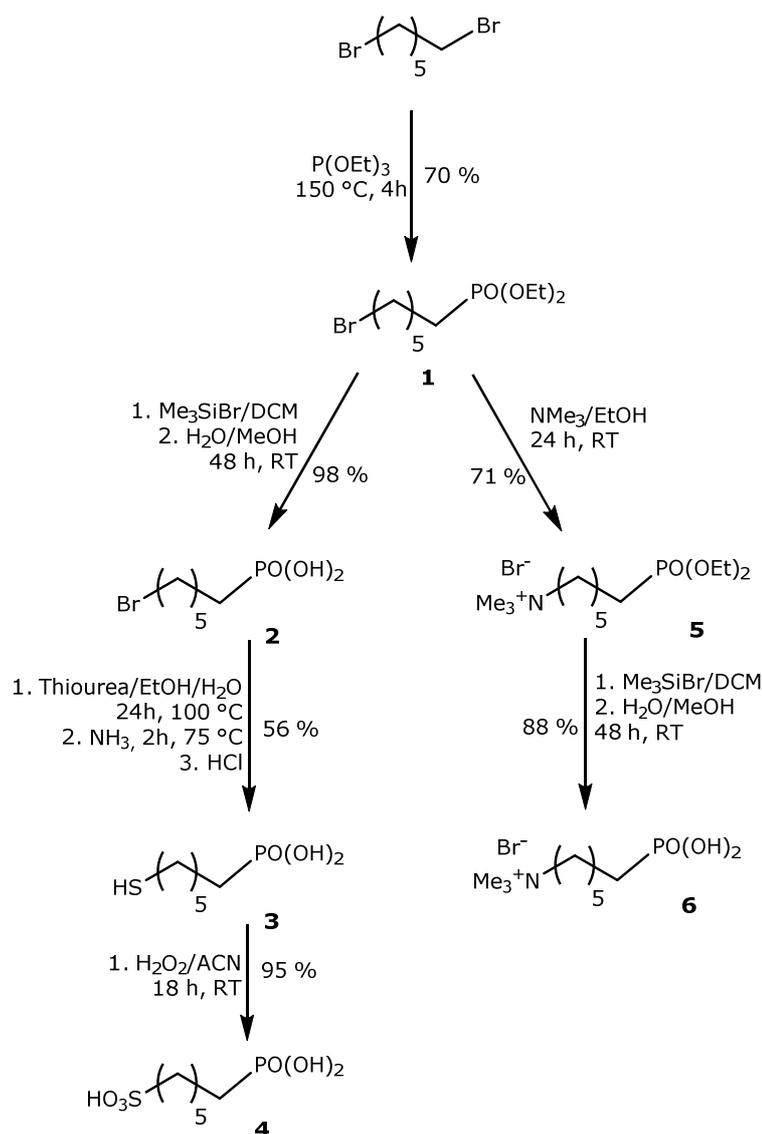


Abbildung 28: Synthesestrategie für die Darstellung der verwendeten phosphororganischen Kupplungsreagenzien: 6-Bromhexylphosphonsäure (**2**, BrC<sub>6</sub>PA), 6-Mercaptohexylphosphonsäure (**3**, HSC<sub>6</sub>PA), 6-Phosphonohexylsulfonsäure (**4**, HSO<sub>3</sub>C<sub>6</sub>PA) und *N,N,N*-Trimethyl-6-phosphonohexan-1-ammoniumbromid (**6**, A<sup>+</sup>C<sub>6</sub>PA).

Das kationische Kupplungsreagenz *N,N,N*-Trimethyl-6-phosphonohexan-1-ammoniumbromid (**6**, A<sup>+</sup>C<sub>6</sub>PA) wurde durch Einführung der quartären Ammoniumfunktionalität in 6-Bromhexylphosphonat hergestellt. Als Reagenz für die nukleophile Substitution des Bromids kam Trimethylamin zum Einsatz und die Ausbeute betrug 71 %. Anschließend wurde das

Phosphonat über Umesterung mit Bromtrimethylsilan zur entsprechenden Phosphonsäure hydrolysiert. Nach dem Umkristallisieren konnte das reine *N,N,N*-Trimethyl-6-phosphonohexan-1-ammoniumbromid mit 88 % Ausbeute gewonnen werden.

Zur Oberflächenfunktionalisierung von Nanopartikeln mit Polymerketten fand ein *grafting-from*-Verfahren Anwendung. Dabei handelte es sich um eine Atomtransferradikalpolymerisation (ATRP). Hierzu muss zunächst ein Initiator auf die Partikeloberfläche aufgebracht werden. Neben einer Phosphonsäure als Ankergruppe besitzt ein solches Initiatormolekül eine  $\alpha$ -Halogenestergruppe. Das Halogen dieser Gruppe kann durch Zugabe von Übergangsmetallsalzen, wie z.B. Cu(I) oder Fe(II), durch einen Ein-Elektron-Transferprozess abgespalten werden. Somit werden Radikale erzeugt, die eine Polymerisation starten können. Als Initiator für oberflächeninitiierte Polymerisationen, ausgehend von Zirkoniumdioxidpartikeln, diente  $\omega$ -(2-Brompropanyloxy)undecylphosphonsäure (**9**, BrPA).<sup>[340]</sup>

Zur Modifizierung und Comodifizierung mit ungeladenen Kupplungsreagenzien, die keine weiteren funktionellen Gruppen tragen, wurden Methylphosphonsäure (**10**, MePA) sowie Dodecylphosphonsäure (**11**, DPA) verwendet.

Abbildung 29 zeigt eine Übersicht der zur Oberflächenfunktionalisierung von  $\text{TiO}_2$ - und  $\text{ZrO}_2$ -Partikeln verwendeten Kupplungsreagenzien.

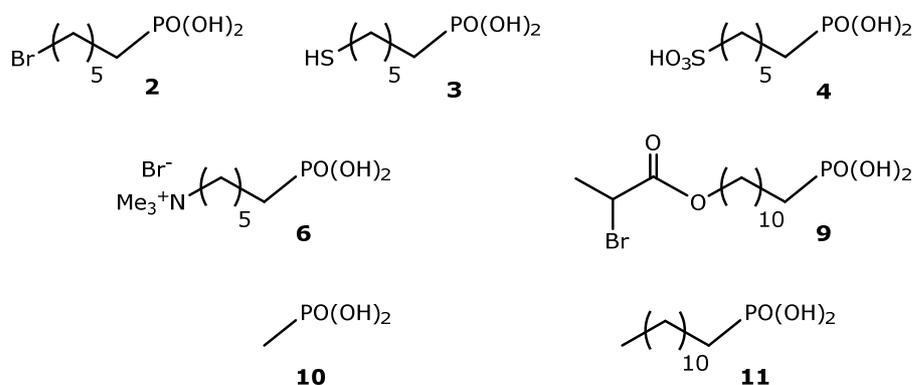


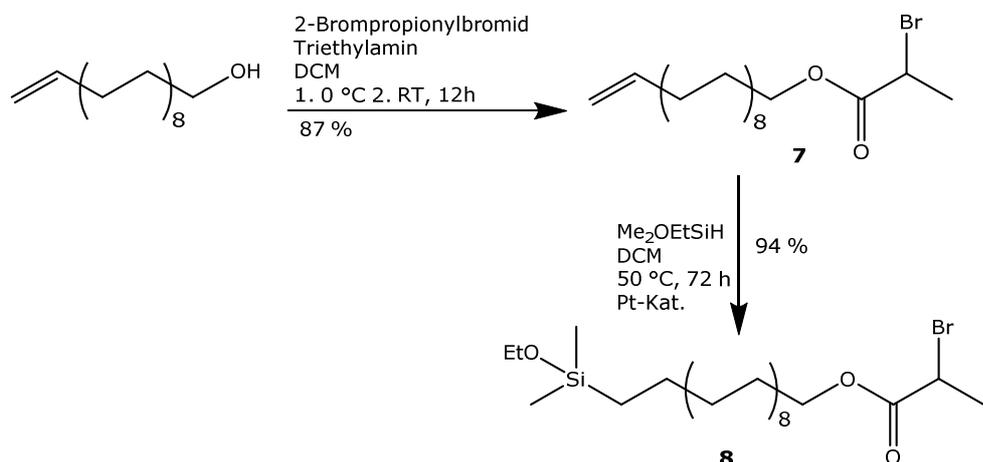
Abbildung 29: Zur Oberflächenfunktionalisierung von  $\text{TiO}_2$ - und  $\text{ZrO}_2$ -Partikeln mit verwendete Kupplungsreagenzien: 6-Bromhexylphosphonsäure (**2**, BrC<sub>6</sub>PA), 6-Mercaptohexylphosphonsäure (**3**, HSC<sub>6</sub>PA), 6-Phosphonohexylsulfonsäure (**4**, HSO<sub>3</sub>C<sub>6</sub>PA), *N,N,N*-Trimethyl-6-phosphonohexan-1-ammoniumbromid (**6**, A<sup>+</sup>C<sub>6</sub>PA),  $\omega$ -(2-Brompropanyloxy)undecylphosphonsäure (**9**, BrPA), Methylphosphonsäure (**10**, MePA) und Dodecylphosphonsäure (**11**, DPA).

### 3.2.2 Synthese des Monoethoxysilan-ATRP-Initiators

Die Oberflächenmodifizierung von Silicaoberflächen mit organischen Phosphonsäuren als Kupplungsreagenzien erfolgt nur unter bestimmten Bedingungen.<sup>[100]</sup> Die Ausbildung von Si-O-P-Bindungen durch Si-OH/P-OH-Heterokondensation kann durch Reaktion bei hohen Temperaturen in einem organischen, aprotischen Lösungsmittel wie Toluol, vorzugsweise unter

kontinuierlichem Entfernen des Wassers erreicht werden.<sup>[341]</sup> In wässrigem Medium dagegen findet die Reaktion nicht statt, was durch die starke Empfindlichkeit der Si-O-P-Bindung gegenüber Hydrolyse begründet wird.<sup>[342-343]</sup> Zur Modifizierung von Silicananopartikel werden daher meist Silan-Kupplungsreagenzien verwendet. Diese bieten sich insbesondere zur Funktionalisierung von Oberflächen mit Si-OH-Gruppen an, da es hier zur Ausbildung einer sehr stabilen kovalenten Si-O-Si-Bindung kommt.<sup>[16, 99]</sup> Monoethoxysilane besitzen nur eine Abgangsgruppe und haben den Vorteil, dass eine Reaktion der Silane untereinander maximal zu Dimeren führt, die Ausbildung von Oligomeren aber ausgeschlossen werden kann.

Für die ATRP ausgehend von Silicananopartikeln wurde ein Initiatorkupplungsreagenz synthetisiert, das dem Phosphonsäureinitiator strukturell ähnlich ist. Dieser Monoethoxysilan-ATRP-Initiator wurde nach einer Synthese von Green *et al.* in zwei Stufen ausgehend von 10-Undecen-1-ol hergestellt (Abbildung 30).<sup>[92]</sup>



**Abbildung 30:** Schematische Darstellung der Synthese des Monoethoxysilan-ATRP-Initiators 10-Dimethylethoxysilyl-undec-1-yl-2-bromopropanoats.

Zunächst wurde die Hydroxylgruppe des 10-Undecen-1-ols in einer alkalischen Veresterung mit Brompropionsäurebromid zum entsprechenden  $\alpha$ -Halogenester Undec-10-en-1-yl-2-bromopropanoat **7** umgesetzt. Die Hydrosilylierung der Vinylgruppe mit Dimethylethoxysilan unter Verwendung des Karstedt-Katalysators erzeugte den Monoethoxysilan-ATRP-Initiator 10-Dimethylethoxysilyl-undec-1-yl-2-bromopropanoat **8**.

### 3.3 Modifizierung der Nanopartikel

#### 3.3.1 Einführende Bemerkung

Die Funktionalisierung der  $\text{ZrO}_2$ - und  $\text{TiO}_2$ -Partikel wurde sowohl in Suspension als auch in Pickering-Emulsion durchgeführt. Eine Reaktion der Partikel in Suspension führt zu einer

isotropen, gleichmäßigen Belegung der Partikeloberfläche mit dem Kupplungsreagenz. Eine Modifizierung in Pickering-Emulsion hingegen ist eine Methode zur Herstellung von anisotropen Systemen. Die Partikel sind bei dieser Synthese an der Phasengrenzfläche zwischen zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten, wie z. B. Wasser und Toluol, lokalisiert. Es entstehen somit zwei voneinander getrennte Reaktionsräume. Durch Zugabe eines Kupplungsreagenzes, das gezielt nur in der unpolaren Phase löslich ist, lässt sich so eine anisotrope Oberflächenfunktionalisierung erreichen.<sup>[74, 175, 293]</sup> Wird dann ein weiteres, ausschließlich in der polaren Phase lösliches Reagenz hinzugegeben, lassen sich die Partikel selektiv von beiden Seiten funktionalisieren, wodurch sich Janus-Partikel ergeben.<sup>[291-292, 296]</sup> Die Benetzbarkeit der Oberfläche mit den verschiedenen Flüssigkeiten bestimmt die Eintauchtiefe der Partikel in die jeweilige Phase und hat damit einen Einfluss auf den Anteil der Oberflächenfunktionalisierung.<sup>[293, 300, 344-346]</sup>

Voraussetzung für den Erfolg dieser Synthese ist zum einen, dass eine mögliche Drehung der Partikel an der Phasengrenzfläche sowie eine Auftrennung der Emulsion während der Reaktionsdauer verhindert werden. Wird als unpolare Phase ein Wachs verwendet, welches bei höheren Temperaturen flüssig ist und somit Emulsionen mit Wasser bilden kann, lagern sich die Partikel an der Phasengrenzfläche an. Erstarrt das Wachs beim Abkühlen, sind die Partikel auf der Oberfläche der Wachströpfchen immobilisiert und somit ist eine Seite des Partikels für die Modifizierung blockiert, während die andere Seite durch verschiedene nasschemische Reaktionen funktionalisiert werden kann.<sup>[281]</sup>

In einer reinen flüssig-flüssig Emulsion hingegen ist es nötig, durch Optimierung der Versuchsbedingungen eine sehr schnelle Anbindung der Kupplungsreagenzien an die Partikeloberfläche zu gewährleisten. So wird durch hydrophobe bzw. hydrophile Wechselwirkungen mit den unterschiedlichen Lösungsmitteln eine Rotation der Partikel an der Phasengrenzfläche verhindert.<sup>[175]</sup> Kupplungsreagenzien, die als Ankergruppe eine Phosphonsäuregruppe besitzen, eignen sich besonders zur anisotropen Modifizierung von  $ZrO_2$ - und  $TiO_2$ -Partikeln. Durch diese Ankergruppe wird eine sehr schnelle Reaktion und kovalente Anbindung an die Metalloxidoberfläche sichergestellt.<sup>[107, 143]</sup> Zur isotropen und anisotropen Oberflächenmodifizierung der  $ZrO_2$ - und  $TiO_2$ -Partikel wurden daher die zuvor synthetisierten Phosphonsäuren als Kupplungsreagenzien verwendet.

Die  $ZrO_2$ -Partikel sind vor der Umsetzung und Funktionalisierung mit den entsprechenden Phosphonsäuren mit dem Oberflächenmodifikator TODS stabilisiert. Carbonsäuren wie TODS binden an die Partikeloberfläche hauptsächlich durch schwache Wechselwirkungen. Daher können diese Liganden leicht durch andere Oberflächenmodifikatoren wie z. B. andere

Carbonsäuren, Silane, Silsesquioxane oder Phosphonate in einem einfachen Ligandenaustauschprozess ersetzt werden.<sup>[347-350]</sup> Pawsey *et al.* führten Studien zur konkurrierenden Adsorption von lang- und kurzkettigen Carbon- bzw. Phosphonsäuren auf ZrO<sub>2</sub>-Substraten durch.<sup>[112]</sup> Diese zeigten, dass eine Adsorption der Carbonsäuren an der Oberfläche nur stattfindet, wenn weniger Phosphonsäure eingesetzt wird, als für eine Monolage gebraucht würde. Selbst wenn Carbonsäuren im deutlichen Überschuss eingesetzt wurden, fand bevorzugt die Adsorption der Phosphonsäure an die Oberfläche statt. Es wird also bei den hier verwendeten TODS@ZrO<sub>2</sub>-Partikeln ebenfalls davon ausgegangen, dass ein Austausch der Carbonsäure gegen die entsprechenden eingesetzten Phosphonsäuren an der Oberfläche stattfindet.

Die Modifizierung der SiO<sub>2</sub>-Partikel wurde nur in Suspension durchgeführt, um eine isotrope Oberflächenbelegung zu erhalten. Als Ankergruppen für SiO<sub>2</sub>-Partikel kommen Alkoxysilane oder Chlorsilane in Frage. Da jedoch die Reaktionsgeschwindigkeit der Anbindung an die Partikeloberfläche relativ gering ist und die Funktionalisierung daher über einen langen Zeitraum oder bei höheren Temperaturen durchgeführt wird, eignen sich die Partikel nicht gut zur anisotropen Funktionalisierung in einer aus zwei flüssigen Phasen bestehenden Pickering-Emulsion.<sup>[124, 351]</sup> In dieser Arbeit dienten die SiO<sub>2</sub>-Partikel lediglich als Modellpartikel zur Optimierung von Versuchsbedingungen der Polymerisationen, weshalb es nicht notwendig war, eine Anisotropie in das Partikelsystem einzuführen.

Zur Charakterisierung der Oberflächenfunktionalisierung der verschiedenen Nanopartikel fanden routinemäßig IR-Spektroskopie, thermogravimetrische Analyse und Elementaranalyse Anwendung. Zusätzlich wurden für ausgewählte funktionalisierte Partikel <sup>31</sup>P- und <sup>13</sup>C-CP/MAS-Festkörper-NMR-Spektren aufgenommen sowie Zeta-Potentialmessungen durchgeführt.

### 3.3.2 pH-abhängige isotrope Modifizierung von ZrO<sub>2</sub>- und TiO<sub>2</sub>-Partikeln

Um den optimalen pH-Bereich für die Modifizierung von TiO<sub>2</sub>- und ZrO<sub>2</sub>-Partikeloberflächen zu bestimmen, wurden Funktionalisierungen in Suspension bei verschiedenen pH-Werten durchgeführt. Dabei kamen Dodecylphosphonsäure (DPA) als ungeladene und *N,N,N*-Trimethyl-6-phosphonohexan-1-ammoniumbromid (A<sup>+</sup>C<sub>6</sub>PA) als geladene Modellphosphonsäuren zum Einsatz. Die Einstellung des pH-Wert der 1 Gew.-%igen Partikelsuspension auf 3, 7 und 10 erfolgte mit verdünnter Salzsäure bzw. verdünnter Natronlauge. Die Konzentration der Kupplungsreagenzien lag bei 5 mmol/L. Die Suspensionen wurden über Nacht bei RT gerührt, die Partikel abzentrifugiert, gewaschen und nach dem Trocknen durch TGA und IR-Spektroskopie charakterisiert.

### 3.3.2.1 pH-abhängige Modifizierung von $\text{TiO}_2$ -Partikeln mit DPA und $\text{A}^+\text{C}_6\text{PA}$

Abbildung 31 zeigt eine schematische Darstellung der pH-abhängigen Funktionalisierung von  $\text{TiO}_2$ -Partikeln mit den Kupplungsreagenzien DPA und  $\text{A}^+\text{C}_6\text{PA}$ .

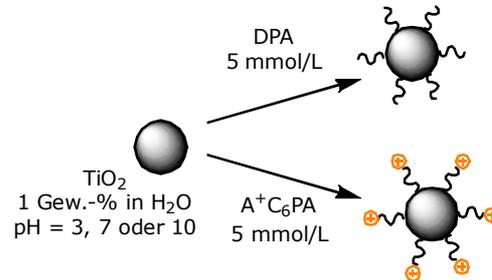


Abbildung 31: Schematische Darstellung der pH-abhängigen Modifizierung von  $\text{TiO}_2$ -Partikeln mit den Kupplungsreagenzien DPA und  $\text{A}^+\text{C}_6\text{PA}$

Die TG-Kurven der so erhaltenen  $\text{TiO}_2$ -Partikel sind in Abbildung 32 dargestellt. Es lässt sich erkennen, dass die Oberflächenbelegung mit steigendem pH-Wert sinkt. Der Massenverlust beträgt 13,4 % für pH 3 und fällt über 12,3 % für pH 7 auf 11,2 % für pH 10 für mit DPA modifizierte Partikel. Die Differenz des Massenverlustes zwischen pH 3 und pH 10 beläuft sich auf 2,1 %. Für Partikel, die mit  $\text{A}^+\text{C}_6\text{PA}$  funktionalisiert wurden, liegt der Massenverlust für pH 3 bei 12,4 %, sinkt für pH 7 auf 11,4 % und erreicht bei pH 10 nur noch 8,8 %. Die Differenz des Massenverlustes zwischen pH 3 und pH 10 beträgt hier 3,5 %.

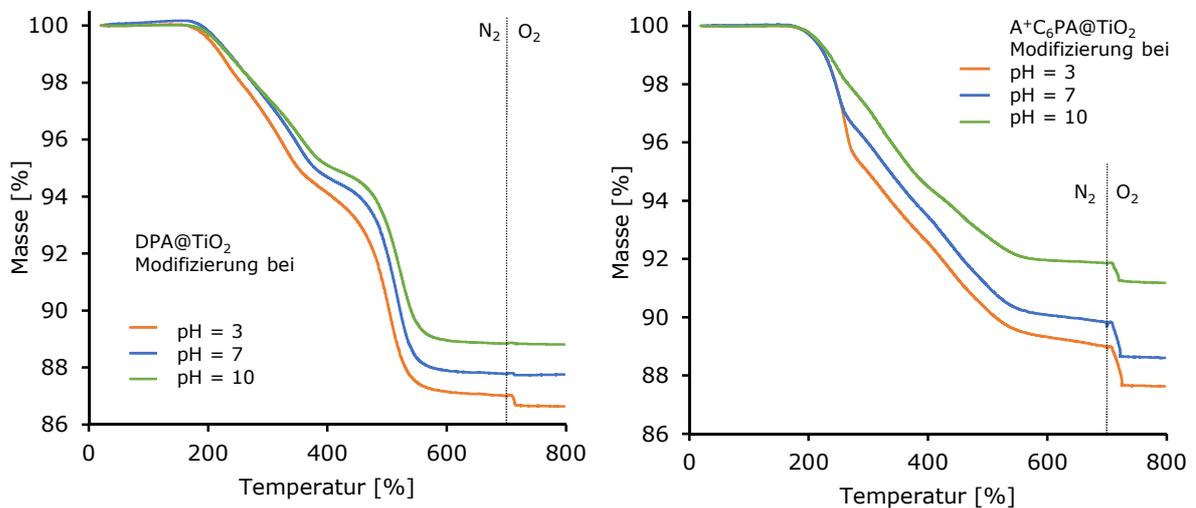


Abbildung 32: TGA-Kurven der bei verschiedenen pH-Werten mit DPA und  $\text{A}^+\text{C}_6\text{PA}$  modifizierten  $\text{TiO}_2$ -Partikel nach vorgeschaltetem Vakuumschritt von 30 min bei 100 °C. Die Messung erfolgte von 25-700 °C unter Stickstoff- und von 700-800 °C unter Stickstoff-/Sauerstoffatmosphäre.

Der eigentlichen TG-Messung wurde jeweils ein Vakuumschritt vorgeschaltet, bei dem die Partikel bei 100 °C für 30 min im Vakuum behandelt werden, um adsorbiertes Wasser und andere Lösungsmittel zu entfernen. Dadurch kann der in der TG entstehende Massenverlust in erster Näherung der thermischen Zersetzung des Kupplungsreagenzes zugeordnet werden und

zur Berechnung einer Oberflächenbelegung verwendet werden. Mit Hilfe von Gleichung (6) lässt sich die Stoffmenge an Kupplungsreagenz an der Partikeloberfläche pro Gramm Partikel berechnen:

$$n_{KR} = \frac{\Delta m}{M(KR) - M(PO_3H_2)} \times \frac{1000}{m_1} \times \frac{1}{1g} \quad (6)$$

Dabei ist  $n_{KR}$  die zu berechnende molare Menge an Kupplungsreagenz pro Gramm Partikel [ $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ ].  $\Delta m$  steht für den Massenverlust der Partikel aus den TG-Messungen zwischen 25 und 800 °C nach dem vorgeschalteten Vakuumschritt.  $M(KR)$  ist die molare Masse des Kupplungsreagenzes. Diese muss um die molare Masse  $M(PO_3H_2)$  reduziert werden, da diese Gruppe bei der Zersetzung an der Partikeloberfläche verbleibt.  $m_i$  entspricht der eingewogenen Probenmenge. Die Oberfläche der  $TiO_2$ -Partikel wurde durch Stickstoffsorptionsmessungen bestimmt und beträgt 205,4  $\text{m}^2/\text{g}$ . Berücksichtigt man diese Oberfläche, lässt sich die Zahl der Moleküle pro Oberfläche  $\sigma$  nach Gleichung (7) berechnen:

$$\sigma = n_{KR} \times N_A \times \frac{1}{A} \times 10^{-18} \quad (7)$$

Hier ist  $\sigma$  die Belegungsdichte des Kupplungsreagenzes [ $\text{Moleküle}/\text{nm}^2$ ],  $n_{KR}$  die molare Menge an Kupplungsreagenz pro Gramm Partikel [ $\text{mol}/\text{g}$ ],  $N_A$  die Avogadro-Konstante und  $A$  die spezifische Oberfläche der Nanopartikel pro Gramm [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]. Tabelle 1 gibt eine Übersicht der Ergebnisse der TG-Analysen der bei verschiedenen pH-Werten mit DPA und A<sup>+</sup>C<sub>6</sub>PA modifizierten  $TiO_2$ -Partikel.

**Tabelle 1: Ergebnisse der TG-Analyse der bei verschiedenen pH-Werten mit DPA und A<sup>+</sup>C<sub>6</sub>PA modifizierten  $TiO_2$ -Partikel.**

Modifizierung	$\Delta m$ (25-800°C) [%]	Belegungsdichte $\sigma$ [Moleküle/ $\text{nm}^2$ ]
DPA@ $TiO_2$ pH = 3	13,4	2,3
DPA@ $TiO_2$ pH = 7	12,3	2,1
DPA@ $TiO_2$ pH = 10	11,2	1,9
A <sup>+</sup> C <sub>6</sub> PA@ $TiO_2$ pH = 3	12,4	1,6
A <sup>+</sup> C <sub>6</sub> PA@ $TiO_2$ pH = 7	11,4	1,3
A <sup>+</sup> C <sub>6</sub> PA@ $TiO_2$ pH = 10	8,8	1,2

Die Oberflächenbelegung der Partikel mit DPA und A<sup>+</sup>C<sub>6</sub>PA liegt im Bereich von 1,2 - 2,3 Molekülen/ $\text{nm}^2$ . Hong *et al.* beschrieben für den Platzbedarf einer Phosphonsäure-ankergruppe ein Wert von 24  $\text{Å}^2$ , so dass ein Maximum der Belegungsdichte bei etwa 4 Molekülen/ $\text{nm}^2$  für eine Monolage an Kupplungsreagenz möglich ist.<sup>[14]</sup> Die in dieser Arbeit

für DPA@TiO<sub>2</sub> und A<sup>+</sup>C<sub>6</sub>PA@TiO<sub>2</sub> experimentell bestimmten Belegungsdichten liegen unterhalb der Literaturwerte, was für eine lückenhafte Monolage spricht.

Dafür kann es verschiedene Erklärungen geben. Die Beschaffenheit der Oberfläche der Partikel spielt dabei eine entscheidende Rolle. Es ist möglich, dass die Partikel Poren aufweisen, deren Größe für die sterisch anspruchsvollen Reste der Kupplungsreagenzien zu gering ist, sodass eine Anbindung gehemmt ist. Ein weiterer Effekt ist die Abschirmung der Oberfläche durch bereits gebundenes Kupplungsreagenz, wodurch weiteres Eindringen von Molekülen verhindert wird. Zudem hat auch die Partikelgröße und damit die Krümmung der Oberfläche einen Einfluss auf die Ausbildung von Monolagen. Studien von Feichtenschlager und Kickelbick an Partikeln unterschiedlicher Größen zeigten, dass Belegungsdichten auf stärker gekrümmten Oberflächen geringer sind als auf flacheren Substraten.<sup>[59]</sup> Ebenso zeigte eine Studie von Jones *et al.*, dass Alkylsilane auf Silicapartikeln mit kleinerem Durchmesser unstrukturiertere Monolagen bildeten als auf größeren Partikeln oder flachen Substraten, und somit die Belegungsdichte mit zunehmender Oberflächenkrümmung abnimmt.<sup>[352]</sup>

Bei beiden Kupplungsreagenzien ist eine deutliche Abhängigkeit der Oberflächenbelegung vom eingestellten pH-Wert ersichtlich. Allgemein lässt sich sagen, dass die Belegungsdichte bei steigendem pH-Wert deutlich abnimmt. Bei DPA-funktionalisierten TiO<sub>2</sub>-Partikeln sinkt die Oberflächenbelegung von 2,3 Molekülen/nm<sup>2</sup> für pH = 3 auf 1,9 Moleküle/nm<sup>2</sup> für einen pH-Wert von 10. Bei A<sup>+</sup>C<sub>6</sub>PA-funktionalisierten Partikeln ist ein Abfall von 1,6 Molekülen/nm<sup>2</sup> auf 1,3 Moleküle/nm<sup>2</sup> ersichtlich. Ein Maximum der Belegungsdichte für einen pH-Wert von 3 wurde von Raza für DPA ebenfalls ermittelt, wobei pH-Werte im Bereich zwischen 1 und 5 untersucht wurden.<sup>[103]</sup>

TiO<sub>2</sub>-Nanopartikel weisen Oberflächenhydroxygruppen auf, die in Abhängigkeit vom pH-Wert protoniert bzw. deprotoniert vorliegen können, wodurch sich eine amphotere Natur der Oberfläche ergibt. Der isoelektrische Punkt (IEP) beschreibt den Zustand, an dem die elektrische Ladungsdichte einer Oberfläche gleich Null ist. Bei Titandioxidoberflächen liegt der IEP bei einem pH-Wert zwischen 2,9 und 6,9 abhängig von den jeweiligen Partikeln, der Synthese und der Methode der Bestimmung des IEP.<sup>[353]</sup> Werte des IEP der hier vorliegenden aus Titantetraisopropoxid hergestellten TiO<sub>2</sub>-Partikel werden in der Literatur zwischen 5,1 und 5,9 beschrieben.<sup>[103, 353]</sup> Bei einem pH-Wert von 3 liegen daher die Oberflächenhydroxygruppen hauptsächlich protoniert vor, sodass sich eine positiv geladene Oberfläche ergibt. Aliphatische Alkylphosphonsäuren zeigen einen pK<sub>s</sub>-Wert von 2,3 bis 2,9 für die erste Deprotonierungsstufe.<sup>[354]</sup> Dementsprechend liegen die Phosphonsäuregruppen des

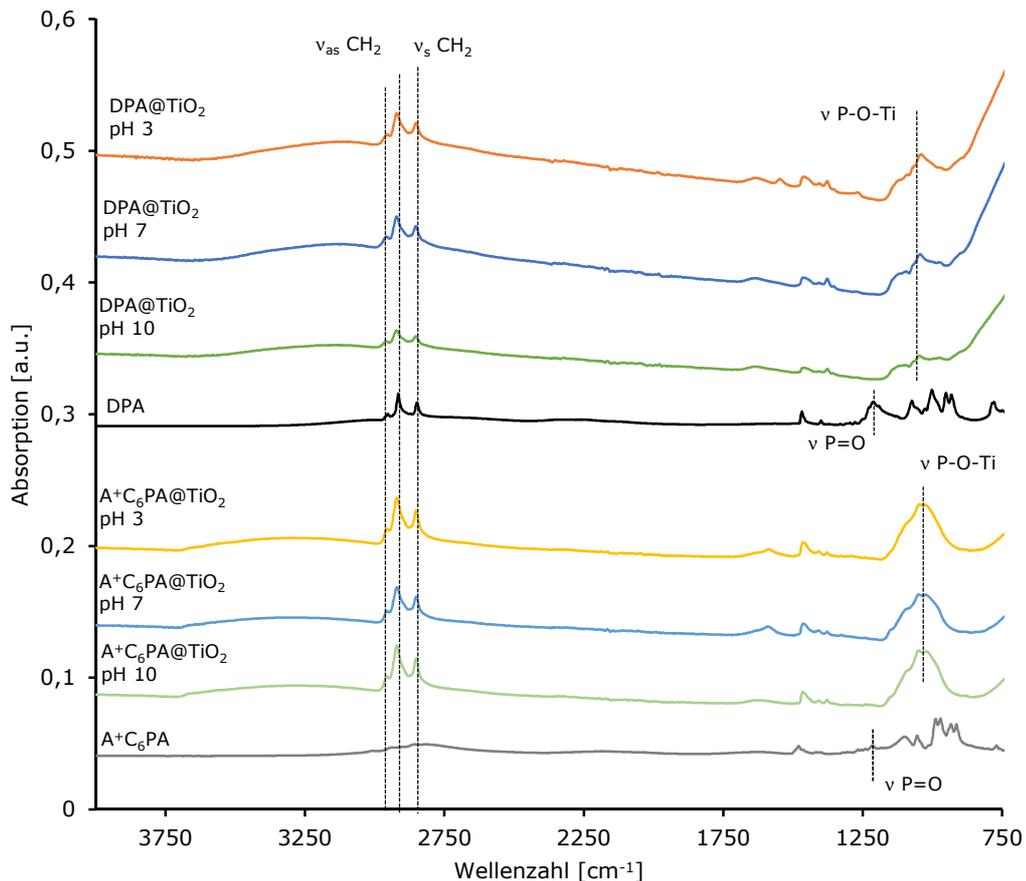
Kupplungsreagenzes bei einem pH-Wert von 3 schon in ihrer einfach deprotonierten Form vor, während bei geringeren pH-Werten noch keine Dissoziation stattfindet. Die Deprotonierung der Phosphonsäure erleichtert die Wechselwirkung des Kupplungsreagenzes mit der positiv geladenen Oberfläche. Je höher der pH-Wert wird, desto weniger protoniert sind die Hydroxygruppen der TiO<sub>2</sub>-Oberfläche und desto unwahrscheinlicher ist eine Wechselwirkung mit der stärker dissoziierten Phosphonsäure, weshalb die Funktionalisierung bei steigendem pH-Wert abnimmt. Bei einem pH-Wert von 10 liegen dann die Oberflächenhydroxygruppen in deprotonierter Form vor, woraus eine negativ geladene Oberfläche resultiert. Diese übt abstoßende Wechselwirkungen auf die Phosphonsäuregruppe aus, wodurch sich erneut eine Verringerung der Belegungsdichte ergibt. Zusammenfassend betrachtet, resultiert die höchste Belegungsdichte in der Schnittstelle zwischen einer möglichst hohen positiven Beladung der Oberfläche, also einem pH-Wert unterhalb des IEP von 5,9, und des Vorliegens der dissoziierten Phosphonsäure, also oberhalb eines pH-Werts von etwa 2,3. Bei einem pH-Wert von 3 sind diese beiden Bedingungen erfüllt und es liegen somit optimale Bedingungen für die Funktionalisierung vor.

Ein Vergleich der unterschiedlichen Kupplungsreagenzien zeigt, dass die Ladungsdichte bei den mit unpolarem DPA modifizierten Partikeln bei 1,9 bis 2,3 Molekülen/nm<sup>2</sup> und damit etwa um 0,7 Moleküle/nm<sup>2</sup> höher liegt als bei dem kationischen Kupplungsreagenz A<sup>+</sup>C<sub>6</sub>PA mit 1,2 bis 1,6 Molekülen/nm<sup>2</sup>. Dies ist ein Hinweis darauf, dass die geladenen funktionellen Gruppen von A<sup>+</sup>C<sub>6</sub>PA untereinander wechselwirken und es zu elektrostatischer Abstoßung kommt. Die ionischen Endgruppen versuchen größtmöglichen Abstand zueinander einzunehmen, was zu einer Verringerung der Belegungsdichte führt. Unpolare Kupplungsreagenzien mit langen Alkylketten wie DPA zeigen hingegen eher attraktive van-der-Waals-Wechselwirkungen untereinander, wodurch sich hier eine dichtere Monolage der Moleküle auf der Oberfläche ergibt.

Neben Phosphonsäuren können auch Amine als Kupplungsreagenzien für Titandioxidoberflächen eingesetzt werden. Die Adsorption geschieht dabei an Lewis-Säure-Gruppen der Oberfläche, über Wasserstoffbrückenbindungen oder elektrostatische Wechselwirkungen.<sup>[355-356]</sup> Daher stellt die funktionelle Gruppe des A<sup>+</sup>C<sub>6</sub>PA eine potentielle Konkurrenz im Hinblick auf die Anbindung des Moleküls auf die Partikeloberfläche dar. Da es sich hier jedoch um ein quartäres Amin handelt und damit nicht um eine Lewis-Base, entfällt die Möglichkeit der Lewis-Säure-Base-Wechselwirkung und der Anbindung über Wasserstoffbrückenbindungen mit der Oberfläche. Elektrostatische Wechselwirkungen zwischen der positiv geladenen Oberfläche und dem ebenfalls positiv geladenen quartären Amin

sind eher repulsiv als attraktiv, weshalb die Anbindung des Kupplungsreagenzes bevorzugt über die Phosphonsäuregruppe geschieht.

Die FTIR-Spektren der  $\text{TiO}_2$ -Partikel, die bei verschiedenen pH-Werten mit den Phosphonsäuren DPA bzw.  $\text{A}^+\text{C}_6\text{PA}$  modifiziert wurden (Abbildung 33) zeigen eine erfolgreiche Funktionalisierung mit den entsprechenden Kupplungsreagenzien.



**Abbildung 33:** FTIR-Spektren der bei verschiedenen pH-Werten mit DPA bzw.  $\text{A}^+\text{C}_6\text{PA}$  modifizierten  $\text{TiO}_2$ -Partikel.

Die charakteristischen Banden der Phosphonsäuregruppe des ungebundenen Kupplungsreagenzes liegen bei  $1215 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu \text{P=O}$ ) bzw.  $930 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu \text{P-OH}$ ). Bei Anbindung an die Partikeloberfläche verschwinden diese Banden zugunsten einer breiten Bande bei  $1035 \text{ cm}^{-1}$ , die durch die entstehende  $\text{P-O-Ti}$ -Schwingung verursacht wird. In Studien von Guerrero *et al.* wurde das Auftreten dieser breiten  $\text{P-O-Ti}$ -Bande ebenfalls als Nachweis der Anbindung des phosphororganischen Kupplungsreagenzes an die Oberfläche erachtet.<sup>[143]</sup> Wie bereits in Abschnitt 1.2.2 erwähnt, gibt es eine Vielzahl von Bindungsmodi, über die eine Phosphonsäure als Ankergruppe an die Oberfläche gebunden sein kann. Ein Verschwinden der  $\text{P=O}$ -Bande deutet darauf hin, dass alle Phosphorylsauerstoffatome an der Koordination an die Oberfläche beteiligt und die Elektronen delokalisiert sind. Dies könnte für einen tridentaten

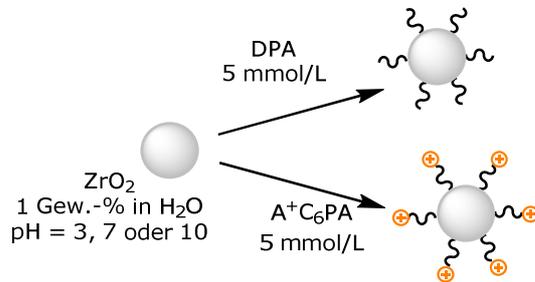
Bindungsmodus sprechen. Allerdings besteht ebenfalls die Möglichkeit der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen, sodass eine nicht mehr vorhandene P=O-Bande nicht zwangsläufig einem tridentaten Bindungsmodus entspricht. Die Oberflächenchemie von TiO<sub>2</sub>-Partikeln ist sehr komplex, sodass auch weitere Untersuchungen zur Abklärung der vorherrschenden Bindungsmodi durch <sup>31</sup>P- oder <sup>17</sup>O-NMR-Spektroskopie nicht immer eindeutige Ergebnisse liefern.<sup>[111, 143]</sup> Daher ist es sehr wahrscheinlich, dass es nicht einen dominanten Bindungsmodus gibt, sondern mehrere verschiedene Bindungsmodi gleichzeitig auftreten.

Eine Normierung der FTIR-Spektren auf ein gleichbleibendes Signal ist im Falle von TiO<sub>2</sub> nicht möglich, so dass sich mithilfe dieser Daten keine quantitative Aussage treffen lässt. Dennoch ist zu erkennen, dass mit abnehmendem pH-Wert die Intensitäten der Ti-O-P- Bande sowie der Banden der symmetrischen und asymmetrischen CH-Schwingungen (2846, 2914 sowie 2950 cm<sup>-1</sup>) steigen, was konform mit der Zunahme der Funktionalisierung bei geringeren pH-Werten geht.

Titandioxid besitzt insbesondere in der Anatasmodifikation eine hohe photokatalytische Aktivität, die durch die große Oberfläche der Nanopartikel noch verstärkt wird. In vielen Anwendungsbereichen von Materialien basierend auf TiO<sub>2</sub> werden gerade diese Eigenschaften zum Vorteil genutzt. So werden diese photokatalytischen Materialien als antibakterielle Oberflächen, zum Abbau von organischen Verunreinigungen in Luft und Wasser und auf selbstreinigenden Oberflächen eingesetzt.<sup>[33-34, 357-360]</sup> Im hier vorliegenden System führen hingegen die photokatalytischen Eigenschaften des Titandioxids zum Abbau der angebotenen organischen Kupplungsreagenzien bei Bestrahlung mit UV-Licht und sorgen dafür, dass eine Modifizierung der Partikel nicht stabil ist. Systematische Studien von Raza an TiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln mit organischer Oberflächenfunktionalisierung zeigten, dass die Ankergruppe einen deutlichen Einfluss auf die Zersetzungsrates der Kupplungsreagenzien hat. So werden Phosphonate deutlich langsamer abgebaut als Carbonsäuren, Sulfate oder Amine.<sup>[103]</sup> Eine Untersuchung von Zahn zeigte, dass – abhängig von der Art des phosphororganischen Kupplungsreagenzes – eine Zersetzung der an die TiO<sub>2</sub>-Oberfläche gebundenen Organik bereits nach wenigen Tagen bei Lagerung im Tageslicht stattfindet.<sup>[296]</sup> Dieser Umstand ist für viele Anwendungen der funktionalisierten Nanopartikel von großem Nachteil, da hier eine stabile Oberflächenmodifizierung gefordert wird. Aus diesem Grund wurde für weitere Untersuchungen in dieser Arbeit auf den Einsatz von TiO<sub>2</sub>-Partikeln verzichtet und stattdessen ZrO<sub>2</sub>-Partikel als Modellsystem für die Funktionalisierung verwendet.

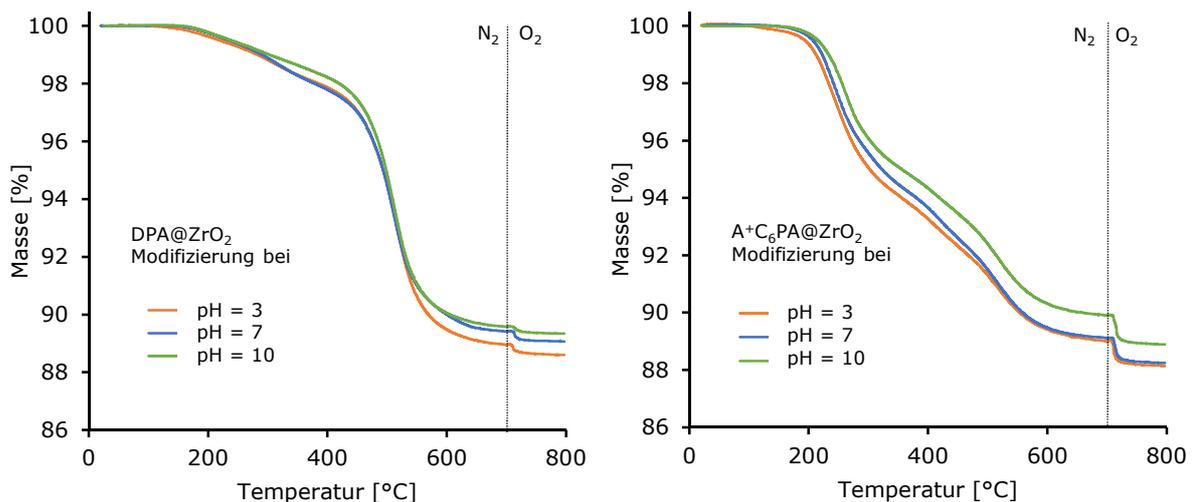
### 3.3.2.2 pH-abhängige Modifizierung von $ZrO_2$ -Partikeln mit DPA und $A^+C_6PA$

Abbildung 34 zeigt die schematische Darstellung der Modifizierung von  $ZrO_2$ -Partikeln mit den Kupplungsreagenzien DPA und  $A^+C_6PA$  bei unterschiedlichen pH-Werten.



**Abbildung 34:** Schematische Darstellung der pH-abhängigen Modifizierung von  $ZrO_2$ -Partikeln mit den Kupplungsreagenzien DPA und  $A^+C_6PA$

Die TG-Kurven der so erhaltenen  $A^+C_6PA@ZrO_2$ - und  $DPA@ZrO_2$ -Partikel zeigt Abbildung 35. Analog zu den  $TiO_2$ -Partikeln lässt sich erkennen, dass die Funktionalisierung der Oberfläche mit steigendem pH-Wert sinkt. Jedoch ist dieser Trend nicht so stark ausgeprägt wie bei den entsprechenden  $TiO_2$ -Partikeln. Für Partikel, die mit DPA funktionalisiert wurden, liegt der Massenverlust für pH 3 bei 11,4 %, sinkt für pH 7 auf 10,9 % und erreicht bei pH 10 10,7 %. Die Differenz des Massenverlustes zwischen pH 3 und pH 10 beträgt in diesem Fall nur 0,7 %. Für  $A^+C_6PA$ -modifizierte Partikel beträgt der Massenverlust für pH 3 11,9 % und fällt über 11,8 % für pH 7 auf 11,1 % für pH 10, für die Differenz des Massenverlustes zwischen pH 3 und pH 10 ergibt sich ein Unterschied von 0,8 %.



**Abbildung 35:** TGA-Kurven der bei verschiedenen pH-Werten mit DPA und  $A^+C_6PA$  modifizierten  $ZrO_2$ -Partikel nach vorgeschaltetem Vakuumschritt von 30 min bei 100 °C. Die Messung erfolgte von 25-700 °C unter Stickstoff- und von 700-800 °C unter Stickstoff-/Sauerstoffatmosphäre.

Auch hier erfolgte vor der eigentlichen TG-Messung ein Vakuumschritt, um adsorbiertes Wasser und andere Lösungsmittel zu entfernen. Somit kann der Massenverlust in erster Näherung der

thermischen Zersetzung des Kupplungsreagenzes zugeordnet werden. Die Oberflächenbelegung ergab sich analog zu den  $\text{TiO}_2$ -Partikeln mit Hilfe der Gleichungen (6) und (7). Die durch Stickstoffsorptionsmessungen ermittelte Oberfläche der  $\text{ZrO}_2$ -Partikel beträgt  $117,8 \text{ m}^2/\text{g}$ . Tabelle 2 gibt eine Übersicht der Ergebnisse der TG-Analysen der bei verschiedenen pH-Werten mit DPA und  $\text{A}^+\text{C}_6\text{PA}$  modifizierten  $\text{ZrO}_2$ -Partikel.

**Tabelle 2: Ergebnisse der TG-Analyse der bei verschiedenen pH-Werten mit DPA und  $\text{A}^+\text{C}_6\text{PA}$  modifizierten  $\text{ZrO}_2$ -Partikel.**

Modifizierung	$\Delta m$ (25-800°C) [%]	Belegungsichte $\sigma$ [Moleküle/nm <sup>2</sup> ]
DPA@ $\text{ZrO}_2$ pH = 3	11,4	3,4
DPA@ $\text{ZrO}_2$ pH = 7	10,9	3,3
DPA@ $\text{ZrO}_2$ pH = 10	10,7	3,2
$\text{A}^+\text{C}_6\text{PA}$ @ $\text{ZrO}_2$ pH = 3	11,9	2,7
$\text{A}^+\text{C}_6\text{PA}$ @ $\text{ZrO}_2$ pH = 7	11,8	2,7
$\text{A}^+\text{C}_6\text{PA}$ @ $\text{ZrO}_2$ pH = 10	11,1	2,6

Die Oberflächenbelegung der  $\text{ZrO}_2$ -Partikel mit DPA und  $\text{A}^+\text{C}_6\text{PA}$  liegt im Bereich von  $2,6 - 3,4$  Molekülen/nm<sup>2</sup>. Im Vergleich zu den  $\text{TiO}_2$ -Partikeln sind die Kupplungsreagenzien hier dichter auf der Oberfläche angeordnet. Dies kann im Zusammenhang mit der deutlich geringeren Oberfläche der  $\text{ZrO}_2$  Partikel stehen ( $117,8 \text{ m}^2/\text{g}$  im Vergleich zu  $205,4 \text{ m}^2/\text{g}$  für  $\text{TiO}_2$ ). Dadurch ergibt sich bei gleicher eingesetzter Molmenge an Kupplungsreagenz eine dichtere Lage auf der  $\text{ZrO}_2$ -Partikeloberfläche. Das in der Literatur beschriebene Maximum der Belegungsichte von etwa  $4$  Molekülen/nm<sup>2</sup> für eine Monolage eines Phosphonsäure-Kupplungsreagenzes wird auch hier nicht erreicht. Dennoch liegen die hier beschriebenen Belegungsichten gut im Bereich der in der Literatur beschriebenen Werte.<sup>[114]</sup>

Eine leichte Abhängigkeit der Oberflächenbelegung vom eingestellten pH-Wert ist für beide Kupplungsreagenzien ersichtlich. Folglich lässt sich sagen, dass die Belegungsichte bei steigendem pH-Wert in geringem Maße abnimmt. Bei DPA-funktionalisierten  $\text{ZrO}_2$ -Partikeln sinkt die Oberflächenbelegung von  $3,4$  Molekülen/nm<sup>2</sup> für pH = 3 auf  $3,2$  Moleküle/nm<sup>2</sup> für einen pH-Wert von 10. Bei  $\text{A}^+\text{C}_6\text{PA}$ -funktionalisierten Partikeln ist ein Abfall von  $2,7$  Molekülen/nm<sup>2</sup> auf  $2,6$  Moleküle/nm<sup>2</sup> ersichtlich. Im Rahmen der hier untersuchten pH-Werte wurde analog zu den  $\text{TiO}_2$ -Partikeln für beide Kupplungsreagenzien ein Maximum der Belegungsichte für einen pH-Wert von 3 bestimmt.

Ebenso wie  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikel weisen die Oberflächen der  $\text{ZrO}_2$ -Partikel Hydroxygruppen auf, die durch Säure-Base-Gleichgewichte der Oberfläche eine amphotere Struktur geben. Der IEP von Zirkoniumdioxidoberflächen liegt bei einem pH-Wert zwischen 5,5 und 7, abhängig von den jeweiligen Partikeln, der Synthese und der Methode der Bestimmung des IEP.<sup>[353]</sup> Der IEP der

hier verwendeten  $ZrO_2$ -Partikel wurde durch Zeta-Potentialmessungen mit 6,6 bestimmt. Daher liegen bei einem pH-Wert von 3 die Oberflächenhydroxygruppen hauptsächlich protoniert vor, sodass die Wechselwirkung mit der bei diesem pH-Wert einfach deprotoniert vorliegenden Phosphonsäuregruppe des Kupplungsreagenzes erleichtert wird. Bei steigendem pH-Wert liegen die Hydroxygruppen immer weniger in der protonierten Form vor, während die Phosphonsäure immer stärker dissoziiert, wodurch die Modifizierung bei steigendem pH-Wert abnimmt.

Eine große Belegungsdichte wird unter anderem durch zwei Faktoren bestimmt: 1. durch eine hohe positive Beladung der Oberfläche, was durch einen pH-Wert unterhalb des IEP von 6,6 erreicht wird; 2. durch Vorliegen der dissoziierten Phosphonsäure, also oberhalb eines pH-Werts von etwa 2,3. Bei einem pH-Wert von 3 sind diese beiden Voraussetzungen erfüllt und es liegen somit optimale Bedingungen für die Funktionalisierung vor. Ein Grund für die geringere pH-Abhängigkeit der Belegungsdichte der  $ZrO_2$ -Partikel im Vergleich zu den  $TiO_2$ -Partikeln mit den hier erwähnten Kupplungsreagenzien liegt möglicherweise in den unterschiedlichen isoelektrischen Punkten der Metalloxide begründet. Die Oberfläche der  $ZrO_2$ -Partikel ist ein wenig basischer (IEP = 6,6) als die der  $TiO_2$ -Partikel (IEP = 5,9), wodurch sich eine stärkere Deprotonierung der Oberfläche über einen etwas größeren pH-Bereich und damit auch eine stärkere Anbindung der Phosphonsäuren ergibt.<sup>[18]</sup>

Eine Gegenüberstellung der unterschiedlichen Kupplungsreagenzien zeigt, dass die Belegungsdichte bei den mit unpolarem DPA modifizierten Partikeln bei 3,2 bis 3,4 Molekülen/nm<sup>2</sup> und damit etwa um 0,6 Moleküle/nm<sup>2</sup> höher liegt als bei dem kationischen Kupplungsreagenz  $A^+C_6PA$  mit 2,6 bis 2,7 Molekülen/nm<sup>2</sup>. Die höhere Belegungsdichte mit der ungeladenen Phosphonsäure bei  $ZrO_2$ -Partikeln deutet erneut darauf hin, dass die geladenen funktionellen Gruppen von  $A^+C_6PA$  untereinander wechselwirken. Es kommt zu elektrostatischer Abstoßung zwischen den geladenen Endgruppen des Kupplungsreagenzes, was eine Verringerung der Belegungsdichte zur Folge hat. Durch attraktive van-der-Waals-Wechselwirkungen der Alkylketten untereinander ergibt sich für das unpolare Kupplungsreagenz DPA eine dichtere Monolage der Moleküle auf der Oberfläche.

Die in Abbildung 36 gezeigten FTIR-Spektren der  $ZrO_2$ -Partikel, die bei verschiedenen pH-Werten mit den Phosphonsäuren DPA bzw.  $A^+C_6PA$  modifiziert wurden, lassen eine erfolgreiche Funktionalisierung mit den entsprechenden Kupplungsreagenzien erkennen.

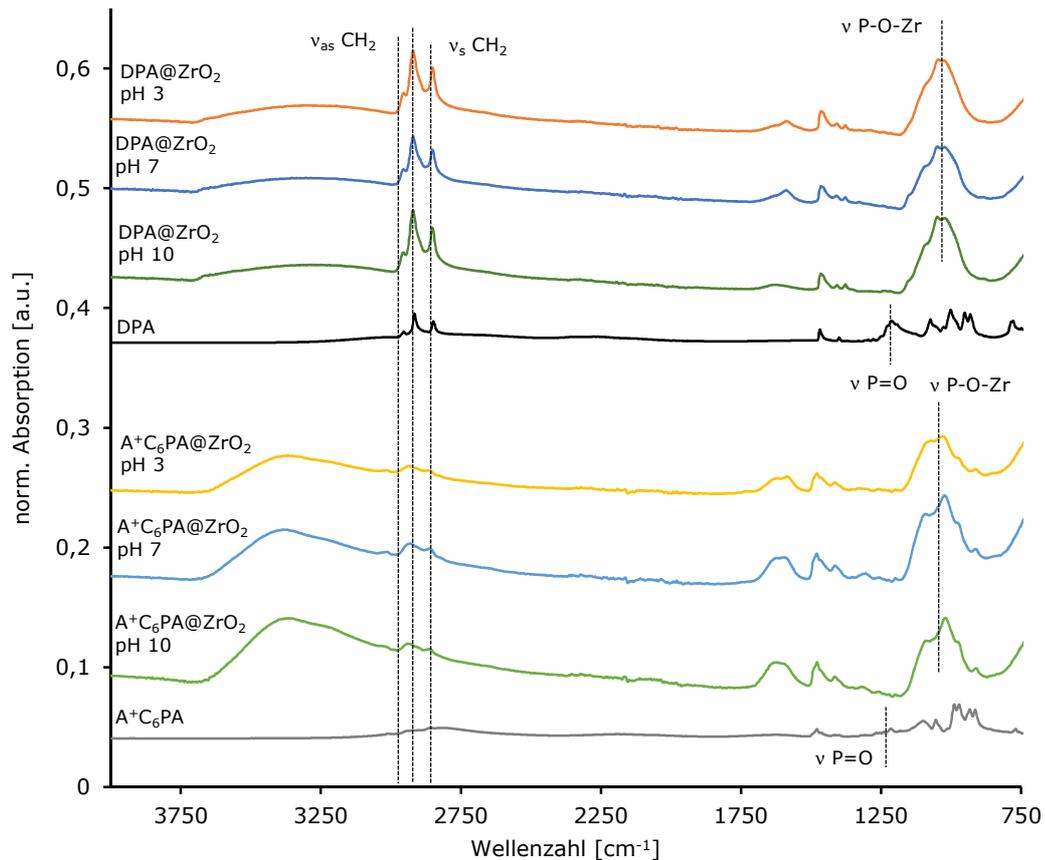


Abbildung 36: FTIR-Spektren der bei verschiedenen pH-Werten mit DPA bzw. A+C<sub>6</sub>PA modifizierten ZrO<sub>2</sub>-Partikel (Spektren sind normiert auf einen Peak des Zr-O-Zr-Gerüsts bei 740 cm<sup>-1</sup>).

Die charakteristischen Banden der Phosphonsäuregruppe der ungebundenen Kupplungsreagenzien liegen bei 1215 cm<sup>-1</sup> (ν P=O) bzw. 930 cm<sup>-1</sup> (ν P-OH). Bei Anbindung an die Partikeloberfläche verschwinden diese Banden zugunsten einer breiten Bande bei 1035 cm<sup>-1</sup>, die durch die entstehende P-O-Zr-Schwingung verursacht wird. Analog zur Modifizierung von TiO<sub>2</sub>-Oberflächen mit Phosphonsäuren und dem dadurch hervorgerufenen Auftreten einer P-O-Ti-Bande lässt sich das Auftauchen dieser breiten P-O-Zr-Bande als Nachweis der Anbindung des phosphororganischen Kupplungsreagenzes an die Oberfläche interpretieren.<sup>[143]</sup>

Auch für ZrO<sub>2</sub>-Oberflächen gibt es eine Vielzahl von Bindungsmodi, über die Phosphonsäuren an das Metalloxid gebunden sein können. Für einen tridentaten Bindungsmodus spricht erneut das Verschwinden der P=O-Bande, was darauf hindeutet, dass alle Phosphorylsauerstoffatome an der Koordination an die Oberfläche beteiligt sind und die Elektronen delokalisiert sind. Es besteht ebenfalls die Möglichkeit der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen, sodass eine nicht mehr vorhandene P=O-Bande nicht zwangsläufig eine tridentate Verbrückung bedeutet. Ähnlich wie für TiO<sub>2</sub>-Oberflächen ist die Oberflächenchemie von ZrO<sub>2</sub>-Partikeln sehr komplex. Deshalb liefern weitere Untersuchungen zur Abklärung der vorherrschenden

Bindungsmodi durch  $^{31}\text{P}$ - oder  $^{17}\text{O}$ -NMR-Spektroskopie nicht immer eindeutige Ergebnisse.<sup>[107, 143]</sup> Es ist daher sehr wahrscheinlich, dass mehrere verschiedene Bindungsmodi nebeneinander auftreten.

### 3.3.3 Isotrope Modifizierung von $\text{ZrO}_2$ -Partikeln

$\text{ZrO}_2$ -Partikel wurden in Suspension isotrop mit unterschiedlichen Kupplungsreagenzien funktionalisiert. Als ungeladene Kupplungsreagenzien fanden Methylphosphonsäure (MePA) und Dodecylphosphonsäure (DPA) Verwendung. Die Aufbringung einer negativen Ladung erfolgte auf zwei Arten: 1. durch Modifizierung mit 6-Phosphonohexylsulfonsäure ( $\text{HSO}_3\text{C}_6\text{PA}$ ); 2. durch Funktionalisierung mit 6-Mercaptohexylphosphonsäure ( $\text{HSC}_6\text{PA}$ ), wobei in einem weiteren Schritt die Thiolgruppe durch Zugabe von Wasserstoffperoxid zur Sulfonsäure oxidiert wurde. Die Modifizierung der Partikel mit einer kationischen Phosphonsäurekomponente verlief analog dazu auf zwei verschiedenen Wegen: 1. die direkte Verankerung von *N,N,N*-Trimethyl-6-phosphonohexan-1-ammoniumbromid ( $\text{A}^+\text{C}_6\text{PA}$ ) auf der Oberfläche; 2. der Versuch, die entsprechende Ladung auf dem indirekten Weg über die Modifizierung mit 6-Bromhexylphosphonsäure ( $\text{BrC}_6\text{PA}$ ) und anschließender nukleophiler Substitution des Bromids durch Trimethylamin zu erzeugen.

Zur isotropen Modifizierung der  $\text{ZrO}_2$ -Partikel wurde eine 1 Gew.-%ige Partikelsuspension in Wasser oder Wasser/MeOH (1:1) mit verdünnter Salzsäure auf einen pH-Wert von 3 eingestellt und so viel Kupplungsreagenz hinzugegeben, dass sich eine 2,5 bzw. 5 mmolare Lösung ergab. Für MePA wurden auch höhere Konzentrationen bis 50 mmol/L verwendet. Die Suspension wurde 24 h bei RT gerührt und die Partikel nach der Aufreinigung und dem Trocknen durch IR-Spektroskopie, thermogravimetrische Analyse und Elementaranalyse charakterisiert. Zur Untersuchung der Stabilität der Phosphonsäureanbindung in basischer Umgebung wurden DPA-modifizierte Partikel über 72 h bei RT mit 0,05 NaOH behandelt, gewaschen und nach dem Trocknen erneut charakterisiert. Für ausgewählte funktionalisierte Partikel erfolgte die Charakterisierung zusätzlich durch  $^{31}\text{P}$ - und  $^{13}\text{C}$ -CP/MAS-Festkörper-NMR-Spektroskopie.

#### 3.3.3.1 Modifizierung mit ungeladenen Phosphonsäuren MePA und DPA

Die Modifizierung der  $\text{ZrO}_2$ -Partikel mit den ungeladenen Kupplungsreagenzien MePA und DPA fand in Suspension statt. Da für MePA bei einer Konzentration von 2,5 bzw. 5 mmol/L noch kein vollständiger Austausch des TODS gegen die Phosphonsäure festgestellt werden konnte, wurden Konzentrationen von 10 und 50 mmol/L ebenfalls verwendet. Für DPA wurden 2,5 und 5 mmol/L Kupplungsreagenz eingesetzt. Um die Stabilität der Phosphonsäureanbindung unter

basischen Bedingungen zu untersuchen, wurden die mit 5 mmol/L modifizierten DPA@ZrO<sub>2</sub>-Partikel für 72 h mit 0,05 M NaOH gerührt und anschließend erneut charakterisiert (Abbildung 37).

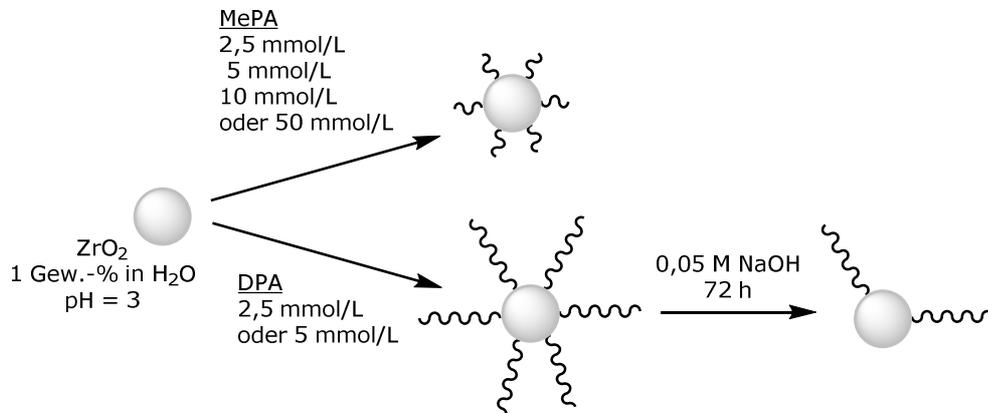


Abbildung 37: Schematische Darstellung der Modifizierung von ZrO<sub>2</sub>-Partikeln mit den ungeladenen Phosphonsäuren MePA und DPA bei unterschiedlichen Konzentrationen der Kupplungsreagenzien.

Das linke Diagramm in Abbildung 38 zeigt die TGA-Kurven der mit MePA modifizierten Partikel. Der größte Massenverlust von 3,6 % ist bei der geringsten eingesetzten Konzentration an MePA von 2,5 mmol/L zu beobachten. Mit zunehmender Menge an Kupplungsreagenz nimmt der beobachtete Massenverlust immer weiter ab bis zu einem Wert von 2,4 % für die Konzentration  $c(\text{MePA}) = 50 \text{ mmol}$ . Dieser Trend widerspricht in erster Betrachtung der Erwartung. Auch in der aus den TGA-Ergebnissen berechneten Belegungsdichte zeigt sich dieser Trend (Tabelle 3).

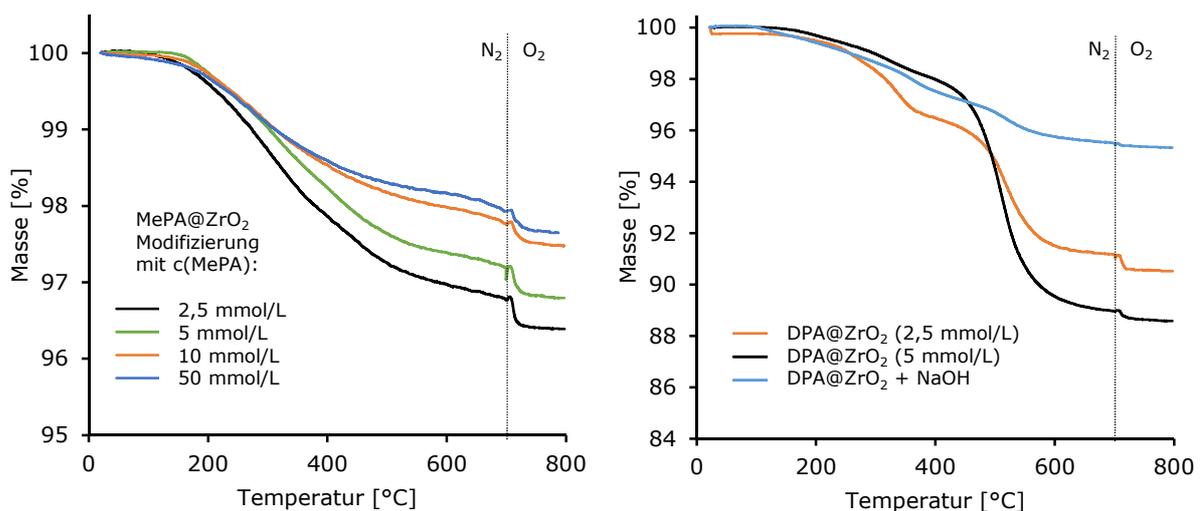


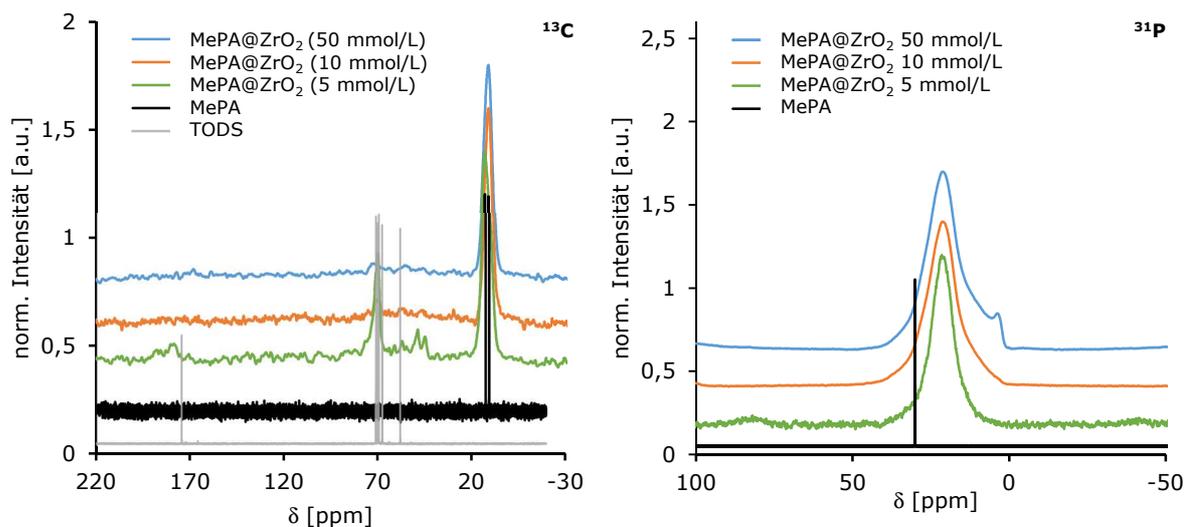
Abbildung 38: TGA-Kurven der mit MePA (links) bzw. DPA (rechts) modifizierten ZrO<sub>2</sub>-Partikel nach vorgeschaltetem Vakuumschritt von 30 min bei 100 °C. Die Messung erfolgte von 25-700 °C unter Stickstoff- und von 700-800 °C unter Stickstoff-/Sauerstoffatmosphäre.

Die Oberflächenbelegung liegt für eine Eingangskonzentration von 2,5 mmol/L MePA bei 12,3 Molekülen/nm<sup>2</sup> und sinkt auf 8,0 Moleküle/nm<sup>2</sup> für  $c(\text{MePA}) = 50 \text{ mmol/L}$ . Diese Belegungsdichten liegen damit deutlich über dem nach der Literatur zu erwartenden Wert für eine Monolage von 4 Molekülen/nm<sup>2</sup>.<sup>[14]</sup>

**Tabelle 3: Ergebnisse der TG-Analyse der mit MePA bzw. DPA modifizierten ZrO<sub>2</sub>-Partikel.**

Modifizierung	$\Delta m$ (25-800°C) [%]	Belegungsdichte $\sigma$ [Moleküle/nm <sup>2</sup> ]
MePA@ZrO <sub>2</sub> 2,5 mmol/L	3,6	12,3
MePA@ZrO <sub>2</sub> 5 mmol/L	3,2	10,9
MePA@ZrO <sub>2</sub> 10 mmol/L	2,5	8,6
MePA@ZrO <sub>2</sub> 50 mmol/L	2,4	8,0
DPA@ZrO <sub>2</sub> 2,5 mmol/L	9,5	2,1
DPA@ZrO <sub>2</sub> 5 mmol/L	11,4	3,5
DPA@ZrO <sub>2</sub> + NaOH	4,7	1,4

Hinweise für den Grund dieser Überbelegung der Oberfläche finden sich in den <sup>13</sup>C-CP/MAS-Festkörper-NMR-Spektren der hergestellten MePA@ZrO<sub>2</sub>-Partikel (Abbildung 39 links).



**Abbildung 39: <sup>13</sup>C- und <sup>31</sup>P-CP/MAS-Festkörper-NMR-Spektren der mit MePA modifizierten ZrO<sub>2</sub>-Partikel.**

Hier lässt sich erkennen, dass der Austausch zwischen dem vorher an der Oberfläche adsorbierten Dispergator TODS und der Methylphosphonsäure nicht vollständig ist. Neben dem Peak der Methylgruppe am Phosphor von MePA bei 12,74 ppm sind Reste der Signale von TODS sichtbar, besonders deutlich bei 178,43 (C=O) und 70,05 (CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>) ppm. Mit zunehmender Konzentration von MePA werden diese Peaks schwächer, dennoch sind selbst beim Einsatz von 50 mmol/L MePA noch Reste von TODS auf der Oberfläche zu finden. Der in der TGA beobachtete Massenverlust rührt also nicht nur von der an der Oberfläche gebundenen Phosphonsäure her, sondern wird durch den Anteil an nach wie vor koordiniertem TODS

erhöht. Bei der Berechnung der Belegungsdichte wird angenommen, dass die Oberfläche nur mit Methylphosphonsäure bedeckt ist, und somit nur die molare Masse von MePA einberechnet. Dadurch erscheint die Belegungsdichte hier fälschlicherweise deutlich höher als sie in Wirklichkeit ist.

Wie bereits in Abschnitt 3.3.1 erläutert, binden Carbonsäuren wie der Stabilisator TODS hauptsächlich durch schwache Wechselwirkungen an die Oberfläche der Partikel. Sie können daher leicht durch andere stärker an die Oberfläche bindende Kupplungsreagenzien, wie z. B. Silane, Silsesquioxane oder Phosphonate ausgetauscht werden.<sup>[347-350]</sup> Eine Studie von Pawsey *et al.* zeigte, dass selbst bei konkurrierender Adsorption von Carbon- und Phosphonsäuren auf ZrO<sub>2</sub>-Substraten eine selektive Anbindung des phosphororganischen Kupplungsreagenzes erzielt wird.<sup>[112]</sup>

Ein möglicher Grund für die Beobachtung, dass auch bei hohen Konzentrationen an MePA noch kein vollständiger Austausch der Phosphonsäure gegen TODS erfolgt, ist die geringe Größe des Kupplungsreagenzes. Der Platzbedarf der Phosphonsäuregruppe zur Anbindung an die Oberfläche ändert sich nicht. Dennoch ist es möglich, dass die Methylphosphonsäure durch das Fehlen einer längeren Alkylkette oder einer sterisch anspruchsvolleren funktionellen Gruppe durch Diffusion Bereiche der Oberfläche belegen kann, die noch nicht mit TODS modifiziert wurden. Dazu können beispielsweise auch Poren oder Vertiefungen zählen, in die Kupplungsreagenzien mit einer größeren Masse nicht gelangen können. So würden zunächst diese Bereiche mit MePA abgesättigt, bevor bei höheren Konzentrationen auch ein Austausch von TODS zu MePA in den leichter zu erreichbaren Bereichen der Oberfläche zustande käme. Ob der Austausch des Stabilisators TODS gegen eine Phosphonsäuregruppe abhängig von der Kettenlänge oder einem sterisch anspruchsvollen Rest ist, könnte durch systematische Studien überprüft werden. Bei gleichbleibender Konzentration an Partikeln und Kupplungsreagenz und sukzessiver Erhöhung der Kettenlänge bzw. des sterischen Anspruchs sollte durch <sup>13</sup>C-Festkörper-NMR- und IR-Spektroskopie eine Korrelation möglich sein.

Das <sup>31</sup>P-CP/MAS-Festkörper-NMR-Spektrum von MePA-modifizierten Partikeln (Abbildung 39 rechts) zeigt einen breiten Peak der kovalent an die Zirkoniumdioxidoberfläche gebundenen Phosphonsäuregruppe bei 21,52 ppm. Verglichen mit dem Signal der freien Methylphosphonsäure bei 30,09 ppm (Flüssig-NMR) verschiebt sich dieser Peak um 8,6 ppm ins Hochfeld bei Anbindung der Phosphonsäure an die Oberfläche. Diese Beobachtung ist in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Gao bzw. Pawsey, die Verschiebungen von bis zu 15 ppm zwischen freier und gebundener Phosphonsäure beschrieben.<sup>[107, 112]</sup> Bei Erhöhung der

Konzentration des Kupplungsreagenzes ist zu beobachten, dass erst bei sehr hoher Konzentration an Kupplungsreagenz von 50 mmol/L ein zusätzlicher Peak bei 3,38 ppm erscheint, der einer Zirkoniumphosphonat-Festkörperschicht zugeordnet werden kann.

Das Entstehen einer solchen Salzlage und damit das Auftreten von Peaks im  $^{31}\text{P}$ -Festkörper-NMR in dieser Region werden ebenfalls in der Literatur beschrieben. Die Arbeitsgruppen um Gao bzw. Carrière wiesen solche Salzphasen insbesondere für Phenylphosphonsäure auf  $\text{TiO}_2$  und  $\text{ZrO}_2$ , aber auch für andere Phosphonsäuren auf Metalloxidoberflächen wie z. B.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nach.<sup>[71, 107]</sup> Grund für die Ausbildung einer Zirkoniumphosphonatlage ist nach Guerrero *et al.* wahrscheinlich eine teilweise Auflösung der M-O-M-Bindung an der Partikeloberfläche und anschließende Ausfällung des Metallphosphonats. Sie wiesen darauf hin, dass Ti-O-Ti-Bindungen im Allgemeinen über eine sehr gute chemische Stabilität verfügen und dass möglicherweise die Koordination der Phosphonsäuregruppe an die Metalloxidoberfläche die Auflösung dieser Bindungen begünstigt. Es wurde ein Mechanismus vorgeschlagen (Abbildung 40), bei dem es durch Übertragung eines Protons intermediär zur Ausbildung einer Oxoniumbrücke kommt und anschließend eine der bestehenden M-O-Bindungen gespalten wird.<sup>[143]</sup>

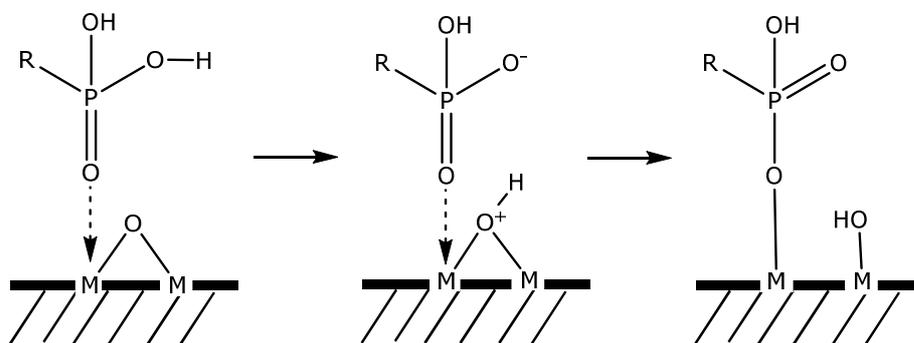


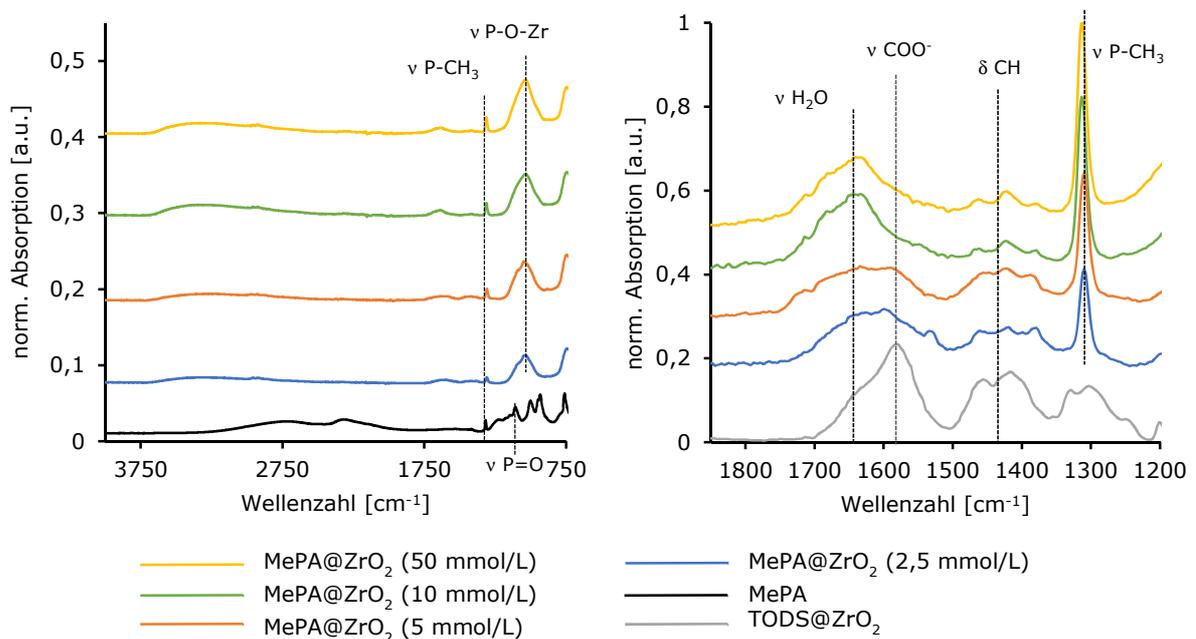
Abbildung 40: Schematische Darstellung des Mechanismus der phosphonsäureunterstützten Auflösung von M-O-M-Bindungen an der Partikeloberfläche nach Guerrero *et al.*<sup>[143]</sup>

Gao *et al.* zeigten, dass die Ausbildung einer Zirkoniumphosphonatlage unter harten Reaktionsbedingungen wie hohen Temperaturen (z. B. 100 °C), niedrigen pH-Werten und bei langen Reaktionszeiten besonders ausgeprägt ist.<sup>[107]</sup> Durch Modifizierung bei höheren pH-Werten als dem hier angewendeten pH-Wert von 3 und Verkürzung der Reaktionszeiten kann möglicherweise die Entstehung des Zirkoniumsalzes verringert werden.

In den FTIR-Spektren der mit unterschiedlichen Konzentrationen an Methylphosphonsäure modifizierten  $\text{ZrO}_2$ -Partikeln (Abbildung 41 links) lässt sich die Anbindung des Kupplungsreagenzes an die Partikeloberfläche durch Verschwinden der P=O und P-OH-Peaks der ungebundenen Phosphonsäure bei 1105 bzw. 930  $\text{cm}^{-1}$  bei gleichzeitigem Auftreten des

breiten P-O-Zr-Peaks bei  $1035\text{ cm}^{-1}$  nachweisen. Auch die typische Bande der P-CH<sub>3</sub>-Schwingung bei  $1312\text{ cm}^{-1}$  ist im Spektrum der modifizierten Partikel sichtbar und zeigt so eine erfolgreiche Modifizierung. Die im <sup>13</sup>C-Festkörper-NMR-Spektrum sichtbaren Reste des Modifikators TODS an der Oberfläche sind so gering, dass sie sich erst in einer vergrößerten Darstellung des FTIR-Spektrums darstellen lassen (Abbildung 41 rechts). Bei Verwendung von nur geringen Mengen an MePA (2,5 und 5 mmol/L) ist ein sehr breiter Peak im Bereich 1550 bis  $1700\text{ cm}^{-1}$  sichtbar, der sich zusammensetzt aus dem typischen Peak der an die Oberfläche koordinierten Carboxylgruppe des TODS ( $1581\text{ cm}^{-1}$ ) und der breiten Bande von adsorbiertem Wasser ( $1640\text{ cm}^{-1}$ ). Bei höheren Konzentrationen an Kupplungsreagenz (10 und 50 mmol/L) verschmälert sich der breite Peak und die Intensität der TODS-Carboxylschwingung nimmt sichtbar ab. Im Bereich der CH-Deformationsschwingungen, die hauptsächlich von TODS hervorgerufen werden, ist ebenfalls eine Abnahme der Intensitäten zu erkennen.

Die FTIR-spektroskopischen Untersuchungen untermauern die aus den Festkörper-NMR-Spektren gezogenen Schlüsse, dass ein vollständiger Austausch von TODS durch MePA erst bei höheren Konzentrationen stattfindet.

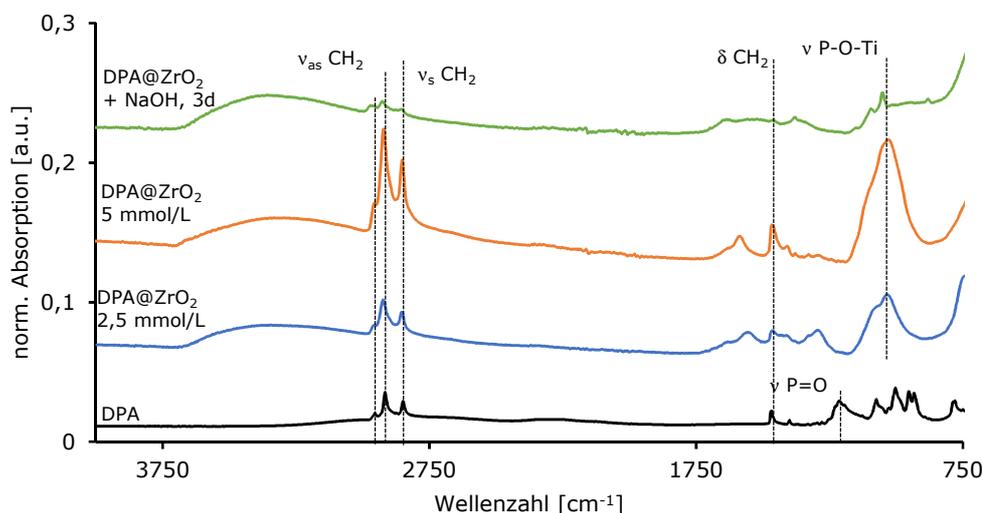


**Abbildung 41:** FTIR-Spektren der mit verschiedenen Konzentrationen an MePA modifizierten ZrO<sub>2</sub>-Partikel (Spektren sind normiert auf einen Peak des Zr-O-Zr-Gerüsts bei  $740\text{ cm}^{-1}$ ).

Die TGA-Kurven der DPA-modifizierten Partikel (Abbildung 38, rechts) zeigen, dass durch Erhöhung der Menge an Kupplungsreagenz von 2,5 auf 5 mmol/L eine Steigerung des Massenverlusts von 9,5 auf 11,4 % erreicht wird. Dementsprechend steigt auch die berechnete Belegungsdichte (s. Tabelle 3) von 2,1 auf 3,5 Moleküle/nm<sup>2</sup> und nähert sich damit dem von

Hong *et al.* beschriebenen Maximum von 4 Molekülen/nm<sup>2</sup> für eine Monolage an Phosphonsäurekupplungsreagenz auf der Metalloxidoberfläche.<sup>[114]</sup>

Die FTIR-Spektren dieser DPA@ZrO<sub>2</sub>-Partikel sind in Abbildung 42 zu sehen und zeigen eine erfolgreiche Anbindung des Kupplungsreagenzes durch Auftreten des breiten P-O-Zr-Peaks bei 1030 cm<sup>-1</sup> mit gleichzeitigem Verschwinden der P=O und P-OH-Peaks der freien Phosphonsäure bei 1215 bzw. 930 cm<sup>-1</sup>. Auch zeigen sich deutlich die Banden der symmetrischen und asymmetrischen CH<sub>2</sub>-Streckschwingungen (2846, 2914 sowie 2950 cm<sup>-1</sup>) und der CH<sub>2</sub>-Deformationsschwingungen (1450 cm<sup>-1</sup>) des an die Oberfläche gebundenen Kupplungsreagenzes. Die Steigerung der Intensitäten sowohl der P-O-Zr-Bande als auch der symmetrischen und asymmetrischen CH-Banden bei Einsatz einer größeren Menge an Kupplungsreagenz stimmt mit der Zunahme des Massenverlustes in der TGA und der Belegungsichte überein.



**Abbildung 42:** FTIR-Spektren der mit unterschiedlichen Konzentrationen an DPA modifizierten ZrO<sub>2</sub>-Partikel vor und nach der Behandlung mit 0,05 M NaOH (Spektren sind normiert auf einen Peak des Zr-O-Zr-Gerüsts bei 740 cm<sup>-1</sup>).

Für ZrO<sub>2</sub>-Partikel, die mit 5 mmol/L DPA modifiziert und drei Tage mit 0,05 M NaOH gerührt wurden, erfolgte eine erneute Charakterisierung. In der TGA zeigt sich nach der basischen Behandlung eine deutliche Verringerung des Massenverlusts von 11,43 auf lediglich 4,68 %. Die Belegungsichte der Phosphonsäure auf der Partikeloberfläche sinkt folglich von 3,5 auf 1,4 Moleküle/nm<sup>2</sup> herab. Im FTIR-Spektrum dieser Partikel ist zu erkennen, dass die Banden der CH-Schwingungen bei 2846, 2914 und 2950 cm<sup>-1</sup> deutlich weniger intensiv sind, als vor der Behandlung mit NaOH. Zudem ist eine drastische Abnahme der P-O-Zr-Bande bei 1030 cm<sup>-1</sup> ersichtlich. Eine Begründung hierfür ist eine baseninduzierte Abspaltung des Kupplungsreagenzes.

Studien zur Hydrolyseempfindlichkeit von phosphonatmodifizierten Oberflächen unter alkalischen und sauren Bedingungen untermauern diese Vermutung. Die Stabilität von Octadecylphosphonsäure auf  $\text{TiO}_2$ - und  $\text{ZrO}_2$ -Oberflächen in saurer und basischer Umgebung (0,1 M HCl mit  $\text{pH} = 1,1$  bzw. Trishydroxymethylaminoethan mit  $\text{pH} = 10$ , jeweils eine Woche bei  $65\text{ }^\circ\text{C}$ ) untersuchten Marcinko *et al.* mittels TGA und FTIR-Spektroskopie. Es zeigte sich, dass sowohl bei niedrigem als auch bei hohem pH-Wert eine Hydrolyse und damit Abspaltung der Phosphonsäure stattfindet. Nach einer Woche waren im alkalischen Bereich bei  $\text{TiO}_2$  etwa 20 %, bei  $\text{ZrO}_2$  etwa 15 % des Kupplungsreagenzes hydrolysiert.<sup>[118]</sup> Cichomski *et al.* behandelten mit Octadecyl- und Decylphosphonsäure modifizierte Aluminiumoxidoberflächen mit verdünnten Säuren ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , jeweils  $\text{pH} = 1,8$ ) und wässriger NaOH-Lösung ( $\text{pH} = 12,8$ ) für 2-60 min. Schon nach wenigen Minuten war eine deutliche Desorption der Kupplungsreagenzien erkennbar. Dabei ging die Abspaltung im basischen Milieu entscheidend schneller von statten. Hier wurde schon nach zwei Minuten ein Kontaktwinkel ähnlich dem von unmodifiziertem Aluminiumoxid gemessen.<sup>[361]</sup>

### 3.3.3.2 Modifizierung mit anionischem Kupplungsreagenz

Zur Aufbringung einer negativen Ladung in Form einer Sulfonatgruppe wurden  $\text{ZrO}_2$ -Partikel auf zwei verschiedene Arten in Suspension modifiziert: 1. durch Modifizierung mit 6-Phosphonohexylsulfonsäure ( $\text{HSO}_3\text{C}_6\text{PA}$ ) als Kupplungsreagenz; 2. durch Funktionalisierung mit 6-Mercaptohexylphosphonsäure ( $\text{HSC}_6\text{PA}$ ), wobei anschließend eine Oxidation der Thiolgruppe durch Zugabe von Wasserstoffperoxid erfolgte. In beiden Fällen wurde eine Konzentration der eingesetzten Phosphonsäure von 5 mmol/L eingesetzt und die Partikel 24 h bei RT gerührt. Der Ionenaustausch an der Sulfonsäure geschah mit 0,05 M NaOH bzw. 1 M NaCl-Lösung als Austauschreagenz (Abbildung 43).

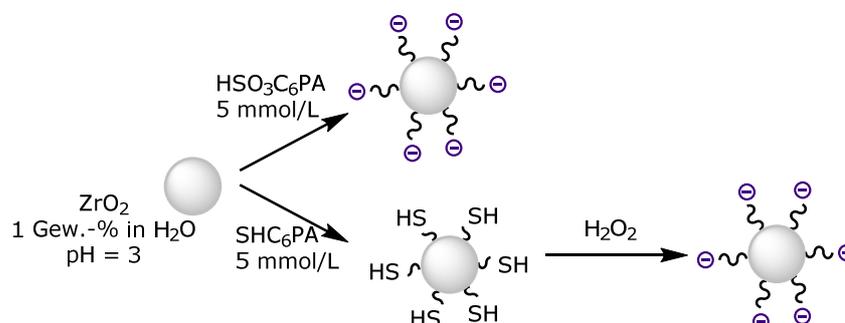
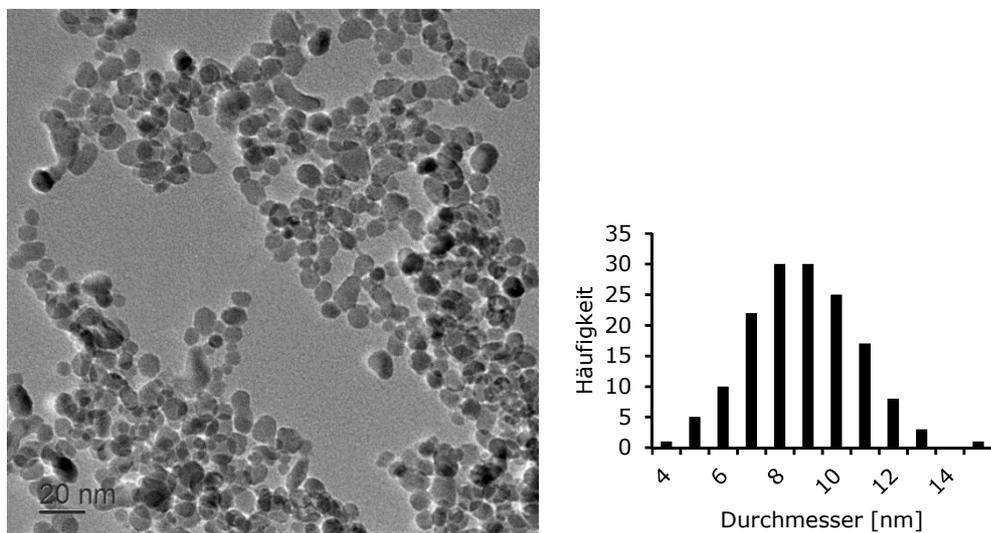


Abbildung 43: Schematische Darstellung der Modifizierung von  $\text{ZrO}_2$ -Partikeln mit anionischem Kupplungsreagenz auf zwei verschiedenen Routen.

Wie in Abschnitt 1.4.4 beschrieben, besteht im Fall der Modifizierung mit  $\text{HSO}_3\text{C}_6\text{PA}$  – neben der Anbindung über die Phosphonsäure – die Möglichkeit der Adsorption des

Kupplungsreagenzes durch die sulfonatmodifizierte Seite. Diese Anbindung ist lediglich elektrostatischer Natur und sehr stark von der Oberflächenladung der Partikel und damit vom pH-Wert des umgebenden Mediums abhängig. Weiterhin sind elektrostatische Wechselwirkungen von Sulfonaten mit der Oberfläche schwächer als die entstehenden kovalenten Bindungen der Phosphonsäure an die Oberfläche. Für verschiedene Eisen(III)oxidhydroxide sowie Aluminiumoxid konnte von den Arbeitsgruppen Chitrakar, Genz und Geelhoed gezeigt werden, dass für die Adsorption von Phosphonaten bzw. Phosphaten eine hohe Selektivität besteht, selbst in Anwesenheit von großen Mengen anderer Anionen wie Sulfonaten oder Nitraten.<sup>[362-364]</sup>

In den TEM-Aufnahmen der mit 6-Phosphonohexylsulfonsäure funktionalisierten  $\text{ZrO}_2$ -Partikel (Abbildung 44) zeigen sich keine deutlichen Unterschiede zu den TODS-stabilisierten Partikeln. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die kurzen molekularen Modifikatoren in der hier möglichen Auflösung des Elektronenmikroskops nicht sichtbar gemacht werden können und daher nur die entsprechenden Kernpartikel zu erkennen sind. Eine aus 153 Werten ermittelte Größenverteilung zeigt für diese Kernpartikel einen gaußartigen Verlauf und einen Mittelwert von  $8,6 \pm 2,0$  nm, was den eingesetzten TODS@ $\text{ZrO}_2$ -Partikeln entspricht. Allerdings ist bei diesen TEM-Aufnahmen zu erkennen, dass sich die sulfonsäurefunktionalisierten Partikel im Gegensatz zu den TODS-stabilisierten Partikel zu größeren Agglomeraten zusammenfinden.



**Abbildung 44:** TEM-Aufnahme und aus TEM-Aufnahmen erhaltene Größenverteilung (ermittelt aus 153 Werten) der  $\text{HSO}_3\text{C}_6\text{PA}@Z\text{rO}_2$ -Partikel (Oxidation am Partikel).

DLS-Messungen der  $\text{HSO}_3\text{C}_6\text{PA}@Z\text{rO}_2$ -Partikel (Abbildung 45) zeigen, dass die Partikel beim Dispergieren in Wasser in Agglomeraten mit Durchmessern von 100 bis 2000 nm vorliegen mit einem anzahlgewichteten Maximum bei  $108,0 \pm 18,4$  nm. Werden die Partikel hingegen für den Ionenaustausch in 0,05 M wässriger NaOH dispergiert, wird durch DLS-Messungen ein

Durchmesser von  $22,6 \pm 3,4$  nm mit einer schmaleren Größenverteilung erhalten. Es zeigt sich, dass die Agglomeration der Partikel deutlich abnimmt. Grund dafür ist der basische pH-Wert Dispersionsmediums, durch dessen Einfluss die Sulfonsäuregruppe stärker deprotoniert vorliegt. Die Partikel werden durch die so erzeugte Ladung elektrostatisch stabilisiert und eine Agglomeration verhindert (siehe auch: Zeta-Potentialmessungen der Partikel bei unterschiedlichen pH-Werten in Abschnitt 3.3.6.1).

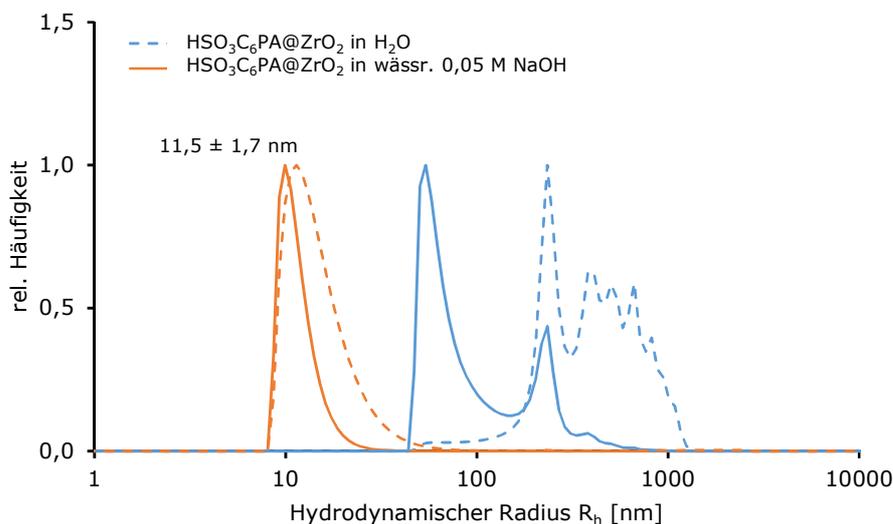
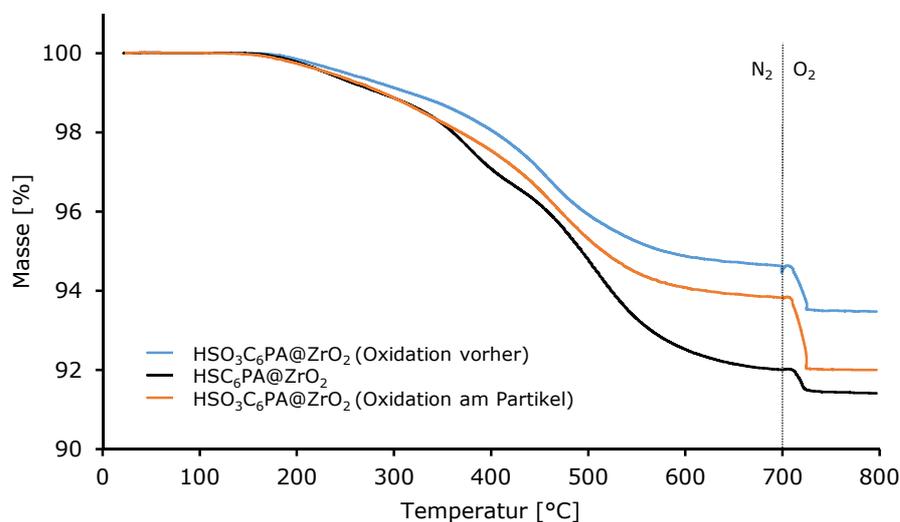


Abbildung 45: Größenverteilungen der  $\text{HSO}_3\text{C}_6\text{PA@ZrO}_2$ -Partikel bestimmt mittels DLS in wässriger Suspension. Durchgezogene Linien zeigen anzahlgewichtete, gestrichelte Linien massengewichtete Größenverteilungen.

TG- und Elementaranalysen (CHN) wurden angewendet um die Oberflächenbelegung der Partikel mit den entsprechenden Kupplungsreagenzien zu bestimmen. Durch einen vorgeschalteten Vakuumschritt von 30 min bei  $100^\circ\text{C}$  in der TG-Analyse wurden adsorbiertes Wasser und organische Lösungsmittel von der Partikeloberfläche entfernt. Dadurch kann der in der TGA detektierte Massenverlust direkt der an die Oberfläche gebundenen Organik zugeordnet werden (Abbildung 46).

Der temperaturabhängige Massenverlust zwischen  $25$  und  $700^\circ\text{C}$  der thiolmodifizierten  $\text{HSC}_6\text{PA@ZrO}_2$  Partikel liegt bei  $8,00\%$ . Der Beginn der thermischen Zersetzung des Kupplungsreagenzes liegt bei  $200^\circ\text{C}$  und endet bei  $670^\circ\text{C}$ . Zwischen  $300$  und  $400^\circ\text{C}$  ist eine geringe Stufe von  $1,85\%$  erkennbar, die durch die Zersetzung der Mercaptoalkylgruppe hervorgerufen wird.<sup>[365]</sup> Durch Zuschalten von Sauerstoff zwischen  $700$  und  $800^\circ\text{C}$  wird Restkohlenstoff verbrannt, was einen weiteren Massenverlust von  $0,59\%$  zur Folge hat. Der Massenverlust zwischen  $25$  und  $700^\circ\text{C}$  der sulfonsäuremodifizierten Partikel beträgt  $5,37\%$  für Partikel bei denen das Kupplungsreagenz vor der Modifizierung oxidiert ( $\text{HSO}_3\text{C}_6\text{PA@ZrO}_2$ , Oxidation vorher) und  $6,18\%$  für Partikel, bei denen das Kupplungsreagenz direkt am Partikel oxidiert wurde ( $\text{HSO}_3\text{C}_6\text{PA@ZrO}_2$ , Oxidation am Partikel). Der bei den thioleffunktionalisierten

Partikeln beobachtete Massenverlust der Mercaptoalkylgruppe tritt bei den sulfonsäurefunktionalisierten Partikeln nicht mehr auf. Dies lässt auf eine vollständige Oxidation der vorhandenen Thiolgruppen zu den entsprechenden Sulfonsäuregruppen schließen. Auch hier wird durch Zuschalten von Sauerstoff zwischen 700 und 800 °C Restkohlenstoff verbrannt, was zusätzliche Massenverluste von 1,15 % bzw. 1,82 % zur Folge hat.



**Abbildung 46:** TGA-Kurven der mit  $\text{HSO}_3\text{C}_6\text{PA}$  bzw.  $\text{HSC}_6\text{PA}$  modifizierten  $\text{ZrO}_2$ -Partikel nach vorgeschaltetem Vakuumschritt von 30 min bei 100 °C. Die Messung erfolgte von 25-700 °C unter Stickstoff- und von 700-800 °C unter Stickstoff-/Sauerstoffatmosphäre.

Neben der bereits erwähnten Berechnung der Belegungsdichte ausschließlich durch TGA-Daten, lässt sich die Oberflächenbelegung außerdem aus den in der CHN-Analyse gemessenen Anteilen an Elementen berechnen. Schwefel und Stickstoff haben den Vorteil, dass sie in den meisten Fällen lediglich im Kupplungsreagenz, nicht aber in übriggebliebenen Lösungsmitteln oder anderen organischen Gruppen enthalten sind, die an der Partikeloberfläche adsorbiert sein können. Gleichung (8) zeigt die Bestimmung der molaren Menge an Kupplungsreagenz berechnet aus TG- sowie CHN-Analyse:

$$n_{KR} = \frac{X}{Y} \times \frac{1000}{M \times N} \times \frac{1}{1 \text{ g}} \quad (8)$$

Darin ist  $X$  der Anteil des entsprechenden Elements, der durch die CHN-Analyse bestimmt wird [%],  $Y$  ist die Restmasse der Partikel aus der TGA [%],  $M$  ist die molare Masse des jeweiligen Elements [ $\text{g mol}^{-1}$ ] und  $N$  ist die Anzahl der Atome pro Molekül. Analog zu vorherigen Berechnungen kann aus der so erhaltenen Menge an Kupplungsreagenz durch Verwendung von Gleichung (7) die Anzahl der Moleküle pro Fläche auf den Partikeln bestimmt werden (Tabelle 4).

Die ermittelten Werte der Elementaranalyse stimmen gut mit den Massenverlusten der TG-Analyse überein. Die Belegungsdichte für die thiolmodifizierte  $ZrO_2$ -Partikel liegt mit etwa 3,8 Molekülen/nm<sup>2</sup> sehr hoch. Die Belegungsdichten der sulfonsäuremodifizierten Partikel liegen bei 2,0 Molekülen/nm<sup>2</sup> für die vor der Modifizierung oxidierten Thiolgruppen und bei 2,4 Molekülen/nm<sup>2</sup> für die Partikel, bei denen die Thiolgruppen des Kupplungsreagenzes nach der Funktionalisierung direkt am Partikel oxidiert wurden. Damit ist die Belegungsdichte der zunächst mit dem ungeladenen Thiolkupplungsreagenz funktionalisierten Partikel merklich höher als die Belegungsdichte der Partikel, die direkt mit einem Kupplungsreagenz mit Sulfonsäurefunktionalität modifiziert wurden. Dies spricht erneut dafür, dass es bei Modifizierung von Partikeln mit Kupplungsreagenzien, die geladene Funktionalitäten besitzen, zu einer abstoßenden Wechselwirkung zwischen den geladenen Endgruppen kommt, was zu einer weniger dichten Modifizierung der Oberfläche führt.

**Tabelle 4: CHN-Analysen und durch verschiedene Methoden berechnete Oberflächenbelegungen der mit 6-Mercaptohexylphosphonsäure und 6-Phosphonohexylsulfonsäure modifizierten  $ZrO_2$ -Partikel.**

	CHN-Analyse [%]				$\Delta m$ [%] (25-800 °C)	Oberflächenbelegung $\sigma$ [Moleküle/nm <sup>2</sup> ]			
	C	H	N	S		Bestimmt durch CHN (S)	Bestimmt durch CHN (C)	Bestimmt durch CHN (H)	Bestimmt durch TGA
HSC <sub>6</sub> PA@ZrO <sub>2</sub>	4,9	1,1	-	2,2	8,6	3,9	3,8	4,5	3,7
HSC <sub>3</sub> C <sub>6</sub> PA@ZrO <sub>2</sub> *	3,6	0,9	-	1,5	8,0	2,5	2,8	3,6	2,4
HSC <sub>3</sub> C <sub>6</sub> PA@ZrO <sub>2</sub> **	2,6	0,8	-	0,9	6,5	1,6	1,8	2,9	2,0
* Oxidation am Partikel						** Oxidation vor Modifizierung			

Die durch verschiedene Methoden – über Schwefel-, Kohlenstoff- bzw. Wasserstoffgehalt, bzw. aus der TGA – berechneten Belegungsdichten stimmen gut miteinander überein. Lediglich der Wert der Oberflächenbelegung, der unter Zuhilfenahme des Wasserstoffwerts aus der Elementaranalyse berechnet wurde, liegt mit 2,9 bis 4,5 Molekülen/nm<sup>2</sup> deutlich über den übrigen berechneten Belegungsdichten. Bei der Elementaranalyse wird im Gegensatz zur TGA-Messung kein zusätzlicher Vakuumschritt vorgeschaltet, woraufhin sich noch adsorbiertes Wasser oder organische Lösungsmittel an der Partikeloberfläche befinden könnten. Ein erhöhter Wasserstoffgehalt im Zusammenhang mit einem nicht oder nur geringfügig höheren Kohlenstoffgehalt ist ein Zeichen dafür, dass es sich hauptsächlich um adsorbiertes Wasser auf der Oberfläche handelt oder entsprechende Oberflächenhydroxygruppen, die unter Abspaltung von Wasser kondensieren.

In den FTIR-Spektren der mit 6-Mercaptohexylphosphonsäure und 6-Phosphonoethylsulfonsäure modifizierten  $\text{ZrO}_2$ -Partikel (Abbildung 47) zeigt sich die erfolgreiche Anbindung der entsprechenden Kupplungsreagenzien an die Oberfläche der Partikel durch das Auftreten eines breiten P-O-Zr-Peaks bei  $1035\text{ cm}^{-1}$ . Die P=O und P-OH-Peaks der ungebundenen Phosphonsäuren bei  $1103\text{ cm}^{-1}$  sowie  $935\text{ cm}^{-1}$  verschwinden hingegen bei Anbindung der Phosphonsäure an die Partikel. Zusätzlich ist ein Anstieg der Intensität der  $\text{CH}_2$ -Streck- und Deformationsschwingungen bei  $2920$ ,  $2855$  bzw.  $1410\text{ cm}^{-1}$  erkennbar.

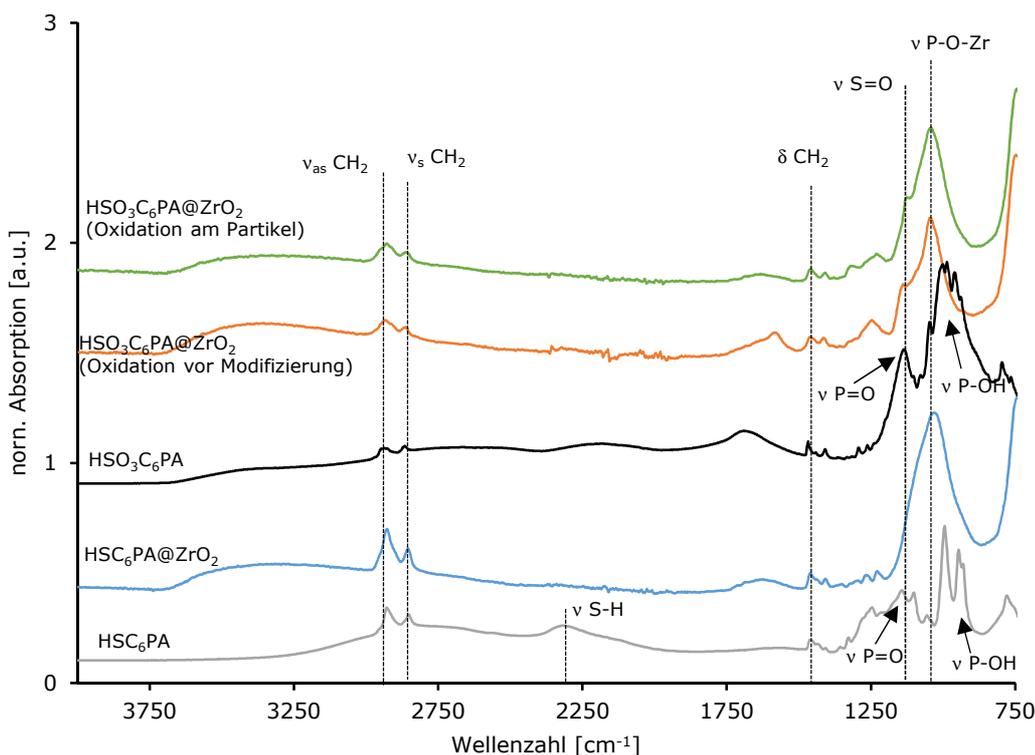
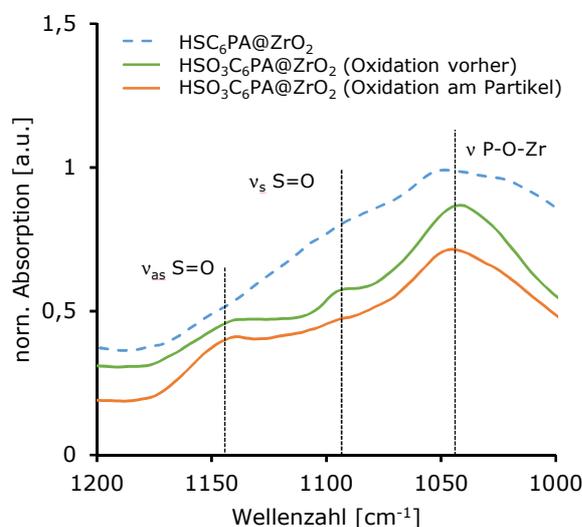


Abbildung 47: FTIR-Spektren der mit 6-Mercaptohexylphosphonsäure und 6-Phosphonoethylsulfonsäure modifizierten  $\text{ZrO}_2$ -Partikel (Spektren sind normiert auf einen Peak des Zr-O-Zr-Gerüsts bei  $740\text{ cm}^{-1}$ ).

Die für das Thiolkupplungsreagenz charakteristische SH-Schwingung bei  $2320\text{ cm}^{-1}$  ist selbst bei der reinen Phosphonsäure nur sehr schwach ausgeprägt. Nach Anbindung an die Partikel wird die Intensität dieser Schwingung aufgrund des geringen Verhältnisses von Kupplungsreagenz zu  $\text{ZrO}_2$  noch stärker abgeschwächt, weshalb sie nicht mehr zu beobachten ist. Deutlich erkennbar sind dagegen die auftretenden asymmetrischen und symmetrischen S=O-Schwingungen bei  $1144$  bzw.  $1093\text{ cm}^{-1}$  der mit 6-Phosphonoethylsulfonsäure modifizierten Partikel im vergrößerten Ausschnitt des Spektrums in Abbildung 48. Dabei macht es keinen Unterschied, in welcher Reihenfolge die Synthese durchgeführt wurde. Sowohl die Oxidation der 6-Mercaptohexylphosphonsäure vor Modifizierung der Partikel, als auch die Oxidation des Thiols nach Anbindung der Phosphonsäure an die Partikeloberfläche führt zu einer entsprechenden Sulfonsäuregruppe. Bemerkenswert ist, wie anhand der Belegungsdichten

gezeigt, dass bei vorheriger Anbindung des Thiolkupplungsreagenzes und erst anschließender Oxidation des Thiols eine höhere Belegungsdichte der Partikel erreicht wird. Aus diesem Grund sollte dieser Weg bevorzugt angewendet werden.



**Abbildung 48:** Ausschnitt aus den FTIR-Spektren der mit 6-Mercaptohexylphosphonsäure und 6-Phosphonohexylsulfonsäure modifizierten  $\text{ZrO}_2$ -Partikel.

Ein weiterer Unterschied der beiden Synthesewege ist die Löslichkeit der Kupplungsreagenzien in unterschiedlichen Lösungsmitteln. 6-Phosphonohexylsulfonsäure ist ein stark polares, hydrophiles Kupplungsreagenz und sehr gut löslich in Wasser und MeOH, während es in organischen Lösungsmitteln nahezu unlöslich ist. 6-Mercaptohexylphosphonsäure ist unpolarer und daher in verschiedenen organischen Lösungsmitteln wie z. B. Toluol und Chloroform löslich. Dies ermöglicht eine Funktionalisierung von Partikeln in den genannten Lösungsmitteln. Im Hinblick auf die geplante Herstellung von Janus-Partikeln in Pickering-Emulsion lässt sich also 6-Phosphonohexylsulfonsäure in der wässrigen Phase der Emulsion einsetzen, während 6-Mercaptohexylphosphonsäure in der organischen Phase der Emulsion eingesetzt werden kann.

Abbildung 49 (links) zeigt das  $^{13}\text{C}$ -CP/MAS-Festkörper-NMR-Spektrum der mit 6-Phosphonohexylsulfonsäure modifizierten  $\text{ZrO}_2$ -Partikel vor und nach dem Ionenaustausch mit NaCl und im Vergleich dazu das  $^{13}\text{C}$ -Flüssig-NMR-Spektrum der entsprechenden Phosphonsäure in  $\text{D}_2\text{O}$ . Die jeweiligen Peaks von Flüssig- und Festkörper-NMR stimmen gut miteinander überein. So lässt sich der Peak bei 50,91 ppm dem der Sulfonsäuregruppe benachbarten Kohlenstoffatom zuordnen ( $\text{CH}_2\text{-SO}_3\text{H}$  bzw.  $\text{CH}_2\text{-SO}_3\text{Na}$ ). Der Peak des Kohlenstoffatoms neben der Phosphonsäure liegt bei 35,71 ppm. Die Signale der restlichen Kohlenstoffatome der Alkylkette überlagern sich in zwei breiten, ineinander übergehenden

Peaks bei 27,71 bzw. 23,60 ppm, während im Flüssig-NMR eine deutliche Aufspaltung zu erkennen ist.

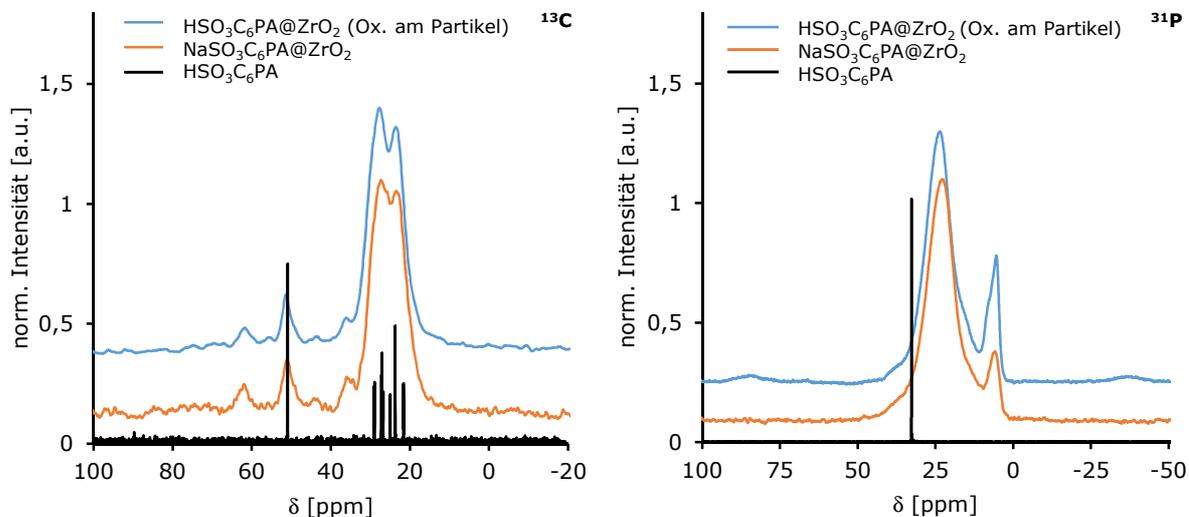


Abbildung 49:  $^{13}\text{C}$  und  $^{31}\text{P}$ -CP/MAS-Festkörper-NMR-Spektren der mit  $\text{HSO}_3\text{C}_6\text{PA}$  modifizierten  $\text{ZrO}_2$ -Partikel.

Das  $^{31}\text{P}$ -CP/MAS-Festkörper-NMR-Spektrum der mit 6-Phosphonohexylsulfonsäure modifizierten Partikel (Abbildung 49 rechts) zeigt einen breiten Peak bei 23,46 ppm, der der kovalent an die Zirkoniumdioxidoberfläche gebundenen Phosphonsäuregruppe zugeordnet werden kann. Verglichen mit dem Signal der freien 6-Phosphonohexylsulfonsäure bei 32,76 ppm (Flüssig-NMR) ist dieser Peak bedingt durch die Anbindung der Phosphonsäure an die Oberfläche um 9,3 ppm ins Hochfeld verschoben, was wiederum in guter Übereinstimmung mit anderen Studien ist.<sup>[107, 112]</sup> Des Weiteren ist bei 5,50 ppm ein Peak erkennbar, der einer Festkörperschicht aus Zirkoniumphosphonat zugeordnet werden kann. Die Ausbildung einer solchen Salzlage wurde in Abschnitt 3.3.3.1 genauer beschrieben.<sup>[71, 107, 143]</sup> Bei einem Vergleich zwischen den Spektren jeweils vor und nach dem Austausch des Protons der Sulfonsäure durch Behandlung mit NaCl-Lösung zeigen sich sowohl im  $^{13}\text{C}$ - als auch im  $^{31}\text{P}$ -CP/MAS-Festkörper-NMR dieselben Peaks. Es findet also keine Veränderung der Struktur der Partikel durch den Ionenaustausch statt.

### 3.3.3.3 Modifizierung mit kationischem Kupplungsreagenz

Zur Aufbringung einer positiven Ladung in Form einer quartären Ammoniumgruppe wurden  $\text{ZrO}_2$ -Partikel ebenfalls auf zwei verschiedene Arten in Suspension modifiziert: 1. durch Funktionalisierung mit *N,N,N*-Trimethyl-6-phosphonohexan-1-ammoniumbromid ( $\text{A}^+\text{C}_6\text{PA}$ ) als kationisches Kupplungsreagenz; 2. Durch Belegung der Oberfläche mit 6-Bromhexylphosphonsäure ( $\text{BrC}_6\text{PA}$ ) und dem anschließenden Versuch, das Brom in einer nukleophile

Substitution durch Zugabe von Trimethylamin auszutauschen (Abbildung 50). Zum Einsatz kam jeweils eine Konzentration der eingesetzten Phosphonsäure von 5 mmol/L und die Reaktionszeit betrug 24 h bei RT.

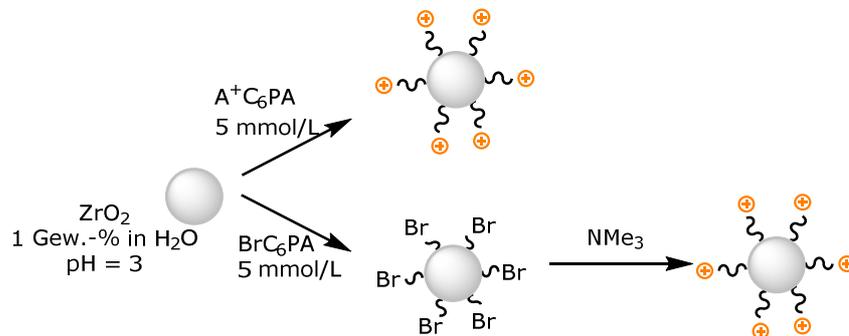


Abbildung 50: Schematische Darstellung der Modifizierung von  $ZrO_2$ -Partikeln mit kationischem Kupplungsreagenz auf zwei verschiedenen Routen.

In den TEM-Aufnahmen der mit *N,N,N*-Trimethyl-6-phosphonohexan-1-ammoniumbromid funktionalisierten  $ZrO_2$ -Partikel (Abbildung 51) sind nur die entsprechenden  $ZrO_2$ -Kernpartikel zu sehen, da auch hier die kurzen molekularen Modifikatoren nicht sichtbar gemacht werden können. Eine aus 87 Werten ermittelte Größenverteilung zeigt für die Partikel einen gaußartigen Verlauf und einen Mittelwert von  $8,6 \pm 2,3$  nm, was den eingesetzten  $TODS@ZrO_2$ -Partikeln entspricht.

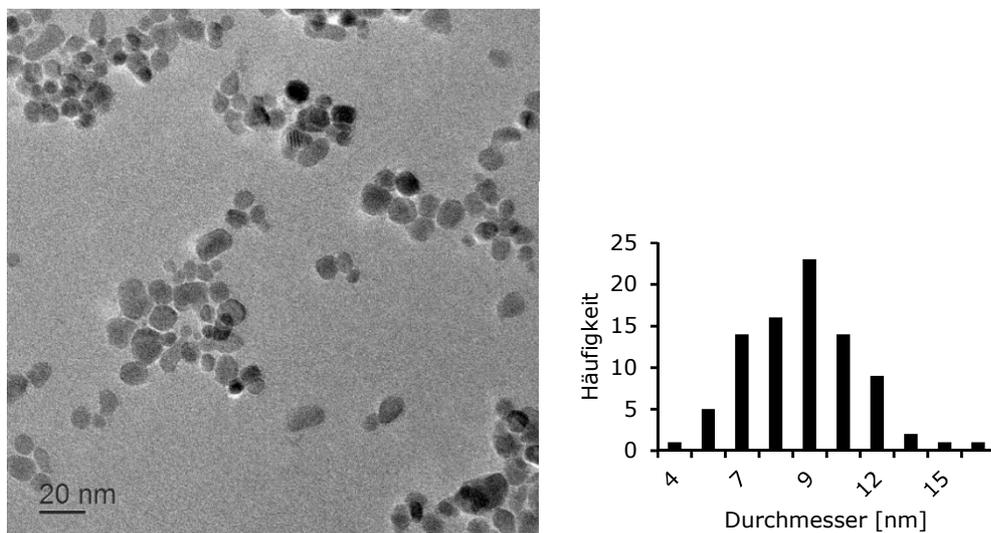
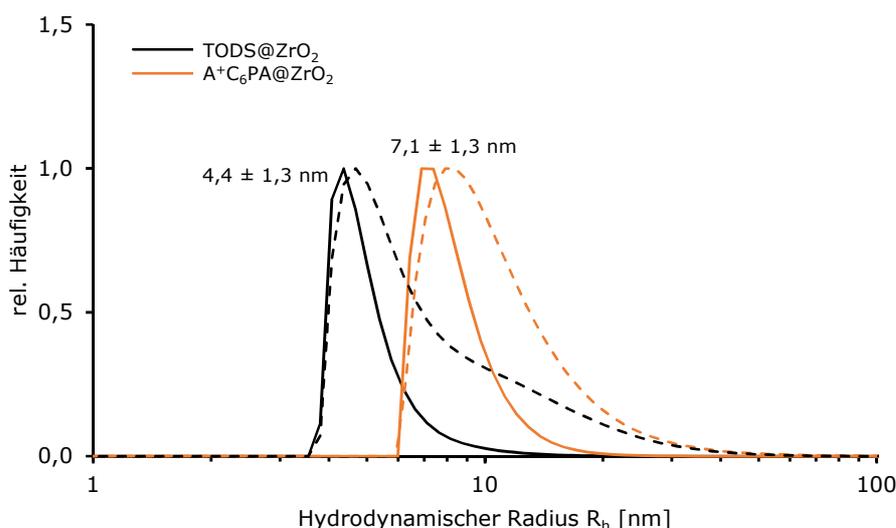


Abbildung 51: TEM-Aufnahme und aus TEM-Aufnahmen erhaltene Größenverteilung (ermittelt aus 87 Werten) der  $A^+C_6PA@ZrO_2$ -Partikel.

Im Gegensatz zu den sulfonsäuremodifizierten Partikeln liegen die ammoniumfunktionalisierten Partikel in weniger großen Agglomeraten vor, die sich hauptsächlich durch Trocknungsvorgänge ergeben. DLS-Messungen (Abbildung 52) zeigen, dass die ammoniummodifizierten Partikel eine sehr gute Dispergierfähigkeit in Wasser besitzen,

selbst wenn die Partikel zwischenzeitlich getrocknet und gelagert wurden. In wässriger Suspension liegt der anzahlgewichtete Durchmesser der  $A^+C_6PA@ZrO_2$ -Partikel bei  $14,2 \pm 2,5$  nm. Die Größenverteilung ist relativ schmal, in der massengewichteten Auftragung zeigen sich wenige größere Agglomerate bis 50 nm. Wie bereits erwähnt, wird bei DLS-Messungen der hydrodynamische Durchmesser erhalten, der sowohl die vorhandene Ligandenhülle als auch die Hydrathülle der Partikel einschließt. Deshalb liegt der durch DLS bestimmte Partikeldurchmesser etwas über dem aus den TEM-Aufnahmen bestimmten Durchmesser.

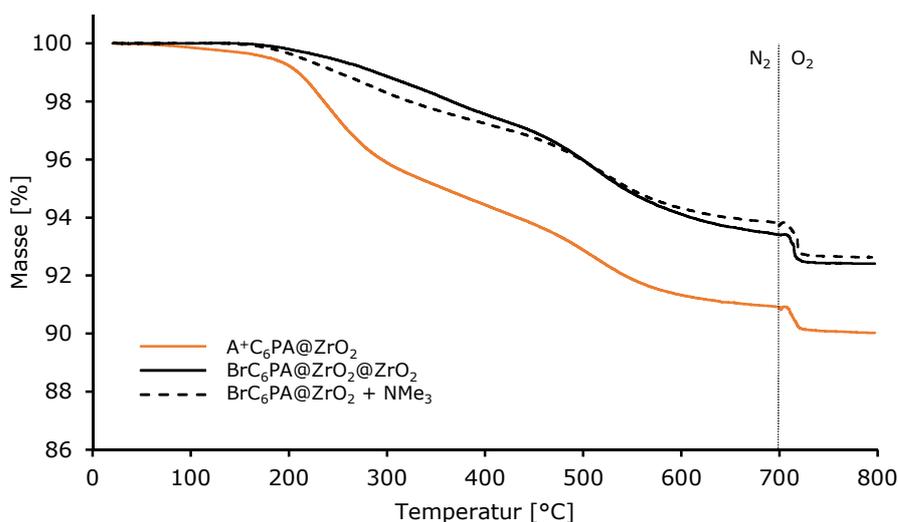


**Abbildung 52:** Größenverteilungen der TODS- bzw.  $A^+C_6PA$ -modifizierten  $ZrO_2$ -Partikel bestimmt mittels DLS in wässriger Suspension. Durchgezogene Linien zeigen anzahlgewichtete, gestrichelte Linien massengewichtete Größenverteilungen.

Durch TG-Analytik in Verbindung mit Elementaranalysen (CHN) konnte die Belegungsdichte der Partikel mit den eingesetzten Kupplungsreagenzien bestimmt werden. Bei dieser Probe wurde durch einen vorgeschalteten Vakuumschritt von 30 min bei 100 °C in der TG-Analyse adsorbiertes Wasser und organische Lösungsmittel von der Partikeloberfläche entfernt. Dadurch lässt sich der in der TGA verzeichnete Massenverlust direkt der an die Oberfläche gebundenen Organik zugeordnet (Abbildung 53).

Der temperaturabhängige Massenverlust der mit der quartären Ammoniumphosphonsäure modifizierten  $A^+C_6PA@ZrO_2$  Partikel zwischen 25 und 700 °C liegt bei 9,1 %. Die thermische Zersetzung des Kupplungsreagenzes beginnt bei 190 °C und zeigt eine erste Stufe von 5,5 % bis 400 °C, die durch die Zersetzung der Ammoniumkomponente des Kupplungsreagenzes hervorgerufen wird. Die weitere Zersetzung ist bei 610 °C abgeschlossen und hat einen Massenverlust von 3,6 % zur Folge. Das Verhältnis zwischen der in der ersten Stufe zersetzten Ammoniumgruppe und der in der zweiten Stufe abgebauten Alkylkette beträgt 1,5, was den

Verhältnissen der beiden Zersetzungstufen der TG-Kurven entspricht. Durch Zuschalten von Sauerstoff zwischen 700 und 800 °C wird Restkohlenstoff verbrannt, was einen weiteren Massenverlust von 0,9 % zur Folge hat. Der Massenverlust der mit 6-Bromhexylphosphonsäure modifizierten Partikel zwischen 25 und 700 °C liegt bei 6,6 %. Dabei liegt der Beginn der Zersetzung bei 200 °C und endet bei 670 °C. Der durch Zuschalten von Sauerstoff bei 700-800 °C verbrannte Restkohlenstoff liefert einen Massenverlust von 1,0 %.



**Abbildung 53:** TGA-Kurven der mit A<sup>+</sup>C<sub>6</sub>PA und BrC<sub>6</sub>PA modifizierten ZrO<sub>2</sub>-Partikel nach vorgeschaltetem Vakuumschritt von 30 min bei 100 °C. Die Messung erfolgte von 25-700 °C unter Stickstoff- und von 700-800 °C unter Stickstoff-/Sauerstoffatmosphäre.

Die bromfunktionalisierten Partikel, die mit Trimethylamin behandelt wurden, zeigen einen Massenverlust von 6,3 % zwischen 25 und 700 °C. Auch hier wird durch Zuschalten von Sauerstoff zwischen 700 und 800 °C Restkohlenstoff verbrannt, was einen zusätzlichen Massenverlust von 1,1 % zur Folge hat. Bei einer erfolgreichen nukleophilen Substitution sollte der bei den A<sup>+</sup>C<sub>6</sub>PA@ZrO<sub>2</sub>-Partikeln beobachtete Massenverlust der Ammoniumkomponente zwischen 190 und 400 °C ebenfalls bei den mit Trimethylamin behandelten bromfunktionalisierten Partikeln auftreten. Tatsächlich zeigt sich in der TGA-Kurve hier eine leichte Veränderung gegenüber den unbehandelten Partikeln. Diese kleine Stufe macht lediglich einen Unterschied von 0,6 % zu den nur bromfunktionalisierten Partikeln aus. Es kann also davon ausgegangen werden, dass eine Substitution des Broms durch Trimethylamin nach Anbindung des Kupplungsreagenzes allenfalls in geringen Mengen stattfindet.

Im Gegensatz zur Oxidation der 6-Mercaptohexylphosphonsäure, die sowohl im molekularen als auch im an die Partikel gebundenen Zustand möglich ist, scheint also eine Umsetzung der 6-Bromhexylphosphonsäure mit Trimethylamin zur Ausbildung einer quartären

Ammoniumfunktionalität nur molekular und nicht an der Partikeloberfläche gebunden möglich zu sein. Weitere Charakterisierungsmethoden sollen diese Annahme unterstützen.

Unter Verwendung der Gleichungen (6), (7) und (8) wurden aus den TG-Analysen sowie aus den durch Elementaranalyse erhaltenen Daten Belegungsdichten der Partikel mit den entsprechenden Kupplungsreagenzien berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

**Tabelle 5: CHN-Analysen und durch verschiedene Methoden berechnete Oberflächenbelegungen der mit *N,N,N*-Trimethyl-6-phosphohexan-1-ammoniumbromid und 6-Bromhexylphosphonsäure modifizierten  $ZrO_2$ -Partikel.**

	CHN-Analyse [%]				$\Delta m$ [%] (25-800 °C)	Oberflächenbelegung $\sigma$ [Moleküle/nm <sup>2</sup> ]			
	C	H	N	S		Bestimmt durch CHN (N)	Bestimmt durch CHN (C)	Bestimmt durch CHN (H)	Bestimmt durch TGA
A <sup>+</sup> C <sub>6</sub> PA@ZrO <sub>2</sub>	4,2	1,3	0,5	-	10,0	2,2	2,2	3,5	2,3
BrC <sub>6</sub> PA@ZrO <sub>2</sub>	3,2	0,8	-	-	7,6	-	2,5	3,4	2,4
BrC <sub>6</sub> PA@ZrO <sub>2</sub> + NMe <sub>3</sub>	3,6	0,8	-	-	7,4	-	2,8	3,6	2,3

Die in der Elementaranalyse bestimmten Anteile an den verschiedenen Elementen stimmen gut mit den Massenverlusten der TG-Analyse überein. Für ammoniumfunktionalisierte Partikel A<sup>+</sup>C<sub>6</sub>PA@ZrO<sub>2</sub> ergibt sich eine Oberflächenbelegung von 2,2 Molekülen/nm<sup>2</sup>. Für die bromfunktionalisierten Partikel BrC<sub>6</sub>PA@ZrO<sub>2</sub> wird eine etwas höhere Belegungsdichte von 2,4 Molekülen/nm<sup>2</sup> erreicht. Auch hier ergibt sich erneut eine höhere Oberflächenbelegung bei Modifizierung mit ungeladenen Molekülen im Vergleich zu Kupplungsreagenzien mit ionischer Funktionalität. Jedoch ist dieser Effekt im Gegensatz zur Modifizierung mit Dodecylphosphonsäure oder 6-Mercaptophosphonsäure weniger ausgeprägt.

Die aus der TGA bzw. CHN-Analyse berechneten Belegungsdichten stimmen gut miteinander überein. Analog zu den Ergebnissen in Abschnitt 3.3.3.2 ist der Wert der Oberflächenbelegung, der unter Zuhilfenahme des Wasserstoffwerts aus der Elementaranalyse berechnet wurde, mit 3,4 bzw. 3,5 Molekülen/nm<sup>2</sup> deutlich höher als die übrigen Belegungsdichten. Da hier kein zusätzlicher Vakuumschritt vorgeschaltet wird, wird der Wasserstoffgehalt durch adsorbiertes Wasser auf der Oberfläche erhöht, was die Berechnung des tatsächlichen Werts der Oberflächenbelegung verfälscht. Für die mit Trimethylamin behandelten bromfunktionalisierten Partikel wurden keine Belegungsdichten berechnet. Dass in der Elementaranalyse kein Stickstoff gefunden wurde, bzw. der Anteil des Stickstoffs unterhalb der

Nachweisgrenze lag, untermauert die Annahme, dass hier keine Substitution des Bromids gegen Trimethylamin stattgefunden hat.

Abbildung 54 zeigt die FTIR-Spektren der mit *N,N,N*-Trimethyl-6-phosphonohexan-1-ammoniumbromid und ebenfalls der mit 6-Bromhexylphosphonsäure funktionalisierten  $ZrO_2$ -Partikel.

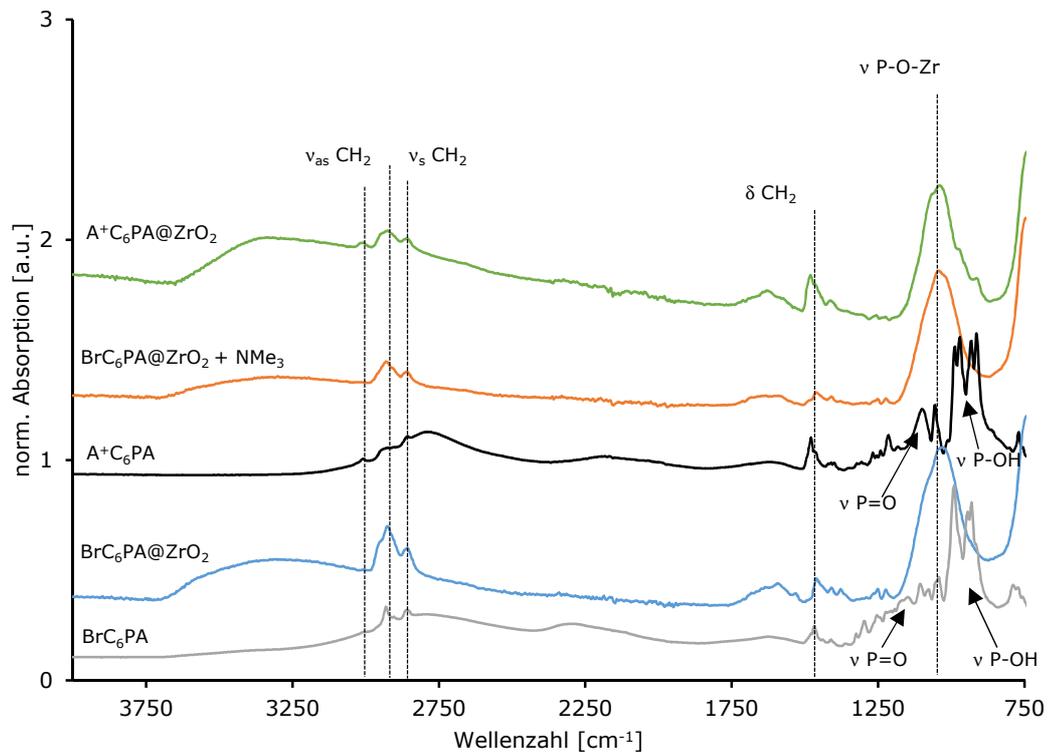


Abbildung 54: FTIR-Spektren der mit *N,N,N*-Trimethyl-6-phosphonohexan-1-ammoniumbromid und 6-Bromhexylphosphonsäure modifizierten  $ZrO_2$ -Partikel (Spektren sind normiert auf einen Peak des  $Zr-O-Zr$ -Gerüsts bei  $740\text{ cm}^{-1}$ ).

Die FTIR-Spektren zeigen eine erfolgreiche Anbindung dieser Kupplungsreagenzien durch die breite Bande der P-O-Zr-Schwingung bei  $1035\text{ cm}^{-1}$  an. Im Gegensatz dazu sind die P=O und P-OH-Peaks bei  $1090$  bzw.  $930\text{ cm}^{-1}$  der ungebundenen Phosphonsäure in den Spektren der modifizierten Partikel nicht mehr zu finden. Zudem ist ein Anstieg der Intensitäten der  $CH_2$ -Streck- und Deformationsschwingungen bei  $2920$ ,  $2855$  bzw.  $1480\text{ cm}^{-1}$  erkennbar. Die charakteristische Deformationsschwingung der N- $CH_3$ -Gruppe des Ammoniumkations ist nur schwer von den  $CH_2$ -Deformationsschwingungen zu unterscheiden, da sie in der gleichen Region absorbieren. Die Streckschwingungen der C-N-Bindung sind eher schwach ausgeprägt, können aber in der Vergrößerung des entsprechenden Abschnitts des IR-Spektrums (Abbildung 55) bei  $910$  und  $970\text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden.<sup>[366]</sup>

Außerdem ist deutlich zu erkennen, dass diese Schwingungen bei den mit Trimethylamin behandelten bromfunktionalisierten Partikeln nicht auftreten, sondern diese wie auch die

unbehandelten bromfunktionalisierten Partikel in der entsprechenden Region keine Absorption zeigen. Dadurch wird ebenfalls die Annahme unterstützt, dass eine Substitution des Bromids mit Trimethylamin zur Ausbildung eines quartären Ammoniumkations direkt an der Partikeloberfläche nicht möglich ist.

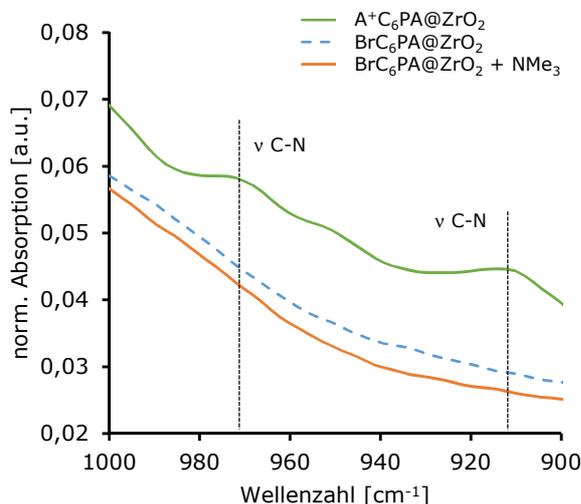


Abbildung 55: Ausschnitt aus den FTIR-Spektren der mit *N,N,N*-Trimethyl-6-phosphohexan-1-ammoniumbromid und 6-Bromhexylphosphonsäure modifizierten  $ZrO_2$ -Partikel.

In Abbildung 56 sind die  $^{13}C$ - und  $^{31}P$ -CP/MAS-Festkörper-NMR-Spektren der mit *N,N,N*-Trimethyl-6-phosphohexan-1-ammoniumbromid funktionalisierten  $ZrO_2$ -Partikel – jeweils im Vergleich zum Flüssig-NMR-Spektrum des Kupplungsreagenzes in  $D_2O$  – zu sehen.

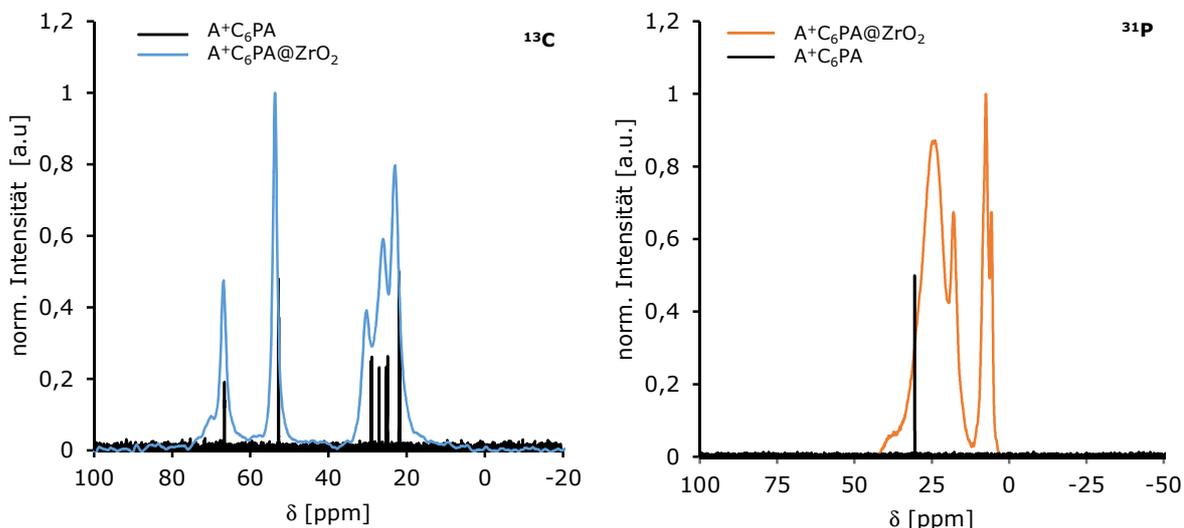


Abbildung 56:  $^{13}C$ - und  $^{31}P$ -CP/MAS-Festkörper-NMR-Spektren der mit *N,N,N*-Trimethyl-6-phosphohexan-1-ammoniumbromid modifizierten  $ZrO_2$ -Partikel.

Die jeweiligen Peaks im  $^{13}C$ -Festkörper-NMR-Spektrum (links) sind gut mit den entsprechenden Peaks des Flüssig-NMR-Spektrums vergleichbar. So lassen sich die Peaks bei 66,90 ppm ( $N-CH_2$ ) und 53,69 ppm ( $N-CH_3$ ) den jeweils dem Stickstoff benachbarten Methyl- und

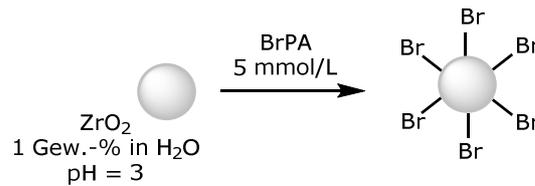
Methylenkohlenstoffatomen zuordnen. Drei breite Peaks bei 32,02, 26,10 und 30,34 ppm fassen die restlichen Kohlenstoffe der Alkylkette zusammen.

Im  $^{31}\text{P}$ -Festkörper-NMR-Spektrum der ammoniummodifizierten Partikel zeigt sich ein breiter Peak bei 23,94 ppm. Dieser überlappt mit einem etwas schmalere Peak bei 18,06 ppm und weist eine kleine Schulter bei 28,67 ppm auf. Alle drei Peaks werden der an die Partikeloberfläche gebundenen Phosphonsäuregruppe zugeordnet. Durch die Anbindung wird der Peak, der bei der freien Phosphonsäure bei 30,61 ppm liegt, ins Hochfeld verschoben. Dies ist im Einklang mit Studien von Gao bzw. Pawsey, die ebenfalls solche Verschiebungen beobachteten.<sup>[107, 112]</sup> Ebenfalls erkennbar ist ein weiterer aufgespaltener Peak bei 7,57 bzw. 5,72 ppm, der einer Salzlage aus Zirkoniumphosphonat zugeordnet werden kann.<sup>[71, 107, 143]</sup> Eine solche Aufspaltung der  $^{31}\text{P}$ -Peaks ergibt sich durch die verschiedenen Bindungsmodi der Phosphonsäure an die Oberfläche. Chemische Verschiebungen der  $^{31}\text{P}$ -Signale sind sehr empfindlich gegenüber Veränderungen in den O-P-O-Bindungswinkeln sowie der Anzahl und Elektronegativität ihrer Nachbaratome. Aufgrund der komplizierten Struktur der Oberfläche und den verschiedenen Anbindungsmöglichkeiten der Phosphonsäure mit der Oberfläche ergeben sich vielfache Möglichkeiten für die chemischen Verschiebungen der entsprechenden Bindungsmodi, weshalb es sehr schwer ist, eine eindeutige Zuordnung der gemessenen Signale zu treffen.<sup>[107, 111, 143, 367]</sup> Studien von Gao bzw. Lukes an Silicaoberflächen mit phosphororganischen Kupplungsreagenzien zeigten, dass eine monodentate Anbindung an die Oberfläche eine chemische Verschiebung des Phosphorsignals um 5 ppm zur Folge hatte, während bei einer bidentaten Anbindung eine größere chemische Verschiebung von 14 ppm erfolgte.<sup>[107, 341]</sup>

In Anbetracht des Unterschieds in der chemischen Verschiebung zwischen freier Phosphonsäure und gebundener Phosphonsäurespezies der gezeigten Partikel ist hier die Vermutung naheliegend, dass es sich hauptsächlich um einen bidentaten (23,94 ppm) und in zweiter Linie um einen tridentaten (18,06 ppm) Bindungsmodus handelt, während der monodentate Bindungsmodus (28,67 ppm) eher schwach ausgeprägt ist.

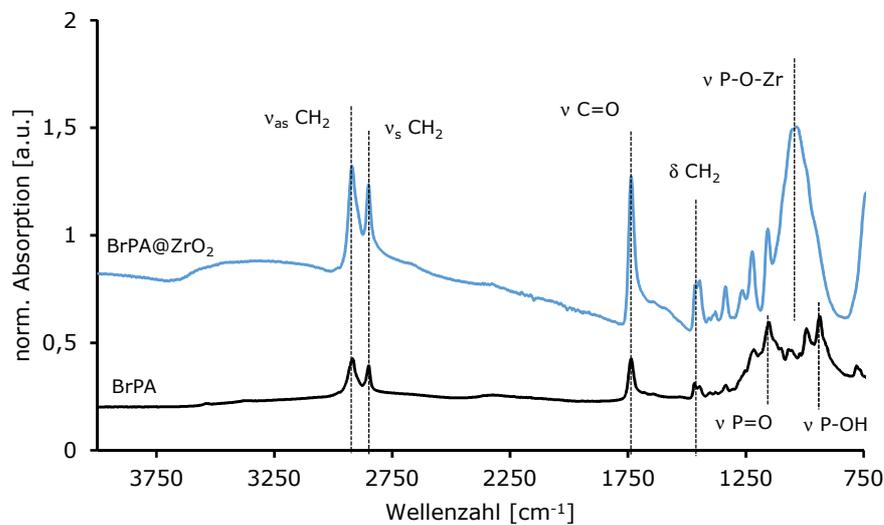
#### 3.3.3.4 Isotrope Modifizierung mit ATRP-Initiator

Als Initiator für oberflächeninitiierte Polymerisationen (*surface initiated atom transfer radical polymerisation* SI-ATRP) ausgehend von Zirkoniumdioxidpartikeln kam 11-(2-Brompropanyloxy)undecylphosphonsäure (BrPA) zum Einsatz. Die Modifizierung der  $\text{ZrO}_2$ -Partikel erfolgte zunächst isotrop in Suspension, wobei eine Konzentration des Initiators von 5 mmol/L eingesetzt wurde (Abbildung 57).



**Abbildung 57:** Schematische Darstellung der Modifizierung von  $\text{ZrO}_2$ -Partikeln mit dem ATRP-Initiator BrPA.

Nach dem Aufreinigen und Trocknen fand die Charakterisierung der Partikel durch thermogravimetrische Analyse und FTIR-Spektroskopie (Abbildung 58) statt. Die charakteristischen Banden der P=O- und P-OH-Schwingungen ( $1149$  bzw.  $933 \text{ cm}^{-1}$ ) sind nach Anbindung von BrPA an die Partikeloberfläche nicht mehr vorhanden. Stattdessen tritt die breite Bande der P-O-Zr-Schwingung bei  $1031 \text{ cm}^{-1}$  auf, die eine erfolgreiche kovalente Anbindung der Phosphonsäure an die Oberfläche anzeigt. Darüber hinaus sind die asymmetrischen und symmetrischen  $\text{CH}_2$ -Streckschwingungen ( $2918$  bzw.  $2848 \text{ cm}^{-1}$ ) sowie die  $\text{CH}_2$ -Deformationsschwingung bei  $1450 \text{ cm}^{-1}$  des Initiatormoleküls auf den Partikeln nach der Modifizierung zu finden. Als weitere wichtige Gruppe ist die Carbonylgruppe des Esters bei  $1737 \text{ cm}^{-1}$  sichtbar. Damit ist die für die Initialisierung der Polymerisation benötigte Gruppe auch nach der Funktionalisierung noch vorhanden und intakt.



**Abbildung 58:** FTIR-Spektrum der mit dem Initiator 11-(2-Brompropanyloxy)undecylphosphonsäure (BrPA) modifizierten  $\text{ZrO}_2$ -Partikel.

Thermogravimetrische Untersuchungen verschiedener Ansätze der BrPA-modifizierten Partikel ergaben im Mittel einen Massenverlust von  $18,4 \%$  (siehe Tabelle 6). Die Zersetzung des Kupplungsreagenzes am Partikel geschieht dabei in zwei Stufen, eine von  $8,5 \%$  zwischen  $250$  und  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  und eine weitere von  $9,9 \%$  zwischen  $400$  und  $650 \text{ }^\circ\text{C}$ . Durch das Zuschalten von Sauerstoff zwischen  $700$  und  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  wird restlicher Kohlenstoff auf der Partikeloberfläche verbrannt, was eine weitere Stufe bewirkt. Der zweistufige Abbau des Kupplungsreagenzes lässt

vermuten, dass das Molekül zunächst an der Estergruppe gespalten wird und die Zersetzung der Alkylkette erst bei höherer Temperatur stattfindet. Das Verhältnis der beiden Stufen liegt bei 0,9, was dem Massenverhältnis zwischen der Estergruppe und der Alkylkette entspricht. In ihrer Dissertation liefert N. Zahn dazu einen Nachweis mittels FTIR-gekoppelter TG. Bei einer Temperatur von 300 °C tritt bei einer Wellenzahl von 1768 cm<sup>-1</sup> die Bande der Carbonylgruppe auf, die hingegen bei höheren Temperaturen nicht mehr zu finden ist.<sup>[296]</sup>

Aus den Massenverlusten lässt sich mit Hilfe von Gleichung (6) und unter Berücksichtigung der molaren Masse des Kupplungsreagenzes (387,25 g/mol) die molare Menge an Kupplungsreagenz an der Partikeloberfläche pro Gramm Partikel berechnen. Es ergibt sich im Mittel eine Initiator-dichte von 0,60 mmol/g, was nach Gleichung (7) einer Belegungsdichte von 3,1 Molekülen/nm<sup>2</sup> entspricht. Aus der molaren Menge an Initiator auf der Partikeloberfläche werden später die für einen bestimmten Polymerisationsgrad benötigten Einwaagen der verschiedenen Monomere berechnet.

**Tabelle 6: Massenverluste und berechnete Initiator-dichten der aus verschiedenen Ansätzen erhaltenen BrPA@ZrO<sub>2</sub>-Partikel.**

Partikel	Bemerkung	Massenverlust $\Delta m$ (25-800) [%]	Initiator-dichte ( $\sigma$ ) [mmol/g]
BrPA@ZrO <sub>2</sub> , isotrop	pH = 3 (Einstellung mit HNO <sub>3</sub> )	19,4	0,66
	pH = 3 (Einstellung mit HNO <sub>3</sub> )	16,7	0,51
	pH = 3 (Einstellung mit HNO <sub>3</sub> )	20,2	0,66
	pH = 3 (Einstellung mit HNO <sub>3</sub> )	19,9	0,64
	pH = 3 (Einstellung mit HCl)	17,3	0,55
	pH = 3 (Einstellung mit HCl)	20,5	0,67
	pH = 3 (Einstellung mit HCl)	14,2	0,51
Mittelwert		18,4	0,60

Die hier ermittelte Belegungsdichte des Initiators auf der Partikeloberfläche ist in guter Übereinstimmung mit der Literatur. Green *et al.* gaben für einen Monoethoxysilaninitiator gleicher Kettenlänge auf SiO<sub>2</sub>-Partikeln (23 nm) eine Initiator-dichten von 2,2 Molekülen/nm<sup>2</sup> an.<sup>[92]</sup> Studien zu Silaninitiatoren mit kürzeren Kohlenstoffketten als Spacer wurden von Fukuda *et al.* bzw. Patten und von Werne durchgeführt. Sie berichteten über Oberflächenbelegungen von 2 Molekülen/nm<sup>2</sup> für 130 nm SiO<sub>2</sub>-Partikel bzw. 2,4-3,7 Molekülen/nm<sup>2</sup> für 75 nm SiO<sub>2</sub>-Partikel.<sup>[368-369]</sup> Da Silane und Phosphonate einen ähnlichen Platzbedarf an der Oberfläche haben, kann für Phosphonate von vergleichbaren Belegungsdichten der Initiatoren ausgegangen werden.<sup>[114, 124-125]</sup>

### 3.3.4 Statistische Comodifizierung von $ZrO_2$ -Partikeln

Im Folgenden Teil der Arbeit wurde überprüft, ob durch Comodifizierung der geladenen mit ungeladenen Phosphonsäuren eine Einstellung der Ladungsdichte durch Variation der Zusammensetzung möglich ist. Die statistische Funktionalisierung der  $ZrO_2$ -Partikel erfolgte dabei in Suspension mit einer ungeladenen und einer ladungstragenden Komponente in verschiedenen Verhältnissen. Als ungeladenes Kupplungsreagenz kam Methylphosphonsäure (MePA) zum Einsatz. Um eine negative Oberflächenfunktionalisierung zu erhalten, wurde 6-Mercaptohexylphosphonsäure (HSC<sub>6</sub>PA) verwendet und in einem weiteren Schritt die Thiolgruppe durch Zugabe von Wasserstoffperoxid zur Sulfonsäure oxidiert. Der Ionenaustausch erfolgte durch 1 M NaCl-Lösung. Die kationischen Phosphonsäurekomponente stellte *N,N,N*-Trimethyl-6-phosphonohexan-1-ammoniumbromid (A<sup>+</sup>C<sub>6</sub>PA) dar. Zur statistischen Modifizierung der  $ZrO_2$ -Partikel wurde eine 1 Gew.-%ige Partikelsuspension in H<sub>2</sub>O/MeOH (1:1) mit verdünnter Salzsäure auf einen pH-Wert von 3 eingestellt und die Kupplungsreagenzien so hinzugegeben, dass sich insgesamt eine 5 mmolare Lösung ergab. Die molaren Verhältnisse der Kupplungsreagenzien lagen bei 10:1, 1:1 sowie 1:10. Die Suspension wurde 24 h bei RT gerührt und die Charakterisierung der Partikel erfolgte nach dem Aufreinigen und Trocknen durch IR-Spektroskopie, thermogravimetrische Analyse und Elementaranalyse. Darüber hinaus wurden pH-abhängige Zeta-Potentialmessungen mit einem Autotitrator durchgeführt, um den relativen Verlauf des Zeta-Potentials und den isoelektrischen Punkt der Partikelsuspensionen zu bestimmen.

#### 3.3.4.1 Comodifizierung mit anionischem Kupplungsreagenz und Methylphosphonsäure

$ZrO_2$ -Partikel wurden mit anionischem Kupplungsreagens NaSO<sub>3</sub>C<sub>6</sub>PA und ungeladener Methylphosphonsäure statistisch comodifiziert. Dabei kamen verschiedene molare Verhältnisse der Kupplungsreagenzien zum Einsatz (NaSO<sub>3</sub>C<sub>6</sub>PA:MePA = 10:1, 1:1 sowie 1:10). Eine schematische Darstellung dieser Comodifizierung zeigt Abbildung 59.

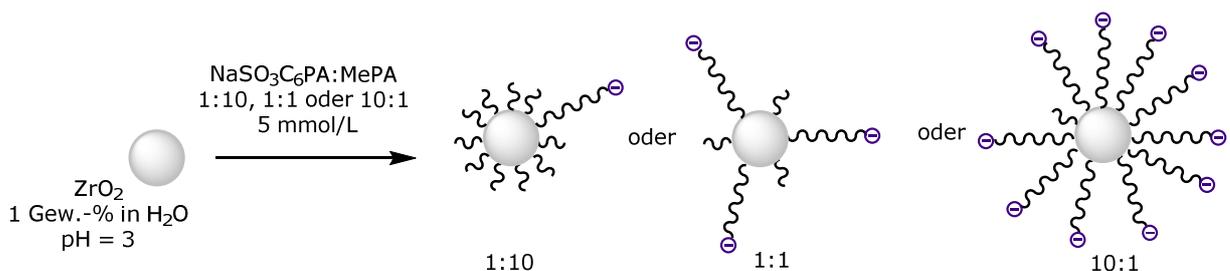
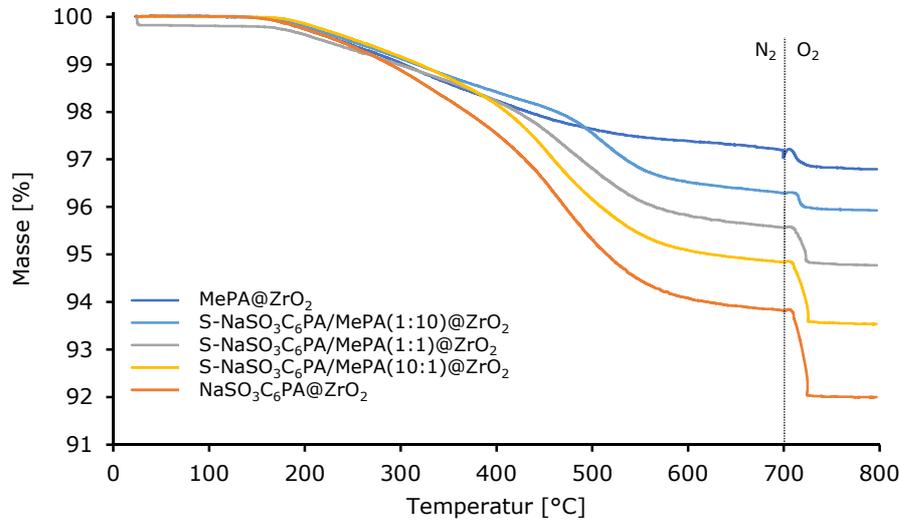


Abbildung 59: Schematische Darstellung der statistischen Comodifizierung der  $ZrO_2$ -Partikel mit MePA und NaSO<sub>3</sub>C<sub>6</sub>PA.

Die so erhaltenen statistisch comodifizierte  $\text{ZrO}_2$ -Partikel wurden zunächst durch TGA-Messungen analysiert, die entsprechenden TGA-Kurven sind in Abbildung 60 dargestellt.



**Abbildung 60:** TGA-Kurven der statistisch mit MePA und  $\text{NaSO}_3\text{C}_6\text{PA}$  modifizierten  $\text{ZrO}_2$ -Partikel nach vorgeschaltetem Vakuumschritt von 30 min bei 100 °C. Die Messung erfolgte von 25-700 °C unter Stickstoff- und von 700-800 °C unter Stickstoff-/Sauerstoffatmosphäre.

Wie erwartet zeigen die isotrop mit  $\text{NaSO}_3\text{C}_6\text{PA}$  modifizierten Partikel den größten Massenverlust von 8,0 % (25-800 °C). Dieser setzt sich zusammen aus einer Stufe zwischen 200 und 670 °C mit 6,2 % und der Zersetzung der verbleibenden Organik bei Zuschalten von Sauerstoff zwischen 700 und 800 °C mit 1,8 %. Je größer der Anteil an der niedermolekularen Methylphosphonsäure wird, desto geringer wird der Massenverlust in der TG-Analyse (Tabelle 7). Bei den isotrop mit MePA modifizierten Partikeln beträgt der Massenverlust nur noch 3,0 % (25-800 °C). Zusätzlich ist zu beobachten, dass die Zersetzung der an die Oberfläche gebundenen Organik bei den rein MePA-modifizierten Partikeln schon bei etwa 500 °C abgeschlossen ist, während bei höheren Anteilen an  $\text{NaSO}_3\text{C}_6\text{PA}$  bei Temperaturen über 500 °C noch deutliche Massenverluste zu verzeichnen sind. Diese sind wiederum proportional zum Anteil des höhermolekularen Kupplungsreagenzes. Die Masse der am Partikel verbleibenden Organik, die erst durch Zuschalten von Sauerstoff verbrennt, steigt mit dem Anteil an  $\text{NaSO}_3\text{C}_6\text{PA}$  proportional an. Bei reinen  $\text{NaSO}_3\text{C}_6\text{PA}@ZrO_2$ -Partikeln liegt der Massenverlust dieser Stufe bei 1,9 %, während er bei isotropen  $\text{MePA}@ZrO_2$ -Partikeln nur 0,3 % beträgt.

Die durch CHN-Analysen bestimmten Zusammensetzungen der Partikel stimmen gut mit den aus den TG-Analysen erhaltenen Massenverlusten überein (Tabelle 7). Unter der vereinfachten Annahme, dass beide Kupplungsreagenzien in den eingesetzten Verhältnissen an die Oberfläche adsorbieren, wurden nach Gleichung (6) und (7) Belegungsdichten der Partikel berechnet. Diese zeigen den Trend, dass bei zunehmendem Anteil an MePA die Belegungsdichte zunächst sinkt

(von 2,4 Molekülen/nm<sup>2</sup> für isotrop mit NaSO<sub>3</sub>C<sub>6</sub>PA modifizierte Partikel auf 2,2 Moleküle/nm<sup>2</sup> für im Verhältnis 10:1 NaSO<sub>3</sub>C<sub>6</sub>PA/MePA-modifizierte Partikel) und dann deutlich ansteigt. Werte von 7,2 Molekülen/nm<sup>2</sup> (für NaSO<sub>3</sub>C<sub>6</sub>PA/MePA=1/10) bzw. 10,9 Molekülen/nm<sup>2</sup> (für isotrope MePA@ZrO<sub>2</sub>-Partikel) liegen deutlich über dem Wert einer Monolage an Kupplungsreagenz. Dies lässt vermuten, dass wie in Abschnitt 3.3.3.1 bei der Modifizierung der ZrO<sub>2</sub>-Partikel mit MePA hier Reste des Stabilisators TODS an der Oberfläche zu finden sind, durch deren zusätzliche Masse sich die Belegungsdichte fälschlicherweise erhöht. Die Ausbildung von großen Mengen einer Zirkoniumphosphonat-Salzphase an der Oberfläche wäre ebenso eine mögliche Begründung für die stark erhöhten Werte der Belegungsdichte. Wie in Abschnitt 3.3.3.1 anhand der <sup>31</sup>P-CP/MAS-Festkörper-NMR-Spektren gezeigt, findet die Ausbildung einer solchen Salzlage für MePA erst bei sehr großem Überschuss an Kupplungsreagenz (50 mmol/L) statt (Abbildung 39). Daher kann diese Möglichkeit für die hier dargestellten Partikel weitestgehend ausgeschlossen werden. Genauere Hinweise könnten in zukünftigen Studien durch die Aufnahme von Festkörper-NMR-Spektren erhalten werden.

**Tabelle 7: Massenverluste, Belegungsdichten und Elementaranalysen der statistisch mit MePA und NaSO<sub>3</sub>C<sub>6</sub>PA modifizierten ZrO<sub>2</sub>-Partikel.**

Modifizierung	$\Delta m$ (25-800°C) [%]	Belegungsdichte $\sigma$ [Moleküle/nm <sup>2</sup> ] (aus TGA)	Elementaranalyse		
			C [%]	H [%]	S [%]
MePA@ZrO <sub>2</sub>	3,2	10,9	1,3	0,7	-
S-NaSO <sub>3</sub> C <sub>6</sub> PA/MePA(1:10)@ZrO <sub>2</sub>	4,1	7,2	2,2	0,8	0,4
S-NaSO <sub>3</sub> C <sub>6</sub> PA/MePA(1:1)@ZrO <sub>2</sub>	5,2	2,7	3,0	0,9	0,5
S-NaSO <sub>3</sub> C <sub>6</sub> PA/MePA(10:1)@ZrO <sub>2</sub>	6,5	2,2	3,7	1,0	0,8
NaSO <sub>3</sub> C <sub>6</sub> PA@ZrO <sub>2</sub>	8,0	2,4	4,8	1,1	1,2

Abbildung 61 zeigt die FTIR-Spektren der in unterschiedlichen Verhältnissen mit MePA und NaSO<sub>3</sub>C<sub>6</sub>PA modifizierten Partikel. Die Spektren sind normiert auf einen Peak des Zr-O-Zr-Gerüsts bei 740 cm<sup>-1</sup>.

Deutlich erkennbar ist hier die erfolgreiche Anbindung der beiden Phosphonsäuren an die ZrO<sub>2</sub>-Oberfläche anhand der breiten P-O-Zr-Bande bei 1035 cm<sup>-1</sup>. Auch die Comodifizierung lässt sich in den FTIR-Spektren nachweisen. Je höher der Anteil an eingesetzter Methylphosphonsäure ist, desto intensiver wird die P-CH<sub>3</sub>-Bande bei 1312 cm<sup>-1</sup>. Darüber hinaus verstärken sich die Intensitäten der asymmetrischen und symmetrischen CH<sub>2</sub>-Streckschwingungen bei 2925 und 2850 cm<sup>-1</sup>, der CH<sub>2</sub>-Deformationsschwingung bei 1450 cm<sup>-1</sup> sowie der relativ schwachen S=O-Schwingungen bei 1144 und 1093 cm<sup>-1</sup>, wenn höhere Anteile der längerkettigen NaSO<sub>3</sub>C<sub>6</sub>PA eingesetzt werden. Die FTIR-Spektren zeigen weiterhin, dass der typische Peak der

Carboxylgruppe von TODS (bei  $1581\text{ cm}^{-1}$ ) bei höheren Konzentrationen an MePA wieder deutlich hervortritt. Dies bestätigt die Vermutung, dass durch restliches TODS an der Oberfläche die berechneten Werte für die Oberflächenbelegung verfälscht werden.

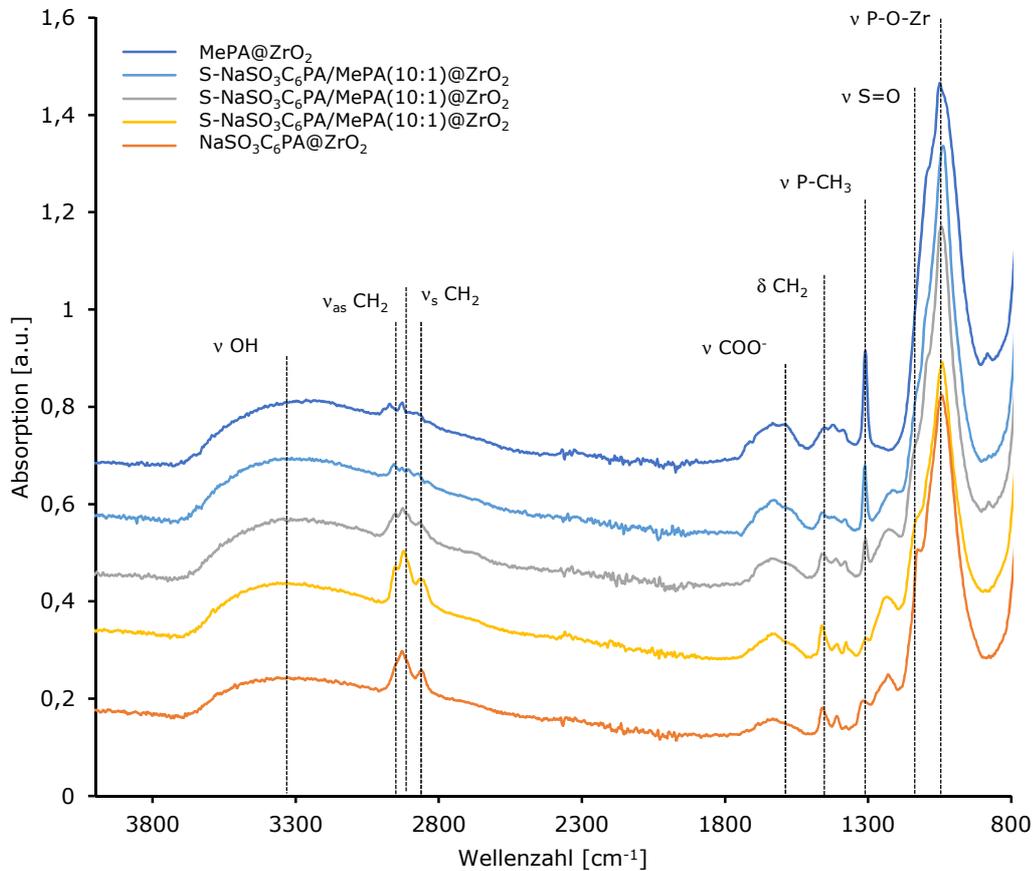


Abbildung 61: FTIR-Spektren der statistisch mit MePA und  $\text{NaSO}_3\text{C}_6\text{PA}$  modifizierten  $\text{ZrO}_2$ -Partikel (Spektren sind normiert auf einen Peak des  $\text{Zr-O-Zr}$ -Gerüsts bei  $740\text{ cm}^{-1}$ ).

Abbildung 62 zeigt die durch pH-abhängige Messungen erhaltenen Kurven für das Zeta-Potential der statistisch mit MePA und  $\text{NaSO}_3\text{C}_6\text{PA}$  modifizierten Partikel im Vergleich zu den entsprechenden gemessenen Kurven für unmodifizierte bzw. mit TODS stabilisierte  $\text{ZrO}_2$ -Partikel.

Die Zeta-Potentialkurve der isotrop mit  $\text{NaSO}_3\text{C}_6\text{PA}$  modifizierten  $\text{ZrO}_2$ -Partikel beginnt bei einem sehr niedrigen Zeta-Potentialwert, was die Anwesenheit von negativ geladenen Gruppen auf der Oberfläche offenbart. Mit steigendem pH-Wert der Suspension sinkt das Zeta-Potential geringfügig ab. Aufgrund der negativen Ladung und der Ladungsstabilität kann in dem hier gemessenen pH-Bereich von 3 bis 11 kein Ladungsausgleich erreicht und somit kein isoelektrischer Punkt für diese Partikel bestimmt werden (siehe Tabelle 8).

Bei steigendem Anteil der Modifizierung mit der ungeladenen Methylphosphonsäure in den cofunktionalisierten Partikeln zeigt sich ein Anstieg des Startwertes der Zeta-Potentialkurven bis in den positiven Potentialbereich. Der Abfall der Potentialkurven mit steigendem pH-Wert ist bei diesen Partikeln deutlich stärker ausgeprägt. Ab einer Funktionalisierung im Verhältnis von 1:10 lässt sich wieder ein isoelektrischer Punkt bestimmen. Dieser ist mit 5,5 ähnlich dem von isotrop mit MePA modifizierten Partikeln (5,4) und deutlich niedriger als bei Partikeln, die mit positiv geladener Ammoniumphosphonsäure modifiziert wurden (8,7, siehe Abschnitt 3.3.4.2). Unmodifizierte bzw. mit TODS stabilisierte  $ZrO_2$ -Partikel zeigen aufgrund ihrer Oberflächenladung im Vergleich zu den isotropen und statistischen MePA/ $NaHSO_3C_6PA@ZrO_2$ -Partikeln ein höheres, positives Zeta-Potential im sauren Bereich und einen geringeren Abfall des Zeta-Potentials im alkalischen Bereich. Der isoelektrische Punkt für die Ausgangspartikel liegt mit 6,9 bzw. 6,7 deutlich höher als bei den hier gezeigten modifizierten Partikeln.

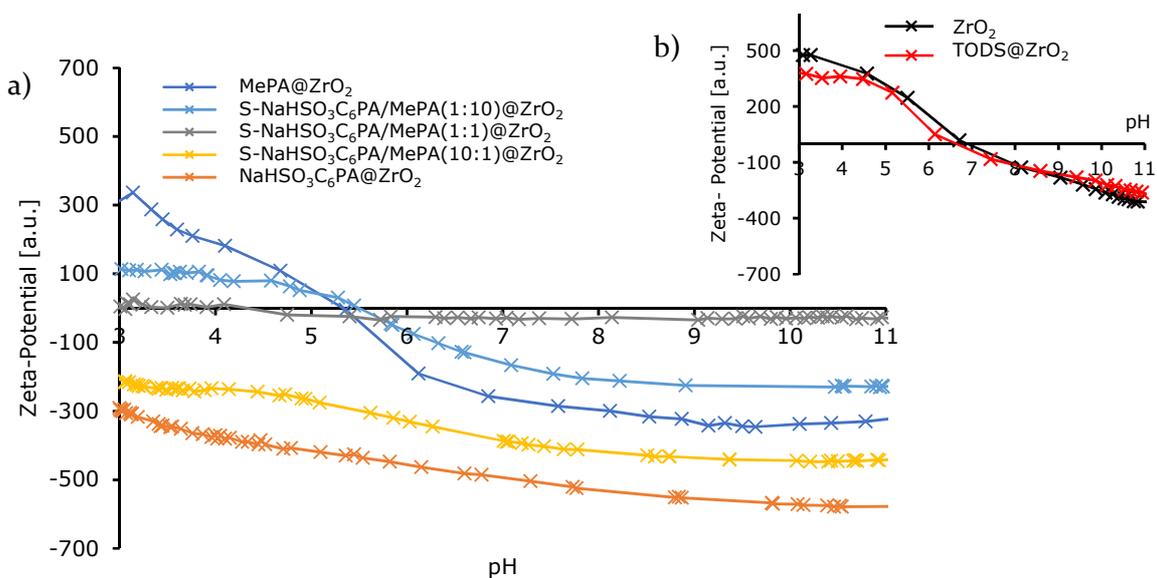


Abbildung 62: pH-abhängige Zeta-Potentialmessungen: statistisch mit MePA und  $NaSO_3C_6PA$  modifizierte  $ZrO_2$ -Partikel, b) unmodifizierte und TODS-stabilisierte Partikel (gleiche Skalierung).

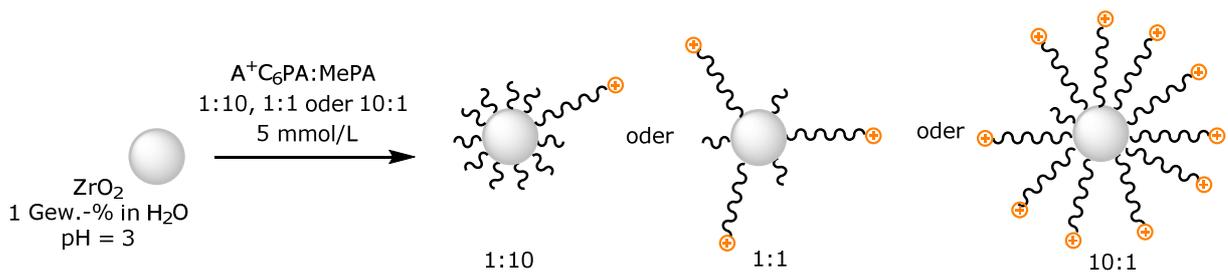
Zusammenfassend zeigt sich der Trend, je mehr sulfonatmodifizierte Phosphonsäure sich auf der Oberfläche befindet, desto negativer starten die Zeta-Potentialkurven und umso mehr verschiebt sich der IEP zu niedrigeren pH-Werten, bzw. ist mit dieser Methode nicht mehr bestimmbar. Eine Einstellung der Ladungsdichte auf den Partikeln durch Cofunktionalisierung des anionischen Kupplungsreagenzes mit ungeladenen Phosphonsäuren wie Methylphosphonsäure ist also möglich.

**Tabelle 8: Aus Zeta-Potentialmessungen ermittelte isoelektrische Punkte der statistisch mit MePA und NaSO<sub>3</sub>C<sub>6</sub>PA modifizierten ZrO<sub>2</sub>-Partikel.**

	IEP (pH)
unmod. ZrO <sub>2</sub>	6,9
TODS@ZrO <sub>2</sub>	6,7
MePA@ZrO <sub>2</sub>	5,4
S-NaSO <sub>3</sub> C <sub>6</sub> PA/MePA(1:10)@ZrO <sub>2</sub>	5,5
S- NaSO <sub>3</sub> C <sub>6</sub> PA /MePA(1:1)@ZrO <sub>2</sub>	n. b.
S- NaSO <sub>3</sub> C <sub>6</sub> PA /MePA(10:1)@ZrO <sub>2</sub>	n. b.
NaSO <sub>3</sub> C <sub>6</sub> PA @ZrO <sub>2</sub>	n. b.

### 3.3.4.2 Comodifizierung mit kationischem Kupplungsreagenz und Methylphosphonsäure

Eine statistische Comodifizierung von ZrO<sub>2</sub>-Partikeln mit kationischem Kupplungsreagenz A<sup>+</sup>C<sub>6</sub>PA und ungeladener Methylphosphonsäure wurde mit unterschiedlichen molaren Verhältnissen der Kupplungsreagenzien durchgeführt (A<sup>+</sup>C<sub>6</sub>PA:MePA = 10:1, 1:1 sowie 1:10). Eine schematische Darstellung dieser Comodifizierung ist in Abbildung 63 dargestellt.



**Abbildung 63: Schematische Darstellung der statistischen Comodifizierung der ZrO<sub>2</sub>-Partikel mit A<sup>+</sup>C<sub>6</sub>PA und MePA.**

Die so erhaltenen in unterschiedlichen Verhältnissen mit MePA und A<sup>+</sup>C<sub>6</sub>PA modifizierten ZrO<sub>2</sub>-Partikel wurden zunächst durch TGA-Messungen charakterisiert. Die entsprechenden TGA-Kurven sind in Abbildung 64 gezeigt.

Der Erwartung entsprechend zeigen die isotrop mit A<sup>+</sup>C<sub>6</sub>PA modifizierten ZrO<sub>2</sub>-Partikel den größten Massenverlust von 10,0 % (25-800 °C). Eine Stufe zwischen 190 und 400 °C mit einem Massenverlust 5,5 % entspricht der Zersetzung der Ammoniumkomponente. Die weitere Zersetzung des Kupplungsreagenzes erfolgt zwischen 400 und 610 °C mit 3,6 % Verlust. Die Verbrennung der verbleibenden Organik bei Zuschalten von Sauerstoff zwischen 700 und 800 °C bewirkt einen Massenverlust von 0,9 %. Je größer der Anteil der niedermolekularen Methylphosphonsäure wird, desto geringer wird der Massenverlust in der TG-Analyse (Tabelle 9). Für isotrop mit MePA modifizierte Partikel liegt der Massenverlust bei

3,0 % (25-800 °C) und die Zersetzung der an die Oberfläche gebundenen Organik ist bei etwa 500 °C abgeschlossen, während Partikel mit höheren Anteilen an A<sup>+</sup>C<sub>6</sub>PA bei Temperaturen über 500 °C noch größere Massenverluste verzeichnen. Diese sind wiederum proportional zum Anteil des längerkettigen, geladenen Kupplungsreagenzes.

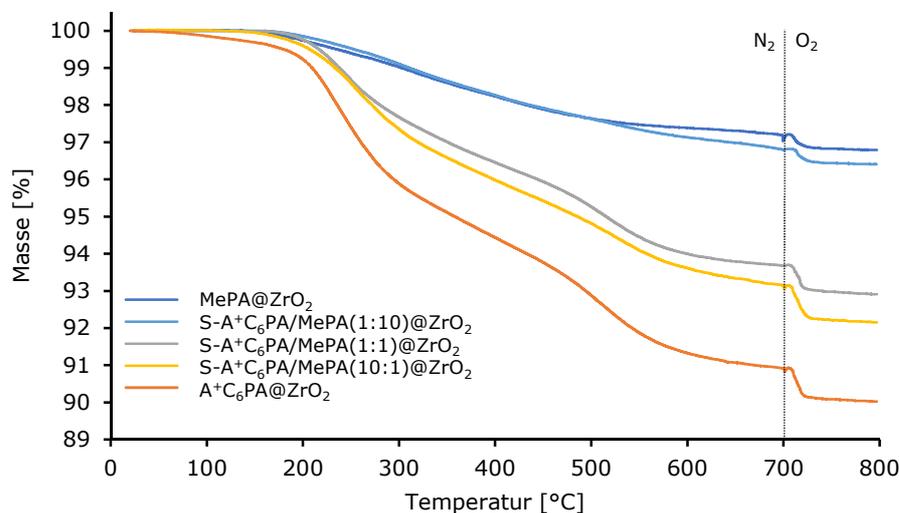


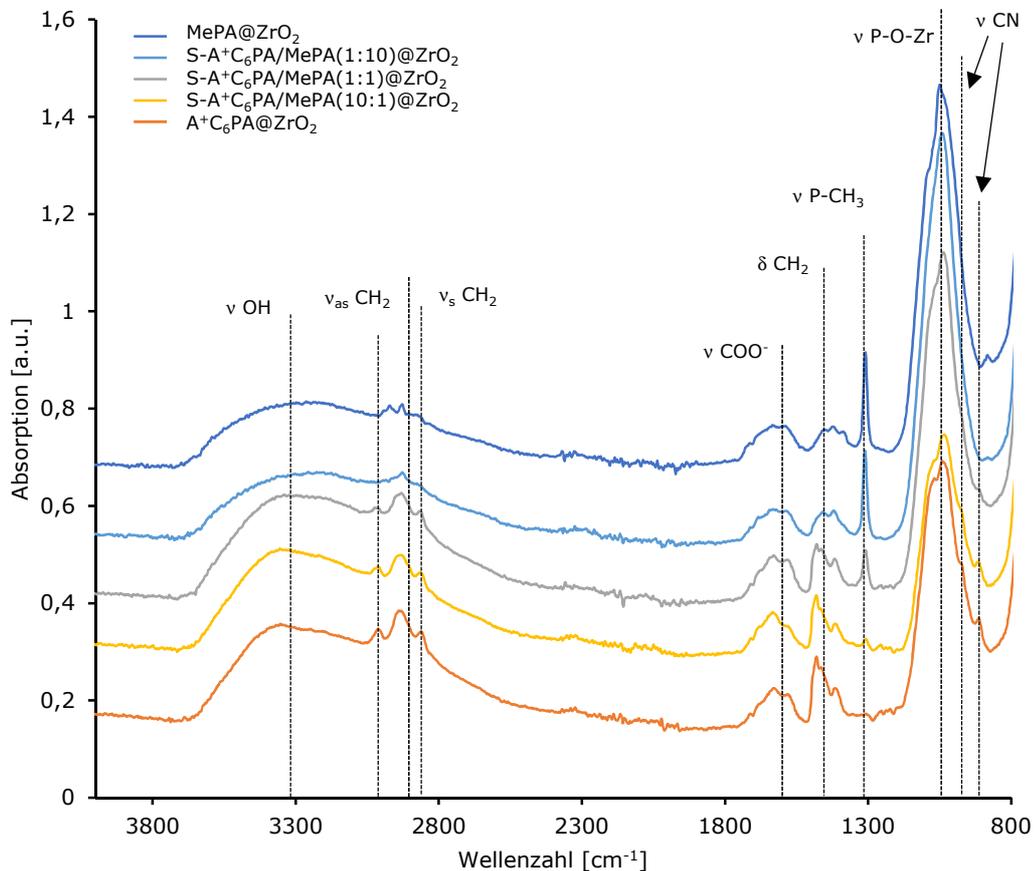
Abbildung 64: TGA-Kurven der statistisch mit MePA und A<sup>+</sup>C<sub>6</sub>PA modifizierten ZrO<sub>2</sub>-Partikel nach vorgeschaltetem Vakuumschritt von 30 min bei 100 °C. Die Messung erfolgte von 25-700 °C unter Stickstoff- und von 700-800 °C unter Stickstoff-/Sauerstoffatmosphäre.

Die durch CHN-Analysen bestimmten Zusammensetzungen der Partikel stimmen gut mit den aus den TG-Analysen erhaltenen Massenverlusten überein (Tabelle 9). Es wurden nach den Gleichungen (6) und (7) Belegungsdichten der Partikel berechnet. Dabei wurde angenommen, dass beide Kupplungsreagenzien in den eingesetzten Verhältnissen an die Oberfläche adsorbieren. Die Belegungsdichten zeigen ebenso wie bei den mit MePA/NaSO<sub>3</sub>C<sub>6</sub>PA-modifizierten Partikeln den Trend, dass bei zunehmenden Anteil an MePA die Belegungsdichte zunächst absinkt (von 2,3 Molekülen/nm<sup>2</sup> für isotrope A<sup>+</sup>C<sub>6</sub>PA@ZrO<sub>2</sub>-Partikel auf 1,8 Moleküle/nm<sup>2</sup> in A<sup>+</sup>C<sub>6</sub>PA/MePA(10:1)@ZrO<sub>2</sub>-Partikeln) und danach deutlich ansteigt. Da Werte von 5,4 Molekülen/nm<sup>2</sup> (für A<sup>+</sup>C<sub>6</sub>PA/MePA=1/10) bzw. 10,9 Molekülen/nm<sup>2</sup> (für isotrope MePA@ZrO<sub>2</sub>-Partikel) deutlich über dem Wert einer Monolage an Kupplungsreagenz liegen, lässt sich vermuten, dass Überreste des Stabilisators TODS an der Oberfläche adsorbiert sind, durch deren zusätzliche Masse die Belegungsdichte sich fälschlicherweise erhöht (siehe Abschnitt 3.3.3.1). Analog zu den Partikeln in Abschnitt 3.3.4.1 kann hier die exzessive Ausbildung einer Festkörperschicht aus Zirkoniumphosphonat weitestgehend ausgeschlossen werden.

**Tabelle 9: Massenverlust, Belegungsdichten und Elementaranalysen der statistisch mit MePA und A<sup>+</sup>C<sub>6</sub>PA modifizierten ZrO<sub>2</sub>-Partikel.**

Modifizierung	$\Delta m$ (25-800°C) [%]	Belegungsdichte $\sigma$ [Moleküle/nm <sup>2</sup> ] (aus TGA)	Elementaranalyse		
			C [%]	H [%]	N [%]
MePA@ZrO <sub>2</sub>	3,0	10,9	1,3	0,7	-
S-A <sup>+</sup> C <sub>6</sub> PA/MePA(1:10)@ZrO <sub>2</sub>	3,6	5,4	1,8	1,0	-
S-A <sup>+</sup> C <sub>6</sub> PA/MePA(1:1)@ZrO <sub>2</sub>	7,1	3,4	3,4	1,1	0,4
S-A <sup>+</sup> C <sub>6</sub> PA/MePA(10:1)@ZrO <sub>2</sub>	7,9	1,8	3,7	1,2	0,4
A <sup>+</sup> C <sub>6</sub> PA@ZrO <sub>2</sub>	10,0	2,3	4,2	1,3	0,5

Abbildung 65 zeigt die FTIR-Spektren der in unterschiedlichen Verhältnissen mit MePA und A<sup>+</sup>C<sub>6</sub>PA modifizierten Partikel. Die Spektren sind normiert auf einen Peak des Zr-O-Zr-Gerüsts bei 740 cm<sup>-1</sup>.

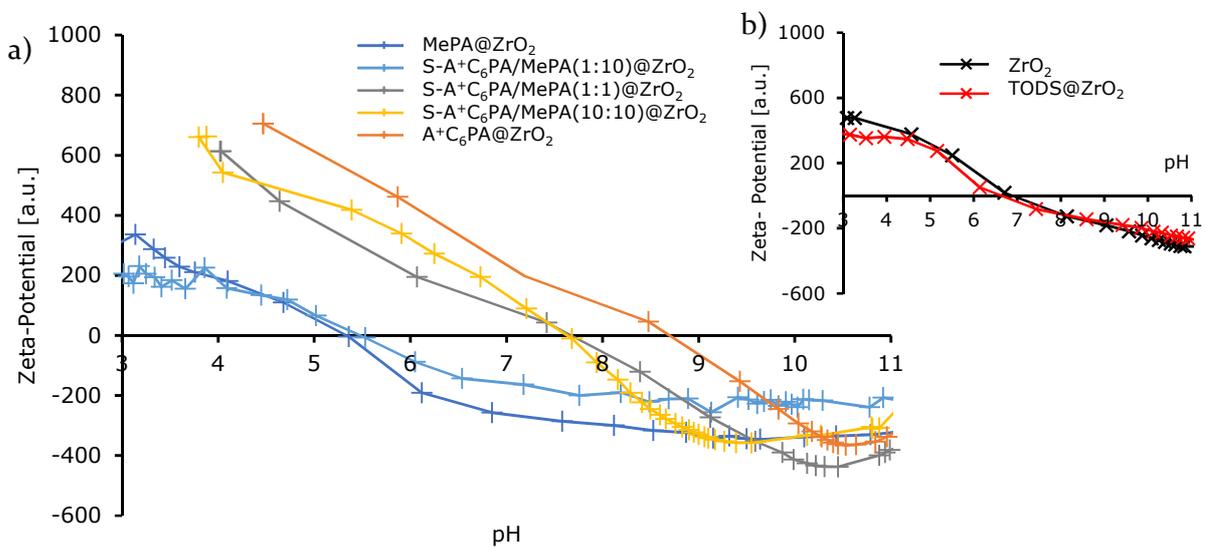


**Abbildung 65: FTIR-Spektren der statistisch mit MePA und A<sup>+</sup>C<sub>6</sub>PA modifizierten ZrO<sub>2</sub>-Partikel (Spektren sind normiert auf einen Peak des Zr-O-Zr-Gerüsts bei 740 cm<sup>-1</sup>).**

Die erfolgreiche Anbindung der beiden Phosphonsäuren an die ZrO<sub>2</sub>-Oberfläche ist sichtbar an der breiten P-O-Zr-Bande bei 1035 cm<sup>-1</sup>. Die Comodifizierung zeigt sich in den FTIR-Spektren anhand der P-CH<sub>3</sub>-Bande der Methylphosphonsäure bei 1312 cm<sup>-1</sup>. Die Intensität dieser Bande steigt sichtbar mit höherem Anteil an eingesetzter Methylphosphonsäure. Des Weiteren steigen

auch die Intensitäten der asymmetrischen und symmetrischen  $\text{CH}_2$ -Schwingungen bei  $2925$  und  $2850\text{ cm}^{-1}$ , der  $\text{CH}_2$ -Deformationsschwingung bei  $1470\text{ cm}^{-1}$  und ebenso der nur schwach erkennbaren C-N-Streckschwingungen bei  $970$  und  $910\text{ cm}^{-1}$  an, wenn höhere Anteile des langkettigeren Kupplungsreagenzes  $\text{A}^+\text{C}_6\text{PA}$  eingesetzt werden. Analog zu den  $\text{NaSO}_3\text{C}_6\text{PA}/\text{MePA}$ -modifizierten Partikel lässt sich ein Anstieg der typischen Bande der koordinierten Carboxylgruppe des TODS ( $1581\text{ cm}^{-1}$ ) bei steigendem Anteil an MePA erkennen. Durch Reste des Stabilisators an der Oberfläche kann die hohe berechnete Belegungsdichte erklärt werden.

Abbildung 66 zeigt die durch pH-abhängige Messungen erhaltenen Kurven für das Zeta-Potential der statistisch mit MePA und  $\text{A}^+\text{C}_6\text{PA}$  modifizierten Partikel.



**Abbildung 66: pH-abhängige Zeta-Potentialmessungen: a) statistisch mit MePA und  $\text{A}^+\text{C}_6\text{PA}$  modifizierten  $\text{ZrO}_2$ -Partikel, b) unmodifizierte und TODS-stabilisierte Partikel (gleiche Skalierung).**

Die Zeta-Potentialkurve der isotrop mit  $\text{A}^+\text{C}_6\text{PA}$  modifizierten  $\text{ZrO}_2$ -Partikel beginnt bei hohen positiven Werten und sinkt mit steigendem pH-Wert bis hin zu negativen Werten ab. Grund hierfür ist nach Synytska eine Sättigung der Suspension mit negativ geladenen Gegenionen ( $\text{OH}^-$ ) während der Titration.<sup>[346]</sup> Der isoelektrische Punkt dieser Partikel liegt bei einem recht hohen Wert von 8,7 (siehe Tabelle 10). Diese beiden Beobachtungen sind typisch für Partikel mit positiver Oberflächenladung.<sup>[370-371]</sup> Mit steigendem Anteil der Funktionalisierung mit dem ungeladenen Kupplungsreagenz MePA in den cofunktionalisierten Partikeln beginnt die Zeta-Potentialkurve bei immer geringer positiven Werten. Darüber hinaus ist ein Abfall des isoelektrischen Punktes zu niedrigeren pH-Werten zu erkennen. Dieser geht über 7,7 für im Verhältnis 1:1 modifizierte Partikel bis hin zu einem IEP von 5,4 für die isotrop mit MePA funktionalisierten Partikel. Unmodifizierte bzw. mit TODS stabilisierte  $\text{ZrO}_2$ -Partikel zeigen im Vergleich zu den isotropen und statistischen MePA/ $\text{A}^+\text{C}_6\text{PA}$ @ $\text{ZrO}_2$ -Partikeln ein mittleres,

positives Zeta-Potential im sauren Bereich und einen vergleichbaren Abfall des Zeta-Potentials im alkalischen Bereich. Der isoelektrische Punkt für die Ausgangspartikel liegt mit 6,9 bzw. 6,7 im Mittelfeld der gezeigten modifizierten Partikel.

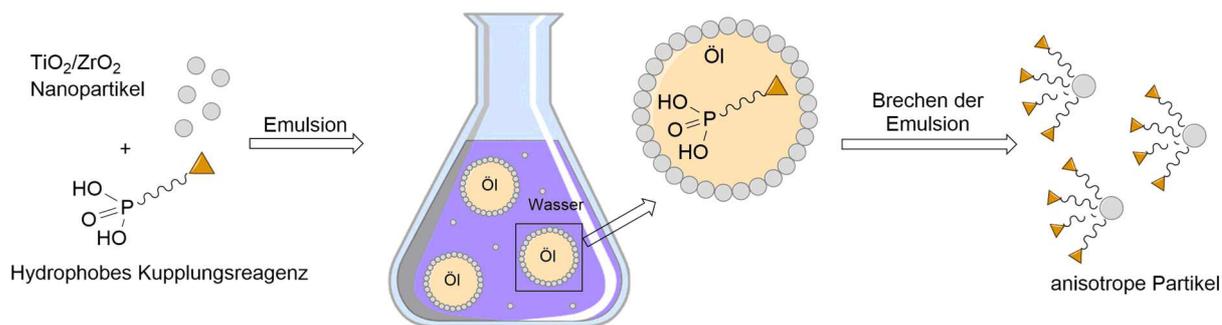
**Tabelle 10: Durch Zeta-Potentialmessungen ermittelte isoelektrische Punkte der statistisch mit MePA und A<sup>+</sup>C<sub>6</sub>PA modifizierten ZrO<sub>2</sub>-Partikel.**

	IEP (pH)
unmod. ZrO <sub>2</sub>	6,9
TODS@ZrO <sub>2</sub>	6,7
MePA@ZrO <sub>2</sub>	5,4
S-A <sup>+</sup> C <sub>6</sub> PA/MePA(1:10)@ZrO <sub>2</sub>	5,5
S-A <sup>+</sup> C <sub>6</sub> PA/MePA(1:1)@ZrO <sub>2</sub>	7,7
S-A <sup>+</sup> C <sub>6</sub> PA/MePA(10:1)@ZrO <sub>2</sub>	7,6
A <sup>+</sup> C <sub>6</sub> PA@ZrO <sub>2</sub>	8,7

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass je mehr Ammoniumphosphonsäure sich auf der Oberfläche befindet, desto positiver starten die Zeta-Potentialkurven und umso mehr verschiebt sich der IEP zu höheren pH-Werten. Eine Einstellung der Ladungsdichte auf den Partikeln durch Comodifizierung des kationischen Kupplungsreagenzes mit ungeladenen Phosphonsäurespezies ist demnach sehr gut möglich.

### 3.3.5 Anisotrope Modifizierung von ZrO<sub>2</sub>-Partikeln in Pickering-Emulsion

Die Synthese von anisotropen Systemen erfolgte durch Modifizierung von ZrO<sub>2</sub>-Partikeln in Pickering-Emulsion. Die Einstellung der 1-Gew.-%igen Suspension auf einen pH-Wert von drei geschah durch verdünnte NaOH bzw. HNO<sub>3</sub> oder HCl. Zur anisotropen Modifizierung mit hydrophilem Kupplungsreagenz wurden 10 mL Toluol zur Suspension gegeben und mit einem Dispergiergerät eine Emulsion hergestellt. Das wasserlösliche Kupplungsreagenz A<sup>+</sup>C<sub>6</sub>PA wurde hinzugegeben und die Emulsion für weitere 20 min aufrechterhalten. Die Partikel wurden sofort durch Zentrifugation isoliert, um eine Reaktion des Kupplungsreagenzes mit der bisher unmodifizierten Seite möglichst zu vermeiden. Zur anisotropen Modifizierung mit hydrophoben Kupplungsreagenzien (Abbildung 67) wurde das entsprechende Reagenz (DPA, BrC<sub>6</sub>PA, BrPA bzw. HSC<sub>6</sub>PA) in 10 mL Toluol gelöst, zur Partikelsuspension hinzugegeben und mit dem Dispergiergerät eine Emulsion hergestellt. Die Charakterisierung der Partikel erfolgte nach dem Abzentrifugieren, Waschen und Trocknen durch FTIR-Spektroskopie und TG-Analyse.



**Abbildung 67:** Schematische Darstellung der Herstellung anisotroper Partikel in Pickering-Emulsion am Beispiel hydrophober Kupplungsreagenzien.

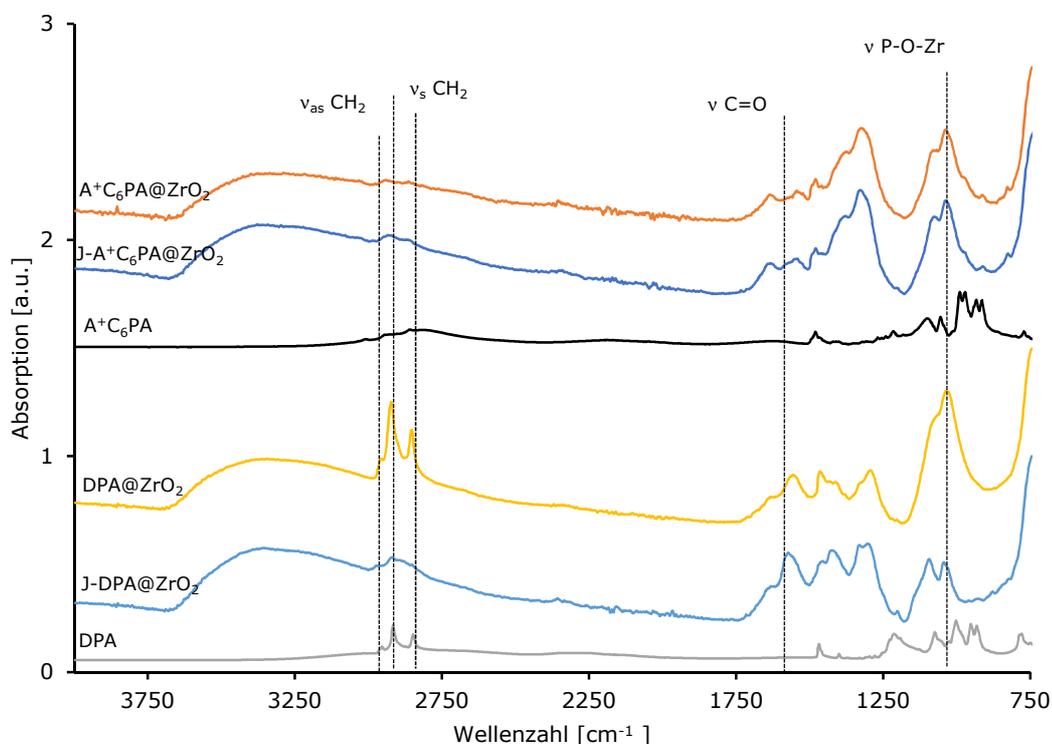
### 3.3.5.1 Anisotrope Modifizierung mit ionischen Funktionalitäten

ZrO<sub>2</sub>-Partikel wurden in Pickering-Emulsion anisotrop mit dem hydrophilen Kupplungsreagenz A<sup>+</sup>C<sub>6</sub>PA oder den hydrophoben Kupplungsreagenzien DPA und HSC<sub>6</sub>PA modifiziert. Da die vorliegenden Partikel mit dem Stabilisator TODS modifiziert sind, verbleibt dieser bei einer anisotropen Funktionalisierung der Partikel auf der gegenüberliegenden Hemisphäre. Daher fällt es bei den ZrO<sub>2</sub>-Partikeln schwer, eine Abschätzung der Janus-Balance, z. B. durch Berechnung der Belegungsdichten, zu treffen. Hinweise auf den anisotropen Charakter lassen sich aber in den IR-Spektren (Abbildung 68) und den CHN-Analysen (Tabelle 11) finden. Die FTIR-Spektren in Abbildung 68 zeigen die mit A<sup>+</sup>C<sub>6</sub>PA und DPA jeweils isotrop sowie anisotrop modifizierten Partikel im Vergleich. Die Spektren sind normiert auf einen Peak des Zr-O-Zr-Gerüsts bei 740 cm<sup>-1</sup>, weshalb hier auch quantitative Aussagen getroffen werden können.

Für die mit hydrophobem Kupplungsreagenz DPA modifizierten Partikel zeigen sich deutliche Unterschiede in den Spektren von anisotrop und isotrop modifizierten Partikeln. Die Intensität der P-O-Zr-Schwingung bei 1030 cm<sup>-1</sup> ist bei den isotrop modifizierten Partikeln deutlich höher als bei den Partikeln, die anisotrop mit DPA modifiziert wurden. Ebenso sind die Banden der symmetrischen und asymmetrischen CH<sub>2</sub>-Schwingungen (2846, 2914 sowie 2950 cm<sup>-1</sup>) bei den isotrop modifizierten Partikeln deutlich stärker ausgeprägt. Auch im Bereich der C=O-Schwingung des koordinierten Modifikators TODS zeigt sich, dass die Intensität bei anisotrop mit DPA modifizierten Partikeln höher ist, als bei isotrop mit diesem Kupplungsreagenz funktionalisierten Partikeln.

Diese Beobachtungen liefern erste Hinweise darauf, dass die Oberfläche der isotrop modifizierten Partikel mit erheblich mehr phosphororganischem Kupplungsreagenz funktionalisiert wird und die anisotrop modifizierten Partikeln sowohl DPA als auch TODS auf der Oberfläche tragen. Bei anisotroper Modifizierung mit DPA an einer Wasser-Toluol-Phasengrenzfläche befindet sich das Kupplungsreagenz in der organischen Phase und der

unpolare Rest der Phosphonsäure zeigt nach Anbindung an die Partikeloberfläche bevorzugt in die organische Phase. Der stark hydrophile Modifikator TODS hingegen zeigt bevorzugt in die wässrige Phase, wodurch es zu amphiphilen Wechselwirkungen kommt und eine Drehung der Partikel an der Grenzfläche gehindert ist.<sup>[175]</sup>



**Abbildung 68:** FTIR-Spektren der isotrop sowie anisotrop mit DPA bzw. A+C<sub>6</sub>PA modifizierten ZrO<sub>2</sub>-Partikel (Spektren sind normiert auf einen Peak des Zr-O-Zr-Gerüsts bei 740 cm<sup>-1</sup>).

Für die mit hydrophilem Kupplungsreagenz A+C<sub>6</sub>PA modifizierten Partikel sind die aufgenommen FTIR-Spektren nahezu identisch. Allenfalls in der Region der C=O-Schwingung des TODS um 1580 cm<sup>-1</sup> kann eine geringfügig höhere Intensität bei den anisotrop modifizierten J-A+C<sub>6</sub>PA@ZrO<sub>2</sub>-Partikeln beobachtet werden. Auch die Massenverluste in der TG-Analyse unterscheiden sich hier lediglich um 0,3 %. Die Werte der CHN-Analyse stimmen gut mit den TGA-Daten überein, zeigen allerdings keinen signifikanten Unterschied zwischen anisotrop und isotrop modifizierten Partikeln. Lediglich der etwas höhere Stickstoffgehalt der isotropen A+C<sub>6</sub>PA@ZrO<sub>2</sub>-Partikel könnte für eine höhere Belegung der Partikel mit diesem Kupplungsreagenz sprechen. Wahrscheinlicher ist jedoch, dass es hier nicht oder nur teilweise zu der gewünschten anisotropen Modifizierung gekommen ist. Die TODS-modifizierten ZrO<sub>2</sub>-Partikel sind hydrophil, das Kupplungsreagenz befindet sich hier in der wässrigen Phase der Emulsion. Bei Modifizierung kommt es zum Austausch des Modifikators gegen die Ammoniumphosphonsäure, die aufgrund ihrer Polarität ebenfalls hydrophil ist. Im Gegensatz zur Modifizierung mit hydrophoben Kupplungsreagenzien wird eine Drehung der Partikel an

der Phasengrenzfläche nicht verhindert. Durch Rotation der Partikel an der Grenzfläche ist es daher möglich, dass weitere Teile der Partikeloberfläche ebenfalls mit A<sup>+</sup>C<sub>6</sub>PA modifiziert werden und sich somit eine eher isotrope Funktionalisierung der Oberfläche ergibt. Eine anisotrope Modifizierung ist demnach nur möglich, wenn die Polaritäten der Kupplungsreagenzien so gewählt werden, dass eine Drehung der Partikel an der Grenzfläche weitgehend vermieden werden kann.

**Tabelle 11: Massenverluste, Oberflächenbelegungen und Elementaranalysen der isotrop sowie anisotrop mit DPA bzw. A<sup>+</sup>C<sub>6</sub>PA modifizierten ZrO<sub>2</sub>-Partikel.**

Modifizierung ZrO <sub>2</sub> -Partikel	$\Delta m$ (25-800°C) [%]	Belegungsdichte $\sigma$ [Moleküle/nm <sup>2</sup> ] (aus TGA)	Elementaranalyse		
			C [%]	H [%]	N [%]
DPA@ZrO <sub>2</sub> *	9,5	2,8	5,4	1,3	0,6
J-DPA@ZrO <sub>2</sub> *	8,3	(2,5)	2,7	0,8	0,5
A <sup>+</sup> C <sub>6</sub> PA@ZrO <sub>2</sub> *	9,9	2,3	3,6	1,2	1,2
J-A <sup>+</sup> C <sub>6</sub> PA@ZrO <sub>2</sub> *	9,5	(2,2)	3,4	1,3	1,0
HSC <sub>6</sub> PA@ZrO <sub>2</sub>	6,8	3,0	3,3	0,7	-
J-HSC <sub>6</sub> PA@ZrO <sub>2</sub>	6,1	(2,6)	3,0	0,7	-

\* mit HNO<sub>3</sub> angesäuert, daher der hohe N-Gehalt

### 3.3.5.2 Anisotrope Modifizierung mit ATRP-Initiator

Da auch Polymerisationen auf anisotrop mit Initiator modifizierten Partikeln durchgeführt werden sollten, erfolgte eine Modifizierung der ZrO<sub>2</sub>-Partikel in Pickering-Emulsion mit dem hydrophoben ATRP-Initiator 11-(2-Brompropanyloxy)-undecylphosphonsäure (BrPA) Nach Aufreinigung und Trocknen der Partikel wurden diese mittels thermogravimetrischer Analyse und FTIR-Spektroskopie (Abbildung 69) charakterisiert.

Analog zu den isotrop modifizierten BrPA@ZrO<sub>2</sub>-Partikeln sind bei den anisotrop modifizierten Partikeln die charakteristischen Banden der P=O- und P-OH-Schwingungen (1149 bzw. 933 cm<sup>-1</sup>) nach Anbindung der Phosphonsäure an die Partikeloberfläche nicht mehr vorhanden. Stattdessen tritt die breite Bande der P-O-Zr-Schwingung bei 1031 cm<sup>-1</sup> auf, die eine erfolgreiche kovalente Anbindung von BrPA an die Oberfläche nachweist. Des Weiteren sind die asymmetrischen und symmetrischen CH<sub>2</sub>-Streckschwingungen (2918 bzw. 2848 cm<sup>-1</sup>) sowie die CH<sub>2</sub>-Deformationsschwingung bei 1450 cm<sup>-1</sup> des Initiatormoleküls nach der Modifizierung auf den Partikeln zu finden. Als weitere wichtige Gruppe ist die Carbonylgruppe des Esters bei 1737 cm<sup>-1</sup> sichtbar. Damit ist die für die Initialisierung der Polymerisation benötigte Gruppe auch nach der Funktionalisierung noch vorhanden und intakt.

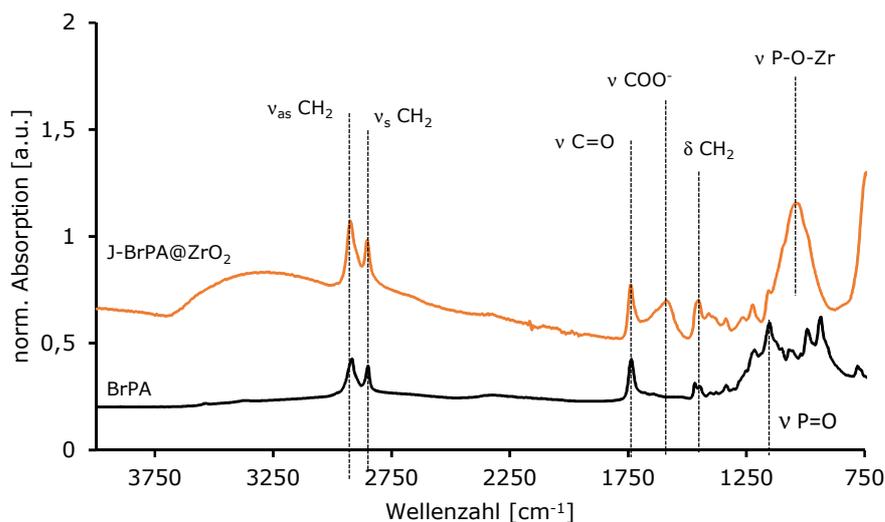


Abbildung 69: FTIR-Spektrum der anisotrop mit dem Initiator 11-(2-Brompropanyloxy)undecylphosphonsäure (BrPA) modifizierten  $\text{ZrO}_2$ -Partikel.

Zusätzlich zu den Peaks des Initiators finden sich bei anisotroper Modifizierung noch Signale des Stabilisators TODS. Dieser wird auf der Seite des Partikels, die bei der Synthese in Pickering-Emulsion in die wässrige Phase ragt, nicht durch BrPA ausgetauscht. Insbesondere ist hier die Schwingung der deprotonierten und koordinierten Carboxylatgruppe  $\text{COO}^-$  bei  $1581\text{ cm}^{-1}$  zu nennen. Die Bande der asymmetrischen C-O-Schwingung der  $\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$ -Gruppen des Moleküls werden von der breiten Bande der P-O-Zr-Schwingung überlagert.

Thermogravimetrische Untersuchungen verschiedener Ansätze der anisotrop mit Initiator modifizierten  $\text{BrPA@ZrO}_2$ -Partikel ergaben im Mittel einen Massenverlust von  $12,0\%$  (siehe Tabelle 12), der im Vergleich zu den isotrop modifizierten Partikeln ( $18,4\%$ ) deutlich geringer ist. Die molekulare Masse des Initiator Kupplungsreagenzes ist deutlich höher als die des Stabilisators TODS ( $387,25\text{ g/mol}$  für BrPA zu  $172,18\text{ g/mol}$  für TODS). Der geringere Massenverlust der in Pickering-Emulsion modifizierten Partikel deutet somit auf eine geringere Funktionalisierung mit dem Initiator hin und spricht für eine gelungene anisotrope Modifizierung.

Die Zersetzung der an der Partikeloberfläche vorhandenen Organik geschieht bei der thermogravimetrischen Untersuchung in zwei Stufen, eine zwischen  $250$  und  $400\text{ °C}$  und eine weitere zwischen  $400$  und  $650\text{ °C}$ . Durch das Zuschalten von Sauerstoff zwischen  $700$  und  $800\text{ °C}$  wird restlicher Kohlenstoff auf der Partikeloberfläche verbrannt, was eine weitere Stufe zur Folge hat. Der zweistufige Abbau des Kupplungsreagenzes ist deutlich ausgeprägter als bei den isotrop mit Initiator modifizierten Partikeln. Ursache hierfür ist, dass der Stabilisator TODS ebenfalls im Bereich der ersten Zersetzungsstufe des Initiators, der Abspaltung der Estergruppe,

zersetzt wird. Der thermische Abbau der Alkylkette des Initiators findet dann bei der höheren Zersetzungstemperatur statt.

Durch die verbleibende Menge an TODS ist es bei der anisotropen Modifizierung nicht möglich, einen genauen Anteil des Initiators am Massenverlust der Partikel zu bestimmen. Der Einfachheit halber wurde daher der ideale Fall einer Janus-Modifizierung angenommen, bei dem die Partikel mit 50 % BrPA und 50 % TODS bedeckt sind. Aus den Verhältnissen der Molmassen beider Moleküle ergibt sich, dass etwa 41 % des Gesamtmassenverlustes durch die Zersetzung von TODS verursacht wird. Nach Subtraktion dieses Anteils lässt sich aus dem restlichen Massenverlust mit Hilfe von Gleichung (1) die molare Menge an Initiator BrPA an der Partikeloberfläche pro Gramm Partikel berechnen. Es ergibt sich im Mittel eine Initiator-dichte von 0,21 mmol/g. Die hier berechneten Werte für die Initiator-dichte sind jedoch unter Vorbehalt zu sehen, da eine genaue Bestimmung der Modifizierungsverhältnisse auf der Partikeloberfläche nicht möglich ist.

**Tabelle 12: Massenverluste und berechnete Initiator-dichten der aus verschiedenen Ansätzen erhaltenen anisotrop modifizierten BrPA@ZrO<sub>2</sub>-Partikel.**

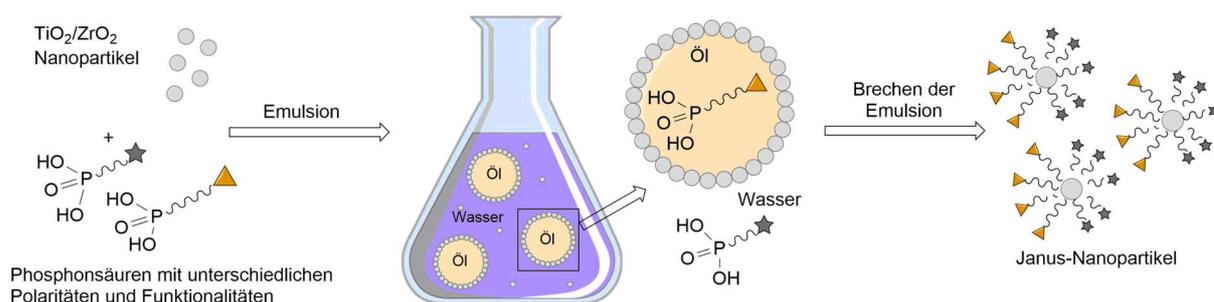
Partikel	Bemerkung	Massenverlust $\Delta m$ (25-800) [%]	Initiator-dichte $\sigma$ [mmol/g]
BrPA@ZrO <sub>2</sub> , isotrop	pH = 3 (Einstellung mit HNO <sub>3</sub> )	11,5	0,19
	pH = 3 (Einstellung mit HNO <sub>3</sub> )	12,5	0,21
	pH = 3 (Einstellung mit HNO <sub>3</sub> )	12,8	0,22
	pH = 3 (Einstellung mit HCl)	11,8	0,20
	pH = 3 (Einstellung mit HCl)	11,3	0,23
Mittelwert		12,0	0,21

### 3.3.6 Janus-Modifizierung von ZrO<sub>2</sub>-Partikeln in Pickering-Emulsion

Zur Herstellung von Janus-Partikeln wurden erneut ZrO<sub>2</sub>-Partikel in Pickering-Emulsion modifiziert. Bei Verwendung zweier flüssiger Phasen ordnen sich die Partikel an deren Grenzfläche an. Dies wird genutzt, um durch Verwendung eines hydrophilen Kupplungsreagenzes in der wässrigen Phase und eines hydrophoben Kupplungsreagenzes in der organischen Phase beide Seiten des Partikels gleichzeitig zu funktionalisieren. Es sind zwischendurch keine weiteren Isolierungs- und Aufarbeitungsschritte notwendig. Durch die Funktionalisierung der Hemisphären der Partikel mit Kupplungsreagenzien mit unterschiedlichen Funktionalitäten lassen sich Partikel herstellen, die z. B. nur auf einer Seite eine positive oder negative Ladung tragen und auf der gegenüberliegenden Seite mit ungeladenem Kupplungsreagenz funktionalisiert sind.

Solche Partikel können interessante Bausteine für übergeordnete Strukturen darstellen. Granick *et al.* zeigten durch Fluoreszenzmikroskopie, dass Partikel dieser Art aufgrund ihrer Modifizierung zu Selbstanordnung neigen.<sup>[372]</sup> Ebenfalls ist eine elektrophoretische Rotation der Partikel bei Anlegen eines elektrischen Feldes möglich, wie Takei *et al.* in einer Studie anhand von modifizierten Latexpartikeln nachwiesen.<sup>[373]</sup>

Darüber hinaus lassen sich auf die Modifizierung in Pickering-Emulsion dipolare Partikel herstellen, die auf den gegenüberliegenden Seiten entgegengesetzte Ladungen tragen. Hong *et al.* untersuchten dipolare Janus-Partikel im Mikrometerbereich mit fluoreszenzmikroskopischen Methoden und Monte-Carlo-Simulationen. Sie postulierten, dass unter der Annahme, dass beide Seiten mit der gleichen Dichte funktionalisiert sind und die Janus-Balance bei einem Verhältnis von 1:1 liegt, solche Partikel keine resultierende Nettoladung tragen. Allerdings würden sich diese Partikel nicht wie ideale Dipole verhalten, da ihre Größe die Reichweite der einer elektrostatischen Abschirmlänge deutlich übertrifft. Die Reichweite von elektrostatischen Wechselwirkungen liegt deutlich unter der Partikelgröße. Dennoch wurde beobachtet, dass solche Janus-Partikel Cluster mit definierten Strukturen und anisotroper Ladungsverteilung formen.<sup>[297]</sup>



**Abbildung 70: Schematische Darstellung der Herstellung von Janus-Partikeln in Pickering-Emulsion.**

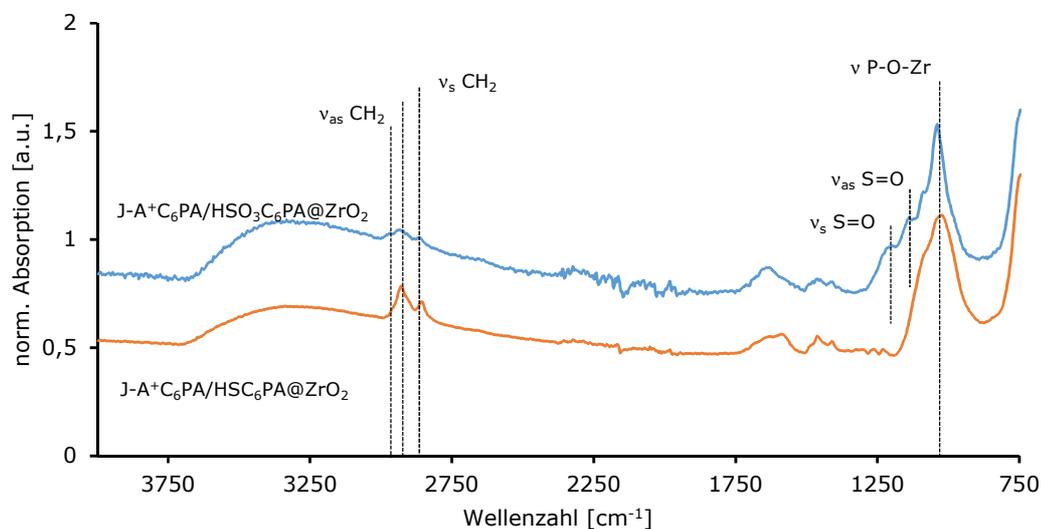
Zur Synthese von Janus-Partikeln in Pickering-Emulsion (Abbildung 70) wurde eine 1-Gew.-%ige Suspension der  $\text{ZrO}_2$ -Partikel mit verdünnter HCl auf einen pH-Wert von 3 eingestellt und mit einem Dispergiergerät gerührt. Das hydrophobe Kupplungsreagenz ( $\text{HSC}_6\text{PA}$ ) wurde in 10 mL Toluol gelöst und zur Suspension gegeben um eine Emulsion herzustellen. Das hydrophile Kupplungsreagenz ( $\text{A}^+\text{C}_6\text{PA}$ ) wurde in wenig Wasser gelöst und nach 10 Minuten langsam zu der Emulsion gegeben. Die Emulsion wurde für weitere 20 min mit dem Dispergiergerät gerührt und die Partikel für 30 min gealtert. Durch Behandlung mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  bei Umgebungstemperatur wurden die Thiolgruppen der modifizierten Partikel oxidiert und mit NaCl-Lösung der Ionentausch der Sulfonsäure vorgenommen.

Die erhaltenen Partikel tragen auf der einen Seite eine positiv geladene quartäre Ammoniumfunktionalität tragen und auf der anderen Seite eine negative Sulfonatgruppe. Nach dem Isolieren, Aufreinigen und Trocknen der Partikel erfolgte die Charakterisierung mittels FTIR- und Festkörper-NMR-Spektroskopie, TG-Analyse und Zeta-Potentialmessungen.

### 3.3.6.1 Janus-Modifizierung mit ionischen Funktionalitäten

ZrO<sub>2</sub>-Partikel wurden in Pickering-Emulsion als Janus-Partikel modifiziert. Dabei kam als hydrophiles Kupplungsreagenz A<sup>+</sup>C<sub>6</sub>PA in der wässrigen Phase zum Einsatz. Als hydrophobes Kupplungsreagenz diente HSC<sub>6</sub>PA, dessen Thiolgruppen durch Oxidation mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und anschließendem Ionentausch mit NaCl zum Sulfonat umgesetzt wurden.

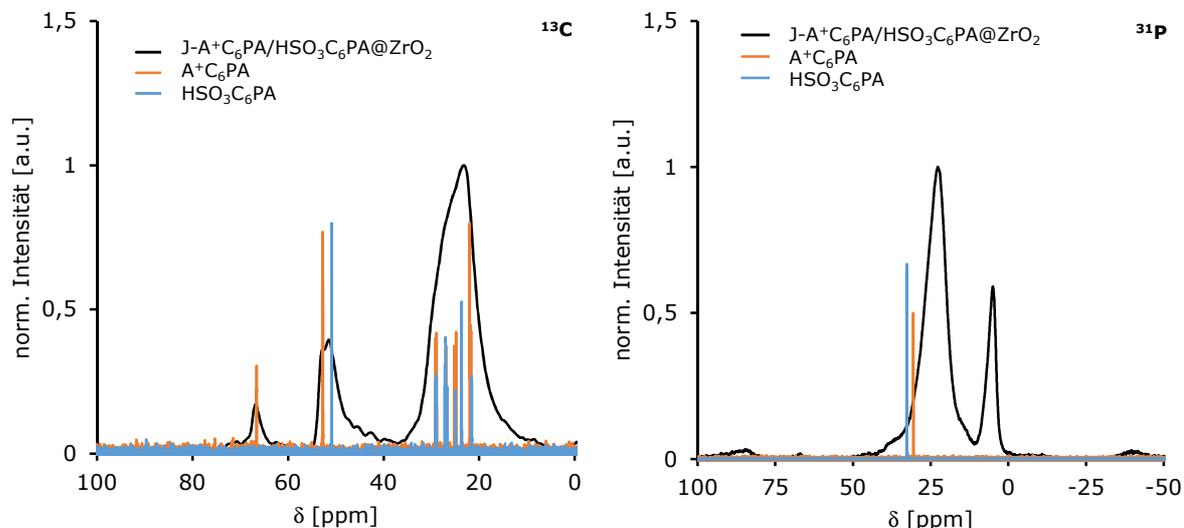
Die FTIR-Spektren (Abbildung 71) der so erhaltenen Janus-Partikel zeigen eine erfolgreiche Anbindung der Kupplungsreagenzien durch Auftreten der P-O-Zr-Bindung bei 1030 cm<sup>-1</sup>. Des Weiteren ist eine Intensitätssteigerung der symmetrischen und asymmetrischen CH-Schwingungen durch Anbindung der Kupplungsreagenzien an die Partikeloberfläche erkennbar. Die charakteristischen Banden der C-N-Schwingung des ammoniumtragenden Kupplungsreagenzes (bei 910 und 970 cm<sup>-1</sup>) sind aufgrund ihrer geringen Intensität und der Überlagerung mit der P-O-Zr-Schwingung nicht deutlich erkennbar.



**Abbildung 71:** FTIR-Spektren der ZrO<sub>2</sub>-Janus-Partikel, die mit HSC<sub>6</sub>PA und A<sup>+</sup>C<sub>6</sub>PA bzw. HSO<sub>3</sub>C<sub>6</sub>PA und A<sup>+</sup>C<sub>6</sub>PA modifiziert wurden (Spektren sind normiert auf einen Peak des Zr-O-Zr-Gerüsts bei 740 cm<sup>-1</sup>).

Analog zu den isotrop modifizierten Partikeln lassen sich auch die Thiolgruppen der J-A<sup>+</sup>C<sub>6</sub>PA/HSC<sub>6</sub>PA@ZrO<sub>2</sub>-Partikel zu Sulfonsäuregruppen oxidieren. Dies wird an den nach der Oxidation mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> neu auftretenden Banden der symmetrischen und asymmetrischen S=O-Schwingungen bei 1144 und 1093 cm<sup>-1</sup> sichtbar. Um eine gleichzeitige Anwesenheit beider

Kupplungsreagenzien zu bestimmen, sind weitere Charakterisierungen nötig. Als Methode bietet sich die Aufnahme eines CP/MAS-Festkörper-NMR-Spektrums an (Abbildung 72).



**Abbildung 72:**  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -CP/MAS-Festkörper-NMR-Spektren der mit  $\text{A}^+\text{C}_6\text{PA}$  und  $\text{HSO}_3\text{C}_6\text{PA}$  modifizierten  $\text{ZrO}_2$ -Janus-Partikel.

Das  $^{13}\text{C}$ -CP/MAS-Festkörper-NMR-Spektrum der  $\text{J-A}^+\text{C}_6\text{PA/HSO}_3\text{C}_6\text{PA@ZrO}_2$ -Partikel (links in Abbildung 72) zeigt die Partikel im Vergleich zu den jeweils als Flüssig-NMR-Spektren gemessenen Kupplungsreagenzien  $\text{A}^+\text{C}_6\text{PA}$  und  $\text{HSO}_3\text{C}_6\text{PA}$ . Hier ist sehr gut zu erkennen, dass beide Kupplungsreagenzien an der Partikeloberfläche zu finden sind. Der Peak bei 66,90 ppm lässt sich den stickstoffgebundenen Methylgruppen zuordnen ( $\text{N-CH}_3$ ). Der breite Peak zwischen 45 und 55 ppm ist aufgespalten mit zwei Maxima. Ein Maximum liegt bei 53,69 ppm und kann der stickstoffbenachbarten Methylengruppe zugeordnet werden. Das zweite Maximum liegt bei 50,91 ppm und kann der sulfonsäure- bzw. sulfonatbenachbarten Methylengruppe zugeordnet werden. Die restlichen Methylengruppen der Alkylketten lassen sich in einem sehr breiten Peak mit einem Maximum bei 22,72 ppm zusammenfassen.

Das Diagramm rechts in Abbildung 72 zeigt das  $^{31}\text{P}$ -CP/MAS-Festkörper-NMR-Spektrum der  $\text{J-A}^+\text{C}_6\text{PA/HSO}_3\text{C}_6\text{PA@ZrO}_2$ -Partikel und dazu zum Vergleich die im Flüssig-NMR gemessenen Phosphorsignale der entsprechenden Kupplungsreagenzien  $\text{A}^+\text{C}_6\text{PA}$  und  $\text{HSO}_3\text{C}_6\text{PA}$ . Es zeigt sich ein breiter Peak bei 22,79 ppm, in dem die an die Oberfläche gebundenen Phosphonsäuren vereint sind. In Bezug auf die jeweiligen freien Phosphonsäuren ist dieser Peak um 7,84 ppm für  $\text{A}^+\text{C}_6\text{PA}$  bzw. 10,01 ppm für  $\text{HSO}_3\text{C}_6\text{PA}$  ins Hochfeld verschoben. Wie bereits gezeigt, wird eine solche Hochfeldverschiebung nach Anbindung von Phosphonsäuren an Metalloxydoberflächen auch in der Literatur beschrieben.<sup>[107, 112]</sup> Ferner kann der Peak bei 5,06 ppm einer Festkörperschicht aus Zirkoniumphosphonat zugeordnet werden, was ebenfalls ein literaturbekanntes Phänomen darstellt.<sup>[71, 107, 143]</sup>

Auch in den CHN-Analysen der Partikel (Tabelle 13) lassen sich anhand der Werte für die Elemente Schwefel und Stickstoff die entsprechenden Kupplungsreagenzien  $A^+C_6PA$  und  $HSC_6PA$  bzw.  $HSO_3C_6PA$  auf der Oberfläche der Partikel nachweisen. Generell zeigt sich bei den hergestellten Janus-Partikeln ein etwas geringerer Massenverlust als bei den Partikeln, die jeweils isotrop mit den entsprechenden Kupplungsreagenzien modifiziert wurden. Dies kann durch die deutlich kürzeren Reaktionszeiten unter denen die Synthese durchgeführt wird bedingt sein (24 h bei isotroper Modifizierung im Vergleich zu einer Stunde bei anisotroper bzw. Janus-Modifizierung).

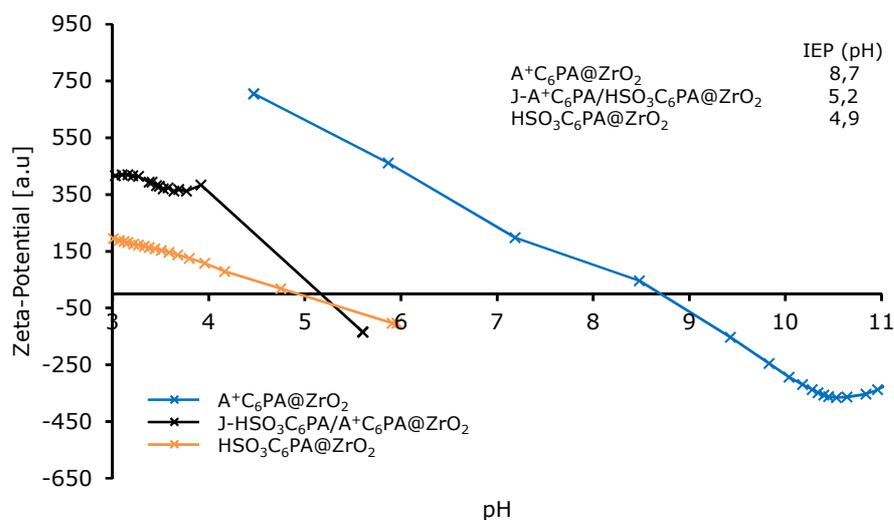
Aus den Elementaranalysen lassen sich nach Gleichung (8) und (7) die Oberflächenbelegungen getrennt für die schwefel- bzw. stickstoffhaltigen Kupplungsreagenzien berechnen (Tabelle 13). Die Belegungsdichte ist dabei bezogen auf die gesamte Oberfläche des Partikels und fällt mit 1,4 Molekülen/nm<sup>2</sup> für S bzw. 1,5-1,6 Molekülen/nm<sup>2</sup> für N relativ gering aus. Das spricht dafür, dass jeweils nur eine Hemisphäre mit dem entsprechenden Kupplungsreagenz bedeckt ist und somit die gewünschte Janus-Modifikation erhalten wird. Tendenziell ist die Belegung mit der Ammoniumkomponente geringfügig höher. Das Verhältnis der Belegungsdichten von schwefel- und ammoniumhaltigem Kupplungsreagenz beträgt 0,9. Unter der Annahme, dass beide Kupplungsreagenzien in gleichem Maß an die Oberfläche adsorbieren, entspräche die Janus-Balance hier fast dem idealen Wert von 0,5.<sup>[346, 374]</sup>

In dieser Arbeit wurde bereits gezeigt, dass Kupplungsreagenzien mit ionische Funktionalitäten aufgrund der repulsiven elektrostatischen Wechselwirkungen weniger dicht an die Oberfläche adsorbieren als Modifikatoren mit unpolare Endgruppen. Da die Partikel aber zunächst mit dem sehr hydrophilen Stabilisator TODS modifiziert sind, ist es wahrscheinlich, dass sie tiefer in die wässrige als in die organische Phase eintauchen. Somit kann eine größere Fläche mit dem hydrophilem Kupplungsreagenz  $A^+C_6PA$  modifiziert werden. Die Fläche, die von der organischen Phase aus modifiziert wird, ist geringer, kann aber aufgrund der fehlenden repulsiven Wechselwirkungen dichter mit dem hydrophoben Kupplungsreagenz  $HSC_6PA$  belegt werden. Der tatsächliche Wert für die Janus-Balance läge dann auch nicht bei 0,5 sondern darüber (bezogen auf die ammoniummodifizierte Hälfte der Partikel).

**Tabelle 13 Massenverluste und Elementaranalysen der der ZrO<sub>2</sub>-Janus-Partikel, die mit DPA und A<sup>+</sup>C<sub>6</sub>PA, HSC<sub>6</sub>PA und A<sup>+</sup>C<sub>6</sub>PA bzw. HSO<sub>3</sub>C<sub>6</sub>PA und A<sup>+</sup>C<sub>6</sub>PA modifiziert wurden.**

Modifizierung ZrO <sub>2</sub> -Partikel	$\Delta m$ (25-800°C) [%]	Elementaranalyse (CHN)				Oberflächenbelegung g (aus CHN) [Moleküle/nm <sup>2</sup> ]	
		C [%]	H [%]	N [%]	S [%]	N	S
J-A <sup>+</sup> C <sub>6</sub> PA/HSC <sub>6</sub> PA@ZrO <sub>2</sub>	8,2	3,5	0,8	0,3	0,9	1,5	1,4
J-A <sup>+</sup> C <sub>6</sub> PA/HSO <sub>3</sub> C <sub>6</sub> PA@ZrO <sub>2</sub>	7,2	3,4	0,7	0,4	0,8	1,6	1,4

Abbildung 73 zeigt die pH-abhängigen Zeta-Potentialkurve der J-A<sup>+</sup>C<sub>6</sub>PA/HSO<sub>3</sub>C<sub>6</sub>PA@ZrO<sub>2</sub>-Partikel im Vergleich zu den Kurven der entsprechenden isotrop mit A<sup>+</sup>C<sub>6</sub>PA bzw. HSO<sub>3</sub>C<sub>6</sub>PA funktionalisierten Partikeln. Der Verlauf der Kurve der Janus-Partikel beginnt bei niedrigen pH-Werten in einem Mittelbereich zwischen den stark positiven ammoniummodifizierten ZrO<sub>2</sub>-Partikeln und den eher im schwach positiven Bereich liegenden sulfonsäuremodifizierten Partikeln. Dies entspricht der Erwartung für eine Janus-Belegung mit diesen Kupplungsreagenzien. Der ermittelte isoelektrische Punkt der Janus-Partikel liegt etwas höher als der für rein isotrop mit HSO<sub>3</sub>C<sub>6</sub>PA modifizierte Partikel, was ebenfalls für eine zusätzliche positive Modifizierung der Partikel spricht.



**Abbildung 73: pH-abhängige Zeta-Potentialmessungen der mit A<sup>+</sup>C<sub>6</sub>PA und HSO<sub>3</sub>C<sub>6</sub>PA modifizierten ZrO<sub>2</sub>-Janus-Partikel.**

Die hier angewendeten Charakterisierungen der Janus-Partikel durch Thermogravimetrie, verschiedene Spektroskopiearten und elektrophoretische Messungen geben keine definitive Bestätigung zu der angestrebten Janus-Modifizierung der Partikel. Vielmehr ermöglichen diese Methoden einen Überblick über die Funktionalisierung der gesamten Partikeloberfläche. Dennoch wird gezeigt, dass eine Funktionalisierung sowohl mit dem Kupplungsreagenz in der wässrigen Phase als auch mit dem Kupplungsreagenz in der organischen Phase stattgefunden

hat. Da die Partikel sich an der Phasengrenze anordnen und somit Kontakt zu beiden in den jeweiligen Phasen gelösten Kupplungsreagenzien haben, liefert ein Nachweis der Modifizierung mit beiden Phosphonsäuren einen deutlichen Anhaltspunkt für die Möglichkeit der Synthese von Janus-Partikeln in Pickering-Emulsion.

Untersuchungen von Zahn und Kickelbick an  $\text{TiO}_2$ -Partikeln, die in Pickering-Emulsion anisotrop mit hydrophobem Kupplungsreagenz bzw. amphiphil mit hydrophobem und hydrophilem Kupplungsreagenz modifiziert wurden, kommen ebenfalls zu dieser Schlussfolgerung. Als zusätzlicher indirekter Hinweis für die Ausbildung von Janus-Strukturen führen sie den drastische Anstieg der Stabilität der mit den anisotrop modifizierten Partikeln gebildeten Pickering-Emulsionen an.<sup>[74, 291]</sup>

### 3.3.7 Isotrope Modifizierung von $\text{SiO}_2$ -Partikeln

#### 3.3.7.1 Modifizierung mit ATRP-Initiator

Die Modifizierung von Silicananopartikeln mit einem Durchmesser von 20 nm mit dem ATRP-Initiator 10-Dimethylethoxysilyl-undec-1-yl-2-brompropanoat erfolgte isotrop. Dazu wurde eine etwa 7%ige Partikelsuspension in IBMK auf 115 °C erhitzt und mit 0,325 mol/L Kupplungsreagenz versetzt. Die Reaktionsdauer betrug 24 h auf 115 °C. Das aprotische IBMK wird hier als Lösungsmittel zur Modifizierung bevorzugt, da es eine relativ hohe dielektrische Konstante von 13,11 (bei 20 °C) aufweist.<sup>[375]</sup> Dadurch liegen die Silanolgruppen an der Partikeloberfläche ionisiert vor und stabilisieren die Partikel in der Suspension.<sup>[376]</sup> Die Partikel wurden nach der Aufreinigung durch Zentrifugation und Trocknen im Vakuumtrockenschrank durch IR-Spektroskopie und thermogravimetrische Analyse charakterisiert.

Bei dem hier gewählten ATRP-Initiator als Kupplungsreagenz handelt es sich um eine Monoethoxyverbindung, die nur eine reaktive Abgangsgruppe besitzt. Bei einer möglichen Nebenreaktion, einer Homokondensation des Ethoxysilans, kann sich nur das Dimer der Verbindung ausbilden. Kupplungsreagenzien, die mehrere Ethoxygruppen besitzen können verzweigte Netzwerke ausbilden, die sich im Gegensatz zum löslichen Dimer nicht mehr durch Zentrifugation abtrennen lassen und somit alle folgenden Analysen beeinflussen.<sup>[126-127]</sup>

Abbildung 74 zeigt die aufgenommenen FTIR-Spektren der mit ATRP-Initiator modifizierten im Vergleich zu den unfunktionalisierten  $\text{SiO}_2$ -Partikeln.

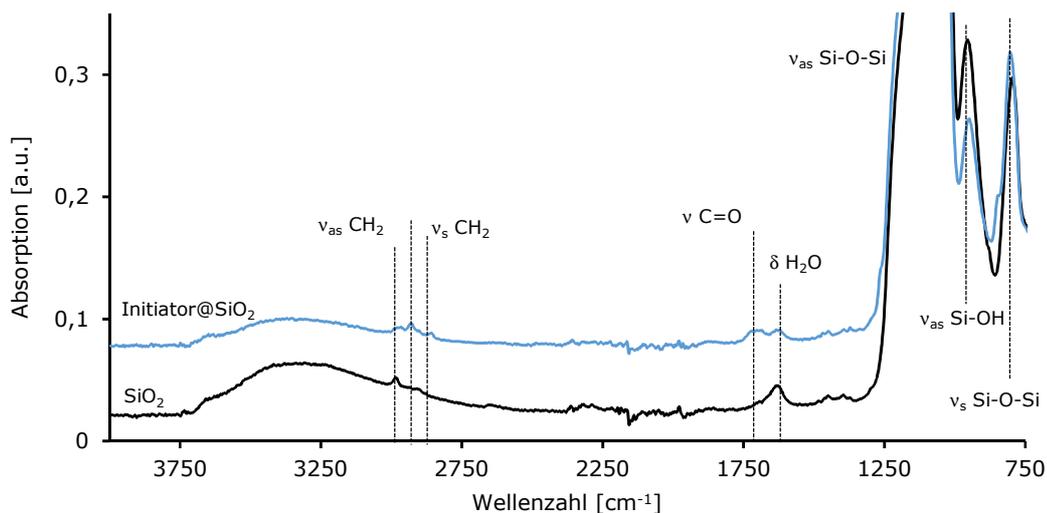


Abbildung 74: FTIR-Spektren der unfunktionalisierten sowie der mit ATRP-Initiator modifizierten  $\text{SiO}_2$ -Partikel.

Die unfunktionalisierten  $\text{SiO}_2$ -Partikel zeigen einen breiten, intensiven Peak um  $1065\text{ cm}^{-1}$  der asymmetrischen Si-O-Si-Gerüstschwingung sowie eine schwächere Absorption der symmetrischen Si-O-Si-Schwingung im Bereich um  $795\text{ cm}^{-1}$ . Des Weiteren ist die asymmetrische Si-OH-Schwingung an einem Peak bei  $956\text{ cm}^{-1}$  erkennbar. Adsorbiertes, molekulares Wasser wird durch die Deformationsschwingung bei  $1629\text{ cm}^{-1}$  detektiert, während ein breiter Peak im Bereich  $3300\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$  sowohl über Wasserstoffbrückenbindungen gebundenes Wasser als auch Oberflächenhydroxygruppen zugeordnet werden kann. Symmetrische und asymmetrische CH-Streckschwingungen ( $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ ) sowie CH-Deformationsschwingungen ( $1350\text{--}1450\text{ cm}^{-1}$ ) bei den unfunktionalisierten Partikeln zeigen die Anwesenheit von Ethoxygruppen an, die von der Synthese der Partikel an der Oberfläche zurückbleiben. Nach Modifizierung der Partikel mit dem ATRP-Initiator zeigt sich eine Verringerung der Intensität der Oberflächenhydroxygruppen sowie eine Anstieg der symmetrischen und asymmetrischen CH-Streckschwingungen und der CH-Deformationsschwingungen. Zusätzlich wird bei  $1720\text{ cm}^{-1}$  ein breites Signal der C=O-Schwingung gefunden, welches dem  $\alpha$ -Halogenester zugeordnet werden kann.

Die durch thermogravimetrische Analyse erhaltene Zersetzungskurve zeigt einen zweistufigen Verlauf. Die erste Stufe mit einem Massenverlust von  $1,0\%$  zwischen  $25$  und  $200\text{ }^\circ\text{C}$  wird von adsorbiertem Lösungsmittel sowie von Kondensationsprodukten der auf der Oberfläche verbliebenden Ethoxygruppen aus der Partikelsynthese hervorgerufen. Die zweite Stufe von  $13,1\%$  ist der Zersetzung des Kupplungsreagenzes geschuldet. Dadurch ergibt sich in einer Berechnung analog zu Gleichung (6) eine molekulare Menge an Kupplungsreagenz pro Gramm Partikel von  $0,44\text{ mmol/g}$ . Die Oberflächenbelegung mit dem Initiator liegt im Vergleich ein

wenig höher als die von Patten *et al.* erreichte Belegungsdichte von SiO<sub>2</sub>-Partiken (75 nm) mit den kurzkettigeren Initiatoren 3-(2-Brompropionylpropyl)dimethylethoxysilan (0,17 mmol/g) bzw. 3-(2-Bromisobutyrylpropyl)-dimethylethoxysilan (0,25 mmol/g).<sup>[369]</sup>

### 3.4 Polymerisationen

Um eine Modifizierung der Partikel mit ionischen Funktionalitäten mit höherer Ladungsdichte zu erreichen, bietet sich eine Anbindung von makromolekularen Ladungsträgern an. In der Praxis erfolgt eine solche Modifizierung entweder durch *grafting-to*- oder durch *grafting-from*-Methoden.<sup>[377]</sup> In einem *grafting-to*-Ansatz werden endfunktionalisierte Polymerketten durch Reaktion mit passenden funktionellen Gruppen auf der Oberfläche verankert. Die Funktionalisierung von Partikeln mittels dieser Methode resultiert jedoch im Vergleich zu kurzkettigen Modifikatoren in einer deutlich niedrigeren Oberflächenbelegung. Dies liegt im sterischen Anspruch der vorzugsweise in Knäulen vorliegenden Polymerketten begründet.<sup>[377-378]</sup> Sobald die zuerst angebondenen Polymerketten überlappen, entsteht für alle nachfolgenden Moleküle eine Diffusionsbarriere, die es zu überwinden gilt.

In einem *grafting-from*-Ansatz wie der ATRP werden die Partikel hingegen zunächst mit einem geeigneten Initiator-Kupplungsreagenz modifiziert und die Polymerketten dann von diesem Initiator aus sukzessive aufgebaut. Es bilden sich sogenannte *polymer brushes* (Polymerbürsten), die im Idealfall linear geformt sind, wodurch sich der sterische Anspruch der Polymerketten verringert. Zusätzlich können die deutlich kleineren Monomermoleküle die aufgebaute Polymerschicht leichter durchdringen, sodass erheblich bessere Oberflächenbelegungen erreicht werden.<sup>[377]</sup> In dieser Arbeit wurde daher die Variante des *grafting-from*-Ansatzes gewählt.

Die zuvor isotrop und anisotrop mit dem ATRP-Initiator 11-(2-Brompropionyloxy)undecylphosphonsäure (BrPA) modifizierten ZrO<sub>2</sub>-Partikel wurden eingesetzt, um oberflächeninitiierte ATRP-Reaktionen durchzuführen. Dabei wurden entweder direkt geladene Polyelektrolytmonomere in der Polymerisation oder ungeladene Monomere mit funktionellen Gruppen eingesetzt, die nach der Polymerisation durch weitere Funktionalisierung in entsprechende geladene Polyelektrolyte überführt werden können.

Verschiedene Studien verwenden für die anionische Modifizierung der Partikel mittels ATRP die Monomere Kalium-3-Sulfopropylmethacrylat (SPMA), Natrium-Methacrylat, Natrium-Styrolsulfonat oder Natrium-Vinylbenzoat.<sup>[185-188]</sup> Um eine möglichst stabile Ladung über einen weiten pH-Bereich zu erhalten, wird wie bei den molekularen Kupplungsreagenzien als

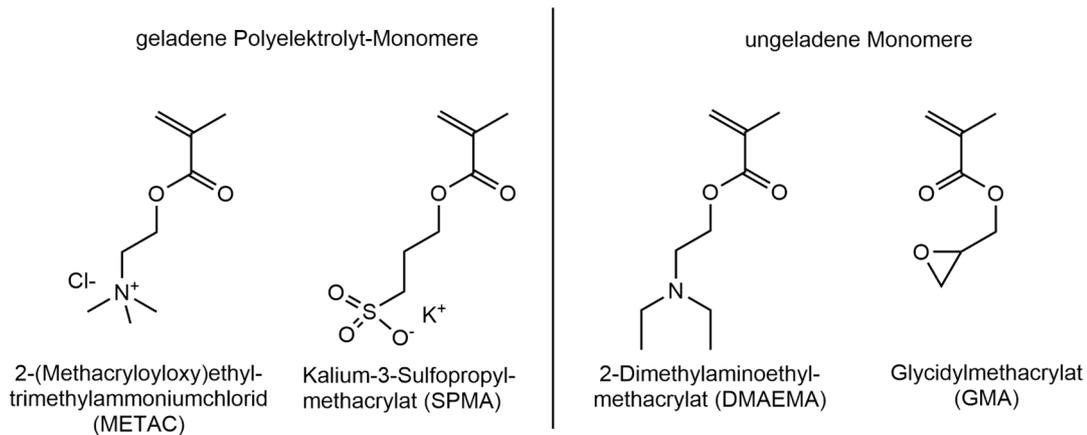
anionische Komponente die Sulfonatgruppe gegenüber der Carboxylatgruppe bevorzugt. Die Sulfonatgruppe weist eine bessere Ladungsstabilität und einen niedrigeren  $pK_s$ -Wert auf, weshalb die Ladung wenig bis gar nicht vom pH-Wert des Umgebungsmediums abhängt. ( $pK_s(\text{Sulfonsäuren}) < -1$ ,  $pK_s(\text{Carbonsäuren}) \sim 4,8$ ).<sup>[148-149, 187]</sup>

Styrol-Monomere werden üblicherweise bei deutlich höheren Temperaturen polymerisiert als auf Methacrylat basierende Systeme, da die Radikalübertragungsrate bei Styrol ( $k_p = 1,6 \cdot 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  bei  $90 \text{ }^\circ\text{C}$ ) im Vergleich zu Methacrylat deutlich niedriger ist ( $k_p = 8,95 \cdot 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  bei  $90 \text{ }^\circ\text{C}$ ).<sup>[379]</sup> Darüber hinaus ist die Verwendung eines 1-Phenylethylhalogens als Initiator aufgrund der Strukturähnlichkeit deutlich effektiver für die ATRP von Styrol als der hier verwendete  $\alpha$ -Bromester.<sup>[379]</sup>

Eine weitere Möglichkeit zur Anbringung negativ geladener Polyelektrolyte an der Partikeloberfläche besteht darin, zuerst ein ungeladenes Monomer von der Oberfläche wegzupolymerisieren und anschließend durch weitere Reaktionen die entsprechenden ladungstragenden funktionellen Gruppen einzuführen. Zum Beispiel ist es möglich, Polystyrolketten durch Sulfonierung mit „Acetylsulfat“ (einem Gemisch aus dem Anhydrid der Essigsäure und konzentrierter Schwefelsäure) zu funktionalisieren.<sup>[193]</sup> Da aus den oben genannten Gründen Methacrylat-basierte Systeme zu bevorzugen sind, wurde hier als ungeladenes Monomer Glycidylmethacrylat (GMA) eingesetzt, dessen Epoxygruppen zu vielen nützlichen Funktionalitäten umgesetzt werden können.<sup>[239]</sup> Unter anderem kann durch Umsetzung mit Natriumhydrogensulfit eine Ringöffnung des Epoxids erreicht werden und die gewünschte Sulfonatgruppe in die Polymerketten eingeführt werden.<sup>[194-195]</sup>

Als kationisches, geladenes Monomer wird in bisherigen Untersuchungen fast ausschließlich 2-(Methacryloyloxy)ethyltrimethylammoniumchlorid (METAC) eingesetzt.<sup>[188, 196-199]</sup> Weit mehr verbreitet ist die Verwendung von ungeladenen Monomeren, die eine Aminfunktionalität tragen, wie 2-Dimethylaminoethylmethacrylat (DMAEMA) oder 2-Diethylaminoethylmethacrylat (DEAEMA). Durch Protonierung der Amingruppen in saurer Umgebung zeigen die entstehenden polymerfunktionalisierten Partikel ein stark pH-abhängiges Verhalten hinsichtlich ihrer Größe durch Aufquellen und Streckung der Polymerketten, was z. B. Studien der Gruppen Chen, Cheesman, Topham und Fielding belegten.<sup>[185, 199-201]</sup> Eine permanente, vom pH-Wert unabhängige Ladung der Polymerketten lässt sich durch eine Quaternisierung der Amingruppen in diesen Polymeren erreichen. Als Alkylierungsreagenz können beispielsweise Ethylbromid oder Methyljodid eingesetzt werden.<sup>[202-203]</sup>

Abbildung 75 zeigt die in dieser Arbeit für die Modifizierung von Partikeln durch oberflächeninitiierte Polymerisation eingesetzten Monomere im Überblick.



**Abbildung 75:** Zur oberflächeninitiierten Polymerisation eingesetzte geladene und ungeladene Monomere, welche zur Bildung von Polyelektrolyten führen.

Eine Bestimmung des Polymerisationsgrades DP der an der Partikeloberfläche gebildeten Polymerketten mittels Gel-Permeationschromatographie ist möglich, wenn das Polymer sich von der Partikeloberfläche abtrennen lässt. Dazu kann z. B. das Partikel in einem geeigneten Lösungsmittel aufgelöst werden, was bei Silicapartikeln mit verdünnter Flusssäure oder bei Eisenoxidpartikeln mit Natronlauge bzw. Salzsäure möglich wäre.<sup>[92, 380]</sup> Eine weitere Möglichkeit ist die Abspaltung der Polymerketten durch Verwendung von Initiator Kupplungsreagenzien, die zusätzlich eine leicht spaltbare Gruppe als Sollbruchstelle besitzen wie z. B. die hydrolytisch und thermisch unbeständigere P-O-C-Bindung von Phosphaten oder ein Diels-Alder-Addukt, welches thermisch gespalten werden kann.

Die hier verwendeten  $ZrO_2$ -Partikel lassen sich jedoch nicht bei milden Bedingungen auflösen, sondern benötigen harte Bedingungen. Da sie allerdings nicht nur die Partikel, sondern gleichzeitig auch das zu analysierende Polymer zerstören würden ist in dieser Arbeit darauf verzichtet worden. Um dennoch einen ungefähren Polymerisationsgrad zu bestimmen, wurde nach Gleichung (9) ein minimaler Polymerisationsgrad berechnet:

$$DP = \frac{\Delta m_{\text{Polymerpartikel}} - \Delta m_{\text{Initiatorpartikel}}}{100\% \times \frac{1}{4} \times \sigma_{\text{Initiator}}} \times \frac{1000}{M_{\text{Monomer}}} \quad (9)$$

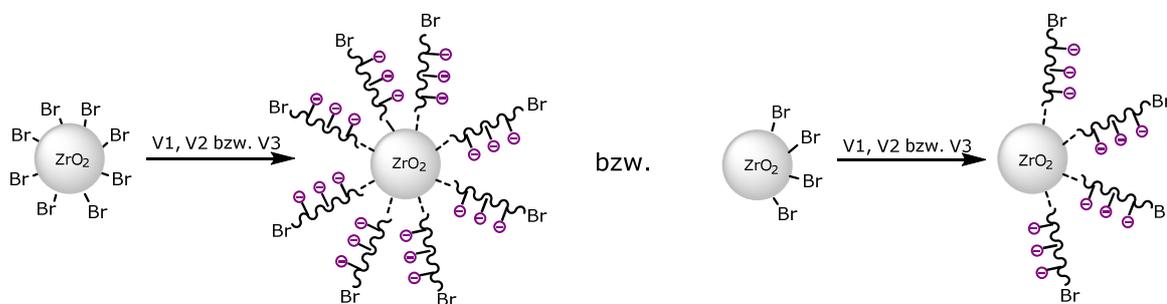
Dabei ist  $\Delta m_{\text{Polymerpartikel}}$  der Massenverlust der polymermodifizierten Partikel im relevanten Bereich von 25-800 °C in Prozent.  $\Delta m_{\text{Initiatorpartikel}}$  ist der Massenverlust der reinen Initiatorpartikel vor der Polymerisation ebenfalls in Prozent.  $\sigma_{\text{Initiator}}$  gibt die zuvor bestimmte Initiatordichte an und  $M_{\text{Monomer}}$  steht für die molekulare Masse des eingesetzten Monomers. Zusätzlich wird die Annahme getroffen, dass jedes vierte Initiatormolekül tatsächlich eine

Polymerisation startet. Diese Annahme ergibt sich aus einer Studie von Green *et al.*, die für die ATRP von MMA an Silica-Partikeln in Abhängigkeit des als Katalysator verwendeten Kupfersalzes sowie der Länge des eingesetzten Initiator-Kupplungsreagenzes Initiatoreffizienzen von 3 bis 24 % beschreiben.<sup>[92]</sup>

### 3.4.1 Polymerisation von Polyelektrolyten auf Partikeln

#### 3.4.1.1 SI-ATRP von SPMA auf ZrO<sub>2</sub>-Partikeln

Bei der oberflächeninitiierten ATRP von Kalium-3-Sulfopropylmethacrylat (SPMA) wurden sowohl isotrop als auch anisotrop mit dem Initiator modifizierten ZrO<sub>2</sub>-Partikel eingesetzt. Es wurden verschiedene Reaktionsbedingungen für die ATRP getestet, um eine Optimierung der Reaktionsbedingungen zu erreichen.



Bedingungen: V1: SPMA,  $DP_{\text{target}}=100$ , PMDETA, CuBr, MeOH/H<sub>2</sub>O (1:1), 18 h, RT  
 V2: SPMA,  $DP_{\text{target}}=100$  und 200, HMTETA, CuBr/CuBr<sub>2</sub> (1:1), DMF/H<sub>2</sub>O (1:1), 18 h, RT  
 V3: SPMA,  $DP_{\text{target}}=100$  und 200, 2,2'-Bipyridin, CuCl, DMF/H<sub>2</sub>O (1:1), 18 h, 40 °C

**Abbildung 76: Schematische Darstellung der oberflächeninitiierten Polymerisation von SPMA auf isotrop und anisotrop mit Initiator modifizierten ZrO<sub>2</sub>-Partikeln. Bedingungen wurden gewählt nach Wan (V1), Masci (V2) bzw. Llarena (V3).<sup>[187-189]</sup>**

Analog zu einer von Wan *et al.* beschriebenen Synthese erfolgte die Polymerisation ausgehend von den Initiator-modifizierten Partikel in einem Gemisch aus MeOH und Wasser (1:1, v:v).<sup>[188]</sup> Es wurden PMDETA als Komplexlignand, CuBr als Übergangsmetallkatalysator sowie das Monomer für einen angezielten Polymerisationsgrad von  $DP_{\text{target}} = 100$  hinzugegeben und die Reaktion für 18 h bei RT durchgeführt (pSPMA@ZrO<sub>2</sub> V1).

In einem weiteren Versuch wurde analog zu einer Studie zur Polymerisation von SPMA – ohne Partikelanbindung des Initiators – nach Masci *et al.* vorgegangen.<sup>[187]</sup> Als Dispersionsmittel für die isotrop mit Initiator modifizierten ZrO<sub>2</sub>-Partikel diente DMF/H<sub>2</sub>O (1:1, v:v). Dann wurden HMTETA als Komplexlignand, sowie eine zuvor berechnete Menge des Monomers SPMA für zwei verschiedene Kettenlängen ( $DP_{\text{target}} = 100$  und  $DP_{\text{target}} = 200$ ) hinzugegeben. Als Übergangsmetallkatalysator kam CuBr zusammen mit CuBr<sub>2</sub> im Verhältnis 1:1 zum Einsatz und die Reaktionszeit betrug 18 h bei RT (pSPMA@ZrO<sub>2</sub> V2).

Andere Reaktionsbedingungen für die SI-ATRP von SPMA wurden in Anlehnung an Llarena *et al.* ausgetestet.<sup>[189]</sup> Als Lösungsmittel diente eine DMF-H<sub>2</sub>O-Mischung (1:1, v:v), worin die Initiatorpartikel, 2,2'-Bipyridin als Ligand für das Kupfer, CuCl als Katalysator und das Monomer für einen angezielten Polymerisationsgrad von  $DP_{\text{target}} = 100$  bzw. 200 dispergiert wurden. Die Polymerisation verlief für 18 h bei 40 °C (pSPMA@ZrO<sub>2</sub> V<sub>3</sub>).

Nach dem Aufreinigen und Trocknen wurden die Partikel durch thermogravimetrische Analyse und FTIR-Spektroskopie charakterisiert. Die FTIR-Spektren der – durch unterschiedliche Reaktionsbedingungen – erhaltenen pSPMA@ZrO<sub>2</sub>-Partikel und im Vergleich dazu die Initiator-modifizierten Partikel sowie das Spektrum des reinen Polymers pSPMA sind in Abbildung 77 zu sehen. Die Ergebnisse der thermogravimetrischen Analyse und die nach Gleichung (9) berechneten Polymerisationsgrade sind in Tabelle 14 zusammengefasst.

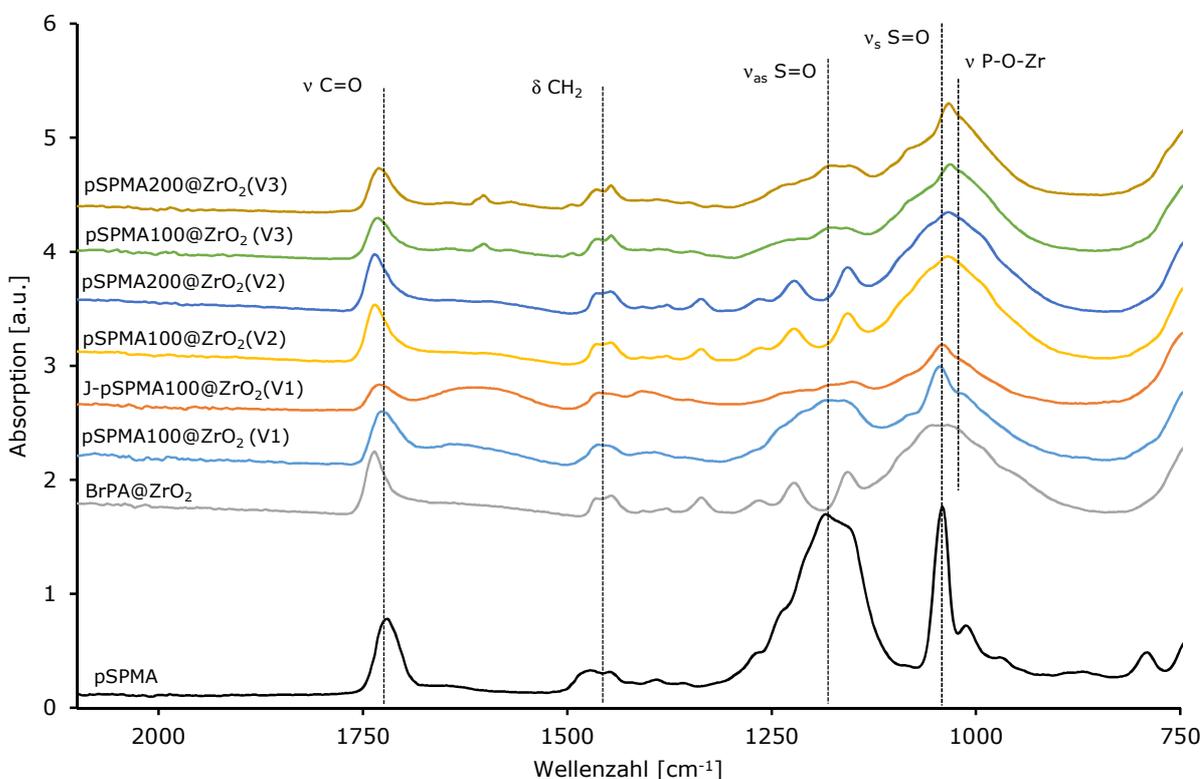


Abbildung 77: Ausschnitt der FTIR-Spektren der durch unterschiedliche Reaktionsbedingungen erhaltenen pSPMA@ZrO<sub>2</sub>-Partikel im Vergleich zu den Initiator-modifizierten Partikeln und dem Polymer SPMA ohne Partikel. V<sub>1</sub>: MeOH/H<sub>2</sub>O (1:1), CuBr, PMDETA. V<sub>2</sub>: DMF/H<sub>2</sub>O (1:1), HMTETA, CuBr/CuBr<sub>2</sub> (1:1), V<sub>3</sub>: DMF/H<sub>2</sub>O (1:1), 2,2'-Bipyridin, CuCl (Spektren sind normiert auf einen Peak des Zr-O-Zr-Gerüsts bei 740 cm<sup>-1</sup>).

Das Spektrum des Polymers pSPMA zeigt deutlich die charakteristischen Peaks der C=O-Valenzschwingung (1721 cm<sup>-1</sup>), den CH<sub>2</sub>-Deformationsschwingungen (1472 und 1449 cm<sup>-1</sup>) sowie der asymmetrischen und symmetrischen S=O-Schwingungen der Sulfonatgruppe (1184 und 1041 cm<sup>-1</sup>). Bei den unter den Bedingungen von V<sub>2</sub> hergestellten pSPMA@ZrO<sub>2</sub>-Partikeln lassen sich die entsprechenden Schwingungen des Polymers nicht nachweisen. Die erhaltenen Partikel

zeigen das gleiche Spektrum wie die eingesetzten Initiator-Partikel. Auch der berechnete Polymerisationsgrad liegt bei 0, da sich die Massenverluste der Partikel nur minimal von den Initiator-Partikeln unterscheiden. Bei den hier angestrebten Polymerisationsgraden sind hingegen deutlich höhere Massenverluste für die polymermodifizierte Partikel zu erwarten. Zusätzlich ist zwischen den Partikeln mit angestrebten Polymerisationsgrad von 100 und 200 kein deutlicher Unterschied zu verzeichnen. Es hat also unter den gegebenen Reaktionsbedingungen keine Polymerisation stattgefunden.

Nach Studien von Wang bzw. Masci ist die Homopolymerisation von SPMA in reinem Wasser sehr unkontrolliert, weshalb Cu(II) zugesetzt wurde, um eine bessere Kontrolle zu erreichen.<sup>[187, 381]</sup> Dennoch erhielten sie in diesen Experimenten selbst bei Cu(II):Cu(I)-Verhältnissen von 2:1 eine relativ hohe Polydispersität mit einem PDI von 1,38. Sie gaben an, dass eine bessere Kontrolle der Reaktion in Lösungsmittelgemischen wie DMF/H<sub>2</sub>O (1:1, v:v) mit zusätzlichem Einsatz von 60 % Cu(II) in Bezug auf Cu(I) erreicht werden kann. Dabei erzielten sie Polydispersitäten von 1,15 bis 1,25.

Nach Matyjaszewski sorgt die Zugabe von Cu(II) nicht nur für einen geringeren Polydispersitätsindex, sondern ebenso für eine Herabsetzung der Aktivität und damit für ein langsames Kettenwachstum.<sup>[244, 382]</sup> In dem hier vorliegenden Fall scheint dieser Einfluss eine Polymerisation von SPMA an der Partikeloberfläche gänzlich zu verhindern. Zudem ist es fraglich, ob diese Reaktionsbedingungen des freien Polymers auf oberflächeninitiierte Polymerisationen übertragbar sind, da hier andere Störmechanismen, wie z. B. Wechselwirkungen mit der Oberfläche, eine Rolle spielen können.

Bei Partikeln, die unter den Versuchsbedingungen V<sub>1</sub> sowie V<sub>3</sub> hergestellt wurden, finden sich hingegen in den FTIR-Spektren Hinweise auf eine erfolgreiche Polymerisation. Deutlich sichtbar ist dies am Signal der asymmetrischen S=O-Schwingung bei 1184 cm<sup>-1</sup>. Der scharfe Peak der symmetrischen S=O-Schwingung wird überlagert vom Signal der P-O-Zr-Schwingung der angebundenen Phosphonsäure des Initiator-Kupplungsreagenzes an der Partikeloberfläche. Allerdings zeigt sich bei den pSPMA@ZrO<sub>2</sub>-Partikeln eine leichte Zuspitzung dieses Signals durch die Überlagerung mit der S=O-Schwingung. Eine Betrachtung der Massenverluste und der berechneten minimalen Polymerisationsgrade zeigt jedoch, dass hier die Polymerisation kaum stattgefunden hat. Die Massenverluste der Polymerpartikel unterscheiden sich nicht wesentlich von denen der Initiatorpartikeln und der berechnete Polymerisationsgrad liegt bei 0. Auch hier findet sich kein Unterschied zwischen einem angestrebten Polymerisationsgrad von 100 bzw. 200.

Wan *et al.* gaben keinen Polymerisationsgrad der entstehenden SPMA-Polymerketten an. Hier erfolgte lediglich der Nachweis des Polymers auf der Oberfläche mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (*x-ray photoelectron spectroscopy XPS*).<sup>[188]</sup> TEM-Aufnahmen von Kohlenstoffnanoröhrchen, die in einer Studie von Llarena *et al.* durch ATRP nach V<sub>3</sub> mit pSPMA modifiziert wurden, zeigten eine Polymerhülle mit einer Dicke von 2 nm in trockenem Zustand.<sup>[189]</sup> Dies deutet auf eine sehr geringe Dicke der Polymerhülle hin, das heißt, auf einzelne Polymerketten, die sich auf der Oberfläche ausbreiten, wenn die Ketten beim Trocknen kollabieren. Die entsprechenden Reaktionsbedingungen von V<sub>3</sub> sehen vor, CuCl als Übergangsmetallkatalysator mit 2,2'-Bipyridin als Komplexliganden und 2-Brom-2-Methylpropanoat als Initiator einzusetzen. Dabei kann es zu einem Halogenaustausch zwischen dem Kupfersalz und dem Initiator kommen. Die ATRP-Gleichgewichtskonstante für Alkylchlorid-Initiatoren ist um etwa ein bis zwei Größenordnungen kleiner als die von Alkylbromid-Spezies mit gleicher Struktur. Die C-Cl-Bindungen werden sehr viel langsamer aktiviert wodurch sich ein geringeres Kettenwachstum ergibt. Dies kann nach Shipp bzw. Matyjaszewski bei der Synthese von Blockcopolymeren mit unterschiedlicher Aktivität zu einer Verkleinerung der Polydispersität des zweiten Polymerblocks führen, ist aber bei einer Homopolymerisation durch die Verringerung der Aktivität eher von Nachteil.<sup>[383-384]</sup>

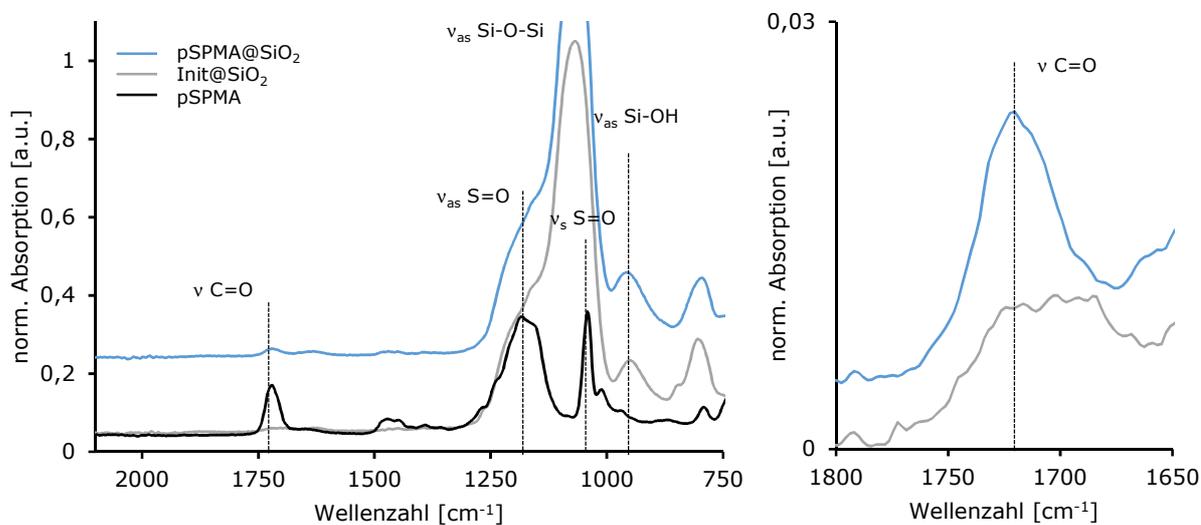
**Tabelle 14: Massenverluste und Vergleich des angestrebten Polymerisationsgrades mit dem experimentell erhaltenen Polymerisationsgrad der durch unterschiedliche Reaktionsbedingungen erhaltenen pSPMA@ZrO<sub>2</sub>-Partikel.**

	Bedingungen	$\Delta m$ (25-800 °C) [%]	DP <sub>target</sub>	DP <sub>exp.</sub>
pSPMA <sub>100</sub> @ZrO <sub>2</sub> (V <sub>1</sub> )	MeOH/H <sub>2</sub> O (1:1), CuBr,	20,8	100	0
J-pSPMA <sub>100</sub> @ZrO <sub>2</sub> (V <sub>1</sub> )	PMDETA	11,9	100	0
pSPMA <sub>100</sub> @ZrO <sub>2</sub> (V <sub>2</sub> )	DMF/H <sub>2</sub> O (1:1), HMTETA,	21,1	100	0
pSPMA <sub>200</sub> @ZrO <sub>2</sub> (V <sub>2</sub> )	CuBr/CuBr <sub>2</sub> (1:1)	21,0	200	0
pSPMA <sub>100</sub> @ZrO <sub>2</sub> (V <sub>3</sub> )	DMF/ H <sub>2</sub> O (1:1), 2,2'-	16,4	100	0
pSPMA <sub>200</sub> @ZrO <sub>2</sub> (V <sub>3</sub> )	Bipyridin, CuCl	17,3	200	0

#### 3.4.1.2 SI-ATRP von SPMA auf SiO<sub>2</sub>-Partikeln

Die für das Monomer DEAEMA optimierten Versuchsbedingungen (siehe Abschnitt 3.4.2.2) wurden auf eine Polymerisation von SPMA an isotrop mit dem ATRP-Initiator 10-Dimethylethoxysilylundec-1-yl-2-brompropanoat modifizierten SiO<sub>2</sub>-Partikel angewendet. Die Partikel wurden in einer 4:1 (v:v) Mischung aus MeOH und H<sub>2</sub>O dispergiert und mit HMTETA als Komplexligand für das eingesetzte CuBr sowie einer definierten Menge Monomer versetzt. Nach 18 h Reaktionsdauer bei RT erfolgte die Aufreinigung und Trocknung sowie die Charakterisierung der Partikel durch FTIR-Spektroskopie und thermogravimetrische Analyse.

Die FTIR-Spektren der so erhaltenen pSPMA@SiO<sub>2</sub>-Partikel und im Vergleich dazu die der mit Initiator modifizierten Partikel, sowie das Spektrum des reinen Polymers pSPMA, sind in Abbildung 78 zu sehen.



**Abbildung 78:** Ausschnitte der FTIR-Spektren der pSPMA@SiO<sub>2</sub>-Partikel (Spektren sind normiert auf einen Peak des Si-O-Si-Gerüsts bei 1065 cm<sup>-1</sup>).

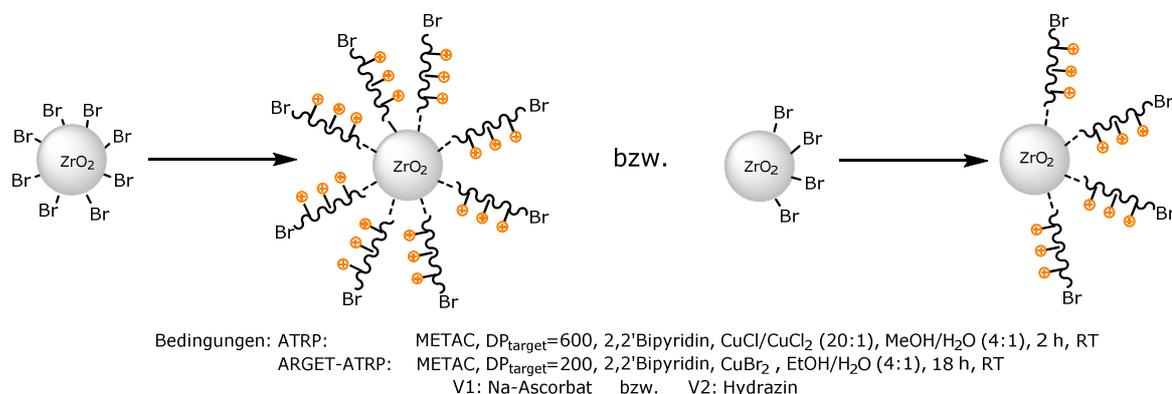
Die charakteristischen Signale im Spektrum des Polymers pSPMA der asymmetrischen und symmetrischen S=O-Schwingungen der Sulfonatgruppe (1184 und 1041 cm<sup>-1</sup>) lassen sich in den pSPMA-modifizierten Silica-Partikeln nur schlecht nachweisen, da sie von den intensiven Si-O-Si-Gerüstschwingungen überlagert werden. Lediglich ein Anstieg der C=O-Schwingung (1721 cm<sup>-1</sup>) im Spektrum der pSPMA@SiO<sub>2</sub>-Partikeln im Vergleich zu den mit Initiator modifizierten Partikeln lässt auf eine erfolgreiche Polymerisation schließen. Der Massenverlust der Partikel in der TGA beträgt 19,5 % (25-800 °C), wodurch sich ein berechneter minimaler Polymerisationsgrad der Ketten von 4 ergibt, was noch deutlich unter dem angestrebten Polymerisationsgrad von 200 liegt. Es zeigt sich also, dass auch diese Reaktionsbedingungen keine Verbesserung der Umsetzung des negativ geladenen Monomers SPMA mit sich bringen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass eine oberflächeninitiierte Polymerisation von SPMA möglich sein kann, wenn die Reaktionsbedingungen entsprechend angepasst und optimiert werden. Unter den gegebenen Reaktionsbedingungen sind jedoch keine guten Umsätze für dieses Monomer erreichbar. Daher wurde im weiteren Verlauf der Arbeit dazu übergegangen, Glycidylmethacrylat (GMA) als ungeladenes Monomer zu polymerisieren und dessen Epoxygruppen nach der Polymerisation an der Partikeloberfläche durch Ringöffnung mit Natriumhydrogensulfit in Sulfonatgruppen zu überführen.<sup>[194-195]</sup> Eine Studie von Golas *et al.* zu verschiedenen polymeren, ladungstragenden Stabilisatoren durch oberflächeninitiierte ATRP an Magnetitnanopartikeln empfiehlt ebenso, negative Ladungen erst nach der Polymerisation

in die Polymerketten einzuführen.<sup>[184]</sup> Sie begründeten dies damit, dass die ATRP nur eingeschränkt geeignet ist, acidische Monomere kontrolliert zu polymerisieren, da sie dazu neigen, mit den katalytischen Kupferkomplexen zu wechselwirken.

### 3.4.1.3 SI-ATRP von METAC auf $ZrO_2$ -Partikeln

Für die oberflächeninitiierte Polymerisation von 2-(Methacryloyloxy)ethyltrimethylammoniumchlorid (METAC) wurden isotrop sowie anisotrop mit Initiator modifizierte  $ZrO_2$ -Partikel eingesetzt. Zunächst fand eine Literaturvorschrift von Osborne *et al.* Anwendung (Abbildung 79).<sup>[197]</sup>

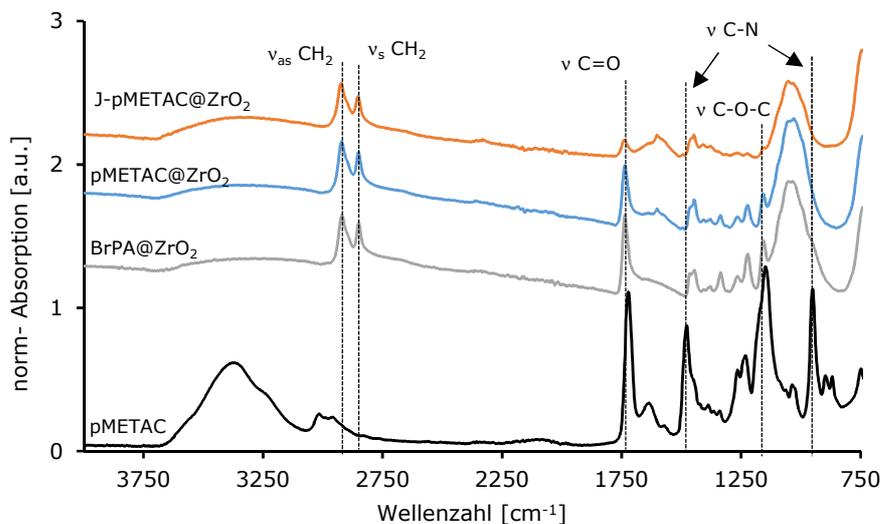


**Abbildung 79:** Schematische Darstellung der oberflächeninitiierten ATRP sowie ARGET-ATRP von METAC auf isotrop und anisotrop mit Initiator modifizierten  $ZrO_2$ -Partikeln. Bedingungen wurden gewählt nach Osborne bzw. Cheesman.<sup>[197, 199]</sup>

Als Lösungsmittel für das Monomer METAC und die Initiatorpartikel diente eine Mischung aus MeOH und Wasser (4:1). CuCl und CuCl<sub>2</sub> im Verhältnis 20:1 kamen als Übergangsmetallkatalysator und 2,2'-Bipyridin als Komplexligand zum Einsatz. Der angestrebte Polymerisationsgrad lag bei 600. Die Reaktion wurde für 2 h bei RT durchgeführt und die Partikel nach dem Waschen und Aufreinigen durch FTIR-Spektroskopie und TG-Analyse charakterisiert. Die FTIR-Spektren der so erhaltenen pMETAC@ $ZrO_2$ -Partikel im Vergleich zu den Initiator-Partikeln und dem reinen Polymer pMETAC sind in Abbildung 80 zu sehen. Tabelle 15 fasst die Ergebnisse der thermogravimetrischen Analyse zusammen.

Das Spektrum des Polymers pMETAC zeigt die charakteristischen Peaks der C=O-Valenzschwingung ( $1721\text{ cm}^{-1}$ ) und der C-O-C-Streckschwingung des Polymethacrylatrückgrates ( $1147\text{ cm}^{-1}$ ). Die CH<sub>2</sub>-Deformationsschwingungen (um  $1450\text{ cm}^{-1}$ ) sind von einer starken C-N-Valenzschwingung ( $1478\text{ cm}^{-1}$ ) überlagert. Eine weitere C-N-Valenzschwingung zeigt sich bei  $951\text{ cm}^{-1}$ . Die unter den hier genannten Bedingungen hergestellten pMETAC@ $ZrO_2$ -Partikel

zeigen keine der genannten Schwingungen des Polymers. Die Spektren unterscheiden sich nicht von den Spektren der eingesetzten Initiator-Partikel.



**Abbildung 80:** FTIR-Spektren der durch ATRP erhaltenen pMETAC@ZrO<sub>2</sub>-Partikel im Vergleich zu den Initiator-modifizierten Partikeln und dem Polymer pMETAC ohne Partikel (Spektren sind normiert auf einen Peak des Zr-O-Zr-Gerüsts bei 740 cm<sup>-1</sup>).

Der berechnete minimale Polymerisationsgrad liegt bei 0, da sich die Massenverluste der Partikel nur minimal von den Initiator-Partikeln unterscheiden. Bei einem angestrebten Polymerisationsgrad von 600 ist hingegen ein deutlich höherer Massenverlust für die polymermodifizierten Partikel zu erwarten. Unter den gegebenen Reaktionsbedingungen hat keine Polymerisation stattgefunden. Eine Optimierung der Bedingungen könnte hier zu deutlichen Verbesserungen der Reaktionsrate führen. Auch in dieser Literaturvorschrift wird CuCl als Übergangsmetallkatalysator eingesetzt, obwohl es sich bei dem Initiator um einen  $\alpha$ -Bromester handelt. Dadurch kann es, wie bereits beschrieben, zu einem Halogenaustausch zwischen dem Kupfersalz und dem Initiator kommen, wodurch die Aktivität der Alkylhalogenidspezies verringert wird und das Kettenwachstum deutlich gehemmt wird.<sup>[383-384]</sup> Auch der Zusatz von CuCl<sub>2</sub> zur besseren Kontrolle der Reaktion setzt die Aktivierungsrate und die Kettenwachstumsgeschwindigkeit herab, was in diesem Fall zu einer Verhinderung der Polymerisation führt.<sup>[244, 382]</sup>

**Tabelle 15:** Massenverluste und Vergleich des angestrebten Polymerisationsgrades mit dem experimentell erhaltenen Polymerisationsgrad der durch ATRP pMETAC@ZrO<sub>2</sub>-Partikel.

	Bedingungen	$\Delta m$ (25-800 °C) [%]	DP <sub>target</sub>	DP <sub>exp</sub>
pMETAC@ZrO <sub>2</sub>	MeOH/H <sub>2</sub> O (4:1), CuCl/CuCl <sub>2</sub>	16,9	600	0
J-pMETAC@ZrO <sub>2</sub>	(20:1), 2,2'-Bipyridin	10,2	600	0

### 3.4.1.4 SI-ARGET-ATRP von METAC auf $ZrO_2$ -Partikeln

Ein weiterer Versuch für die oberflächeninitiierte Polymerisation von 2-(Methacryloyloxy)ethyltrimethylammoniumchlorid bestand in einer ARGET-ATRP des genannten Monomers. Dabei wurde in Anlehnung an eine in der Literatur beschriebene Synthese von Cheesman *et al.* gearbeitet, in der das ungeladene 2-Diethylaminoethylmethacrylat als Monomer verwendet wird.<sup>[199]</sup> Zum Einsatz kamen isotrop sowie anisotrop mit Initiator modifizierte  $ZrO_2$ -Partikel (Abbildung 79). Das Monomer METAC wurde in einer Mischung aus EtOH und Wasser (4:1) gelöst und die Partikel in dieser Monomerlösung dispergiert. Es wurde  $CuBr_2$  als Übergangsmetallkatalysator und 2,2'-Bipyridin als Komplexligand eingesetzt. Zunächst diente Natriumascorbat Reduktionsmittel für Cu(II) (V<sub>1</sub>). In einem weiteren Versuch wurde als Reduktionsmittel Hydrazin verwendet (V<sub>2</sub>). Die Polymerisationsdauer betrug 18 h bei RT. Nach dem Waschen und Aufreinigen erfolgte die Charakterisierung der Partikel durch FTIR-Spektroskopie und TG-Analyse.

Die FTIR-Spektren der so hergestellten pMETAC@ $ZrO_2$ -Partikel im Vergleich zu den Spektren von Initiatorpartikeln und reinem Polymer METAC sind in Abbildung 81 dargestellt. Der Übersicht halber sind hier nur die Spektren der isotrop modifizierten Partikel zu sehen, da sich die anisotrop modifizierten Partikel analog verhalten. Tabelle 16 fasst die Ergebnisse der thermogravimetrischen Analyse zusammen.

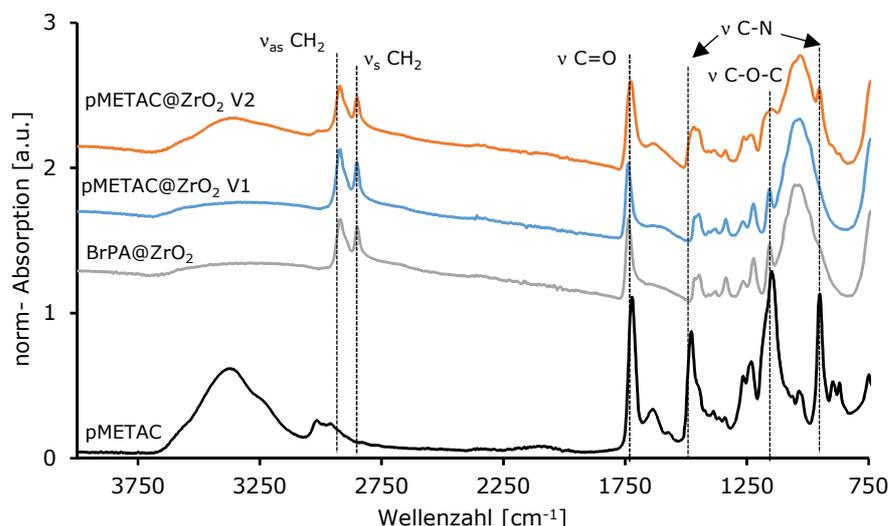


Abbildung 81: FTIR-Spektren der pMETAC@ $ZrO_2$ -Partikel, die durch ARGET-ATRP hergestellt wurden im Vergleich zu den Initiator-modifizierten Partikeln und dem Polymer pMETAC ohne Partikel. Der Übersicht halber sind nur die Spektren der isotrop modifizierten Partikel gezeigt (Spektren sind normiert auf einen Peak des Zr-O-Zr-Gerüsts bei  $740\text{ cm}^{-1}$ ).

Die nach den genannten Reaktionsbedingungen in einer ARGET-ATRP hergestellten pMETAC Partikel, bei denen Natriumascorbat als Reduktionsmittel für Cu(II) eingesetzt wurde (V<sub>1</sub>)

zeigen keinerlei charakteristische Peaks des Polymers. Insbesondere die spezifischen C-N-Schwingungen sind nicht zu finden. Hier zeigt sich kein Unterschied zum Spektrum der Initiator-Partikel.

Der aus den Massenverlusten berechnete minimale Polymerisationsgrad beträgt 0. Beide Beobachtungen legen die Vermutung nahe, dass hier keine Polymerisation stattgefunden hat.

**Tabelle 16: Massenverluste und Vergleich des angestrebten Polymerisationsgrades mit dem experimentell erhaltenen Polymerisationsgrad der durch ARGET-ATRP erhaltenen pMETAC@ZrO<sub>2</sub>-Partikel.**

	Bedingungen	$\Delta m$ (25-800 °C) [%]	DP <sub>target</sub>	DP <sub>exp.</sub>
pMETAC@ZrO <sub>2</sub> (V <sub>1</sub> )	EtOH/H <sub>2</sub> O (4:1), CuBr <sub>2</sub> , 2,2'-Bipyridin, Na-Ascorbat	17,7	200	0
J-pMETAC@ZrO <sub>2</sub> (V <sub>1</sub> )		11,1	200	0
pMETAC@ZrO <sub>2</sub> (V <sub>2</sub> )	EtOH/H <sub>2</sub> O (4:1), CuBr <sub>2</sub> , 2,2'-Bipyridin, Hydrazin	25,1	200	1
J-pMETAC@ZrO <sub>2</sub> (V <sub>2</sub> )		15,3	200	1

Bei der Verwendung von Hydrazin als Reduktionsmittel unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen (V<sub>2</sub>) zeigt sich im Spektrum der pMETAC@ZrO<sub>2</sub>-Partikel ein leichter Anstieg des Peaks der C=O-Valenzschwingung (1721 cm<sup>-1</sup>) und eine Verbreiterung des Peaks der C-O-C-Streckschwingung bei 1148 cm<sup>-1</sup>. Außerdem lassen sich hier die dem Polymer zugeordneten C-N-Valenzschwingungen bei 1478 und 951 cm<sup>-1</sup> erkennen. Diese sind zwar deutlich vorhanden, aber von schwacher Intensität, was für einen geringen Umsatz des Monomers spricht. Die Massenverluste der erhaltenen Partikel sind im Vergleich zu den Initiatorpartikeln um 5,2 % höher für isotrop modifizierte und um 3,3 % höher für anisotrop modifizierte Partikel. Der aus den TG-Daten berechnete minimale Polymerisationsgrad von 1 bestätigt den Verdacht, dass hier keine signifikante Polymerisation des Monomers stattgefunden hat.

Die Wahl der Art und Menge des Reduktionsmittels bei der ARGET-ATRP ist nach Matyjaszewski von entscheidender Bedeutung.<sup>[247, 251, 255]</sup> Eine große Menge oder ein zu starkes Reduktionsmittel führt zu einer sehr schnellen und unkontrollierten Polymerisation, da für die Deaktivierung im Atomtransferprozess eine gewisse Menge an Cu(II) nötig ist, um eine gute Kontrolle der Reaktion zu erreichen. Andererseits führt eine zu geringe Menge oder ein zu schwaches Reduktionsmittel zu einem sehr hohen Anteil an Cu(II) im Vergleich zu Cu(I) wodurch sich zwar eine gute Kontrolle, aber eine sehr langsame Polymerisation und ein geringer Umsatz des Monomers ergibt.

Die hier verwendeten Reduktionsmittel Natriumascorbat und Hydrazin unterscheiden sich stark in ihren Reduktionspotentialen und damit auch in ihrer Auswirkung auf die ARGET-ATRP. Natriumascorbat ist ein vergleichsweise schwaches Reduktionsmittel, wodurch sich hier eine

langsame, kontrollierte Reaktion ergeben würde. Faktisch findet die Polymerisation unter diesen Bedingungen in diesem System jedoch gar nicht erst statt. Längere Reaktionsdauern oder höhere Temperaturen könnten hier möglicherweise noch für eine Verbesserung der Monomerumsetzung sorgen. Hydrazin als starkes Reduktionsmittel hingegen führt zu einer schnellen, unkontrollierteren Umsetzung des Monomers in der Polymerisation. Im vorliegenden System ist dadurch zumindest eine schwache Polymerisation nachweisbar. Allerdings könnten die Umsatzraten durch Anpassung und Optimierung der Reaktionsbedingungen noch deutlich verbessert werden.

### 3.4.1.5 SI-ATRP von METAC auf $\text{SiO}_2$ -Partikeln

Die für das Monomer DEAEMA optimierten Versuchsbedingungen (siehe Abschnitt 3.4.2.2) wurden ebenfalls auf eine Polymerisation von METAC an isotrop mit dem ATRP-Initiator 10-Dimethylethoxysilylundec-1-yl-2-brompropanoat modifizierten  $\text{SiO}_2$ -Partikel angewendet. Die Partikel wurden in einer 4:1 (v:v) Mischung aus MeOH und  $\text{H}_2\text{O}$  im Ultraschallbad dispergiert und mit HMTETA als Komplexlignand für das eingesetzte CuBr sowie einer definierten Menge Monomer für einen angestrebte Polymerisationsgrad DP von 200 versetzt. Nach 18 h Reaktionsdauer bei RT und anschließender Aufreinigung und Trocknung der Partikel erfolgte die Charakterisierung durch FTIR-Spektroskopie und thermogravimetrische Analyse.

Die FTIR-Spektren der so erhaltenen pMETAC@ $\text{SiO}_2$ -Partikel und im Vergleich dazu die mit Initiator modifizierten Partikel, sowie das Spektrum des reinen Polymers pMETAC, sind in Abbildung 82 zu sehen.

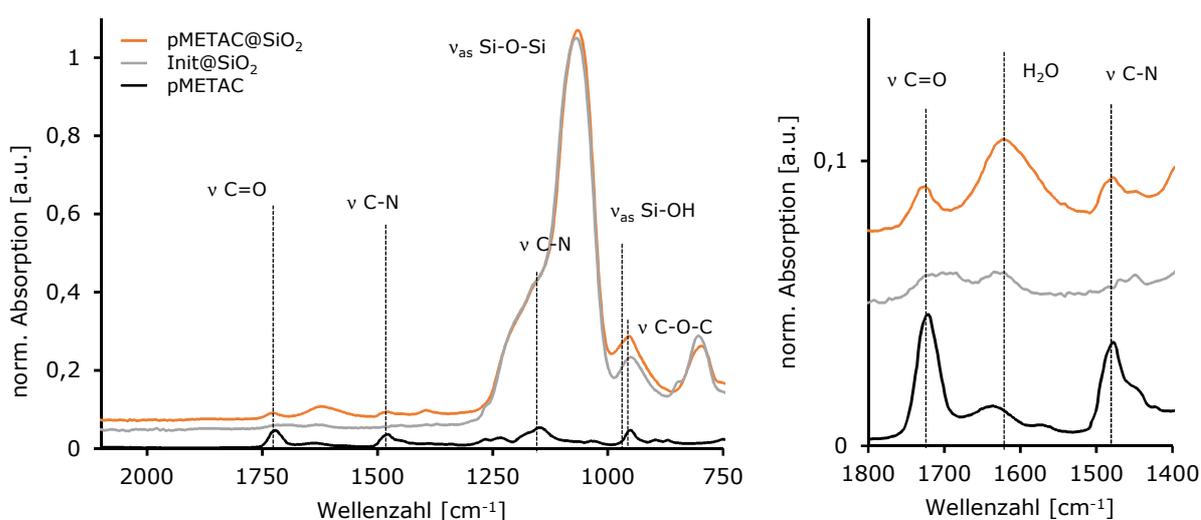


Abbildung 82: Ausschnitte aus den FTIR-Spektren der pMETAC@ $\text{SiO}_2$ -Partikeln (Spektren sind normiert auf einen Peak des Si-O-Si-Gerüsts bei  $1065\text{ cm}^{-1}$ ).

Die charakteristischen Absorptionen im Spektrum des Polymers pMETAC der C-N-Valenzschwingung bei  $951\text{ cm}^{-1}$  werden im Spektrum der pMETAC-modifizierten Silica-Partikel von den intensiven Si-O-Si-Gerüstschwingungen überlagert und sind daher nur schlecht nachzuweisen. Ein Anstieg der C=O-Schwingung ( $1721\text{ cm}^{-1}$ ) bei Vergleich der Initiator-modifizierten Partikel mit den pMETAC@SiO<sub>2</sub>-Partikeln lässt auf eine erfolgreiche Polymerisation schließen. Der Peak der C-N-Valenzschwingung bei  $1478\text{ cm}^{-1}$  überlagert sich geringfügig mit den CH<sub>2</sub>-Deformationsschwingungen (um  $1450\text{ cm}^{-1}$ ). In der Vergrößerung des Spektrumausschnitts zeigt sich hier eine Steigerung der Intensität, was auf die Anwesenheit von pMETAC auf der Partikeloberfläche hinweist.

Der durch TGA ermittelte Massenverlust zwischen 25 und 800 °C liegt bei 18,0 %. Der daraus berechnete minimale Polymerisationsgrad der Ketten beträgt 3, eine Reaktion hat demnach stattgefunden. Allerdings liegt der Umsatz noch immer deutlich unter dem angestrebten Polymerisationsgrad von 200. Auch für das positiv geladene Monomer METAC scheinen diese Reaktionsbedingungen keine Verbesserung der Umsetzung zu bringen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die oberflächeninitiierte Polymerisation von METAC grundsätzlich möglich ist. Unter den hier verwendeten Reaktionsbedingungen sind jedoch keine guten Umsätze für dieses Monomer erreichbar. Neben den bereits früher genannten Gründen kann auch bei METAC eine Wechselwirkung mit den katalytischen Kupferkomplexen nicht ausgeschlossen werden.

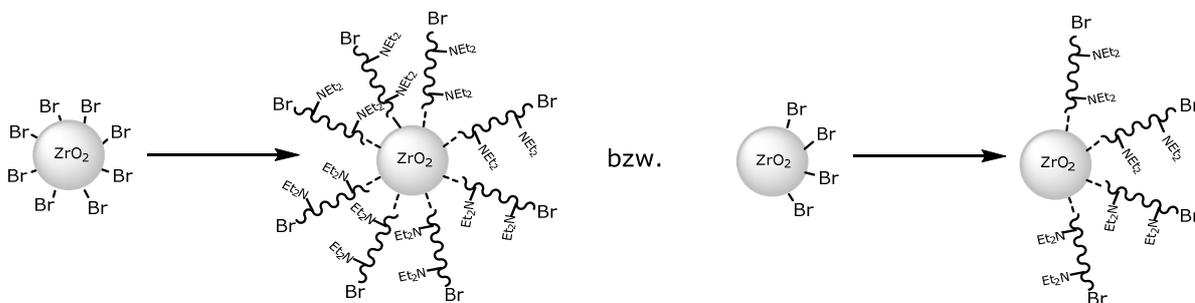
Eine Verbesserung des Monomerumsatzes könnte unter anderem durch systematische Optimierung von Lösungsmittel, Kupferhalogenid, Reduktionsmittel bei ARGET-ATRP sowie Reaktionstemperatur- und Dauer erreicht werden, worauf in dieser Arbeit verzichtet wurde. Stattdessen wurde dazu übergegangen, 2-Diethylaminoethylmethacrylat (DEAEMA) als ungeladenes Monomer zu polymerisieren. Die anschließende Alkylierung der Aminogruppen mit Ethylbromid oder Methyljodid zeichnete sich als erfolgsversprechende Alternative ab, quartäre Ammoniumgruppen auf der Partikeloberfläche zu erzeugen.<sup>[202-203]</sup>

### 3.4.2 Polymerisationen von ungeladenen Monomeren auf Partikeln

#### 3.4.2.1 SI-ATRP von DEAEMA auf ZrO<sub>2</sub>-Partikeln, Optimierung der Temperatur

Da eine direkte ATRP des positiv geladenen Monomers METAC nicht unter den getesteten Bedingungen möglich war, wurde dazu übergegangen, das ungeladene Monomer 2-Diethylaminoethylmethacrylat (DEAEMA) durch oberflächeninitiierte ATRP auf die Partikeloberfläche

aufzubringen. Die im Polymer enthaltenen Aminogruppen sollen in einem weiteren Schritt durch Alkylierung mit Ethylbromid oder Methyljodid in quartäre Ammoniumgruppen überführt werden.<sup>[202-203]</sup> Zum Einsatz kamen dafür isotrop sowie anisotrop mit dem Initiator 11-(2-Brompropoxy)undecylphosphonsäure (BrPA) modifizierte ZrO<sub>2</sub>-Partikel. Die Reaktion fand in Anlehnung an eine Synthese von Fielding *et al.* statt (Abbildung 83).<sup>[201]</sup>



Bedingungen: DEAEMA,  $DP_{\text{target}}=200$ , 2,2'-Bipyridin, CuBr, MeOH/H<sub>2</sub>O (4:1), 12 h  
Variation der Temperatur: RT, 55 °C bzw. 75 °C

**Abbildung 83:** Schematische Darstellung der oberflächeninitiierten Polymerisation von DEAEMA an isotrop und anisotrop mit Initiator modifizierten ZrO<sub>2</sub>-Partikeln. Bedingungen wurden gewählt nach Fielding *et al.* wobei eine Variation der Temperatur durchgeführt wurde.<sup>[201]</sup>

Die Partikel wurden in einem Lösungsmittelgemisch aus MeOH und H<sub>2</sub>O (4:1, v:v) dispergiert und mit 2,2'-Bipyridin als Komplexligand für das CuBr sowie einer entsprechenden Menge des Monomers DEAEMA für eine gewünschte Kettenlänge von  $DP_{\text{target}} = 200$  versetzt. Zur Optimierung der Versuchsbedingungen wurde die Reaktionstemperatur variiert und die Reaktion für jeweils 12 h bei RT, 55 °C bzw. 75 °C durchgeführt. Die Charakterisierung der Partikel erfolgte nach dem Aufreinigen und Trocknen durch FTIR-Spektroskopie (Abbildung 84) und thermogravimetrische Analyse (Tabelle 17).

Die charakteristischen Peaks des Polymers pDEAEMA sind die CH<sub>2</sub>- und N-CH<sub>2</sub>-Valenzschwingungen bei 2966 bzw. 2927 cm<sup>-1</sup> und 2802 cm<sup>-1</sup>, die C=O-Valenzschwingung und C-O-C-Streckschwingung des Polymethacrylatrückgrates (1725 bzw. 1146 cm<sup>-1</sup>), sowie die Bande der C-N-Schwingung bei 1448 cm<sup>-1</sup> (überlagert von den CH<sub>2</sub>-Deformationsschwingungen).<sup>[199]</sup> Diese Absorptionsbanden lassen sich bei allen synthetisierten Partikeln finden und zuordnen. Quantitativ lässt sich in den FTIR-Spektren hier kaum ein Unterschied ausmachen, wodurch keine Aussage über eine mögliche Verbesserung der Polymerisation durch Erhöhung der Reaktionstemperatur getroffen werden kann.

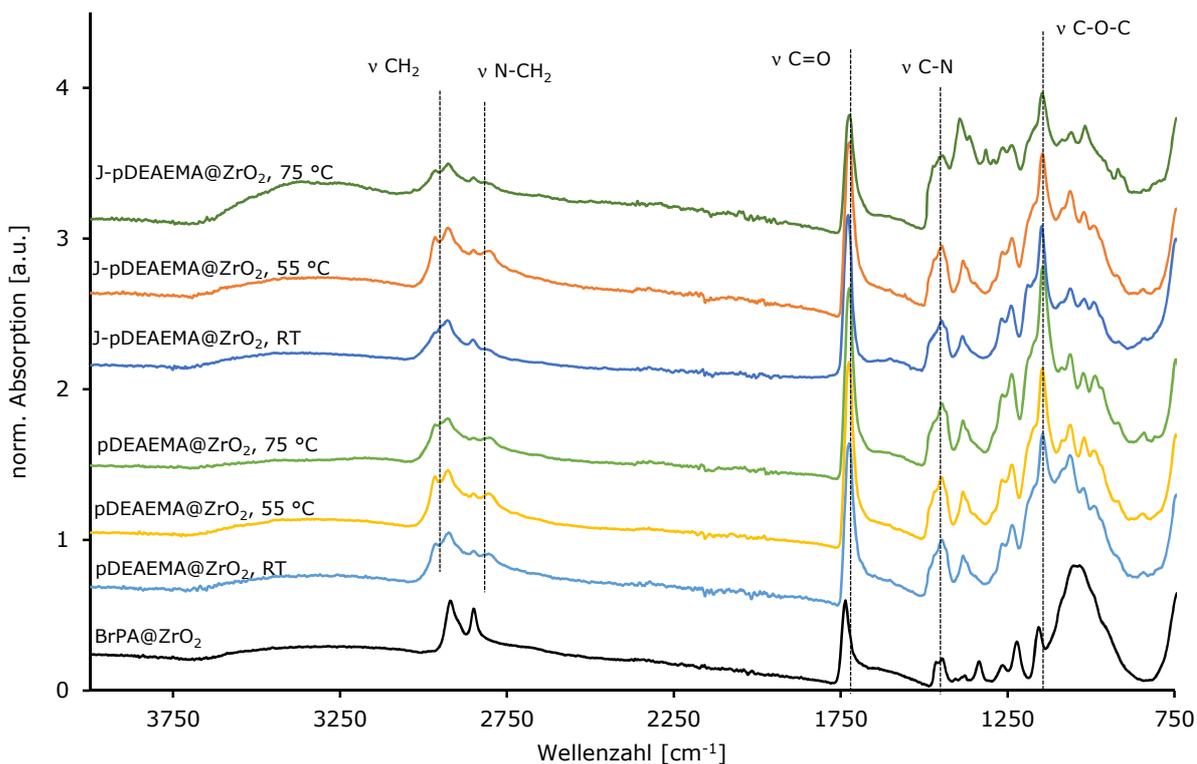


Abbildung 84: FTIR-Spektren der pDEAEMA@ZrO<sub>2</sub>-Partikel im Vergleich zu Initiator-modifizierten BrPA@ZrO<sub>2</sub>-Partikeln. Polymerisation in MeOH:H<sub>2</sub>O (4:1, v:v) mit 2,2'-Bipyridin und CuBr unter Variation der Reaktionstemperatur zwischen RT, 55 °C und 75 °C. (Spektren sind normiert auf einen Peak des Zr-O-Zr-Gerüsts bei 740 cm<sup>-1</sup>).

Beim Vergleich zwischen isotrop und anisotrop modifizierten Partikeln, zeigt sich eine etwas geringere Intensität der Peaks für die anisotrop modifizierten Partikel. Da durch die anisotrope Modifizierung der Partikel mit dem Initiator die Polymerisation nur auf einer Hemisphäre der Partikel stattfindet und sich damit insgesamt weniger des Polymers auf der Oberfläche befindet, unterstreicht diese Beobachtung den anisotropen Charakter der Partikel.

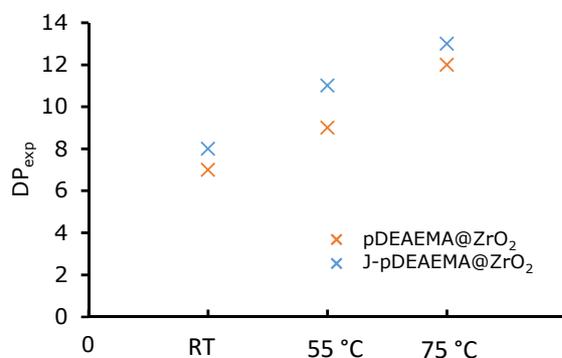
Tabelle 17: Massenverluste und Vergleich des angestrebten Polymerisationsgrades mit dem experimentell erhaltenen Polymerisationsgrad der bei unterschiedlichen Temperaturen polymerisierten pDEAEMA@ZrO<sub>2</sub>-Partikel.

	Temperatur	$\Delta m$ (25-800 °C) [%]	DP <sub>target</sub>	DP <sub>exp.</sub>
pDEAEMA@ZrO <sub>2</sub>	RT	33,7	200	7
J-pDEAEMA@ZrO <sub>2</sub>		25,2	200	8
pDEAEMA@ZrO <sub>2</sub>	55 °C	38,0	200	9
J-pDEAEMA@ZrO <sub>2</sub>		31,3	200	11
pDEAEMA@ZrO <sub>2</sub>	75 °C	46,6	200	12
J-pDEAEMA@ZrO <sub>2</sub>		34,5	200	13

Die Ergebnisse der thermischen Analyse der Partikel zeigen, dass die Massenverluste im Vergleich mit den Initiator-modifizierten Partikeln sowohl für isotrope als auch für anisotrope Partikel zunehmen. Eine Polymerisation findet demnach statt, was die Aussage der FTIR-

Analyse unterstützt. Eine Erhöhung der Versuchstemperatur auf 55 °C bzw. 75 °C sorgt bei isotrop sowie anisotrop modifizierten Partikeln für einen leichten Anstieg des gemessenen Massenverlustes. Dadurch können die experimentell bestimmten Polymerisationsgrade  $DP_{exp}$  für isotrop modifizierte Partikel von 7 auf 12 Wiederholungseinheiten gesteigert werden (siehe Übersicht in Abbildung 85). Auch für anisotrop modifizierte Partikel zeigt sich ein Anstieg des Massenverlustes mit steigender Temperatur.  $DP_{exp}$  kann hier von 8 auf 13 Wiederholungseinheiten angehoben werden. Der angestrebte Polymerisationsgrad von 200 wird dennoch bei allen Temperaturen deutlich unterschritten.

Es zeigt sich, dass der berechnete Polymerisationsgrad für anisotrop modifizierte Partikel geringfügig höher ist als für die bei gleicher Temperatur isotrop funktionalisierten Partikel. Da nur auf einer Partikelseite eine Polymerisation stattfindet, während die andere frei bleibt, ergibt sich für die Polymerketten ein größeres Volumen zur Ausbreitung. Der sterische Anspruch und die entstehende Diffusionsbarriere für die Reaktion mit weiteren Monomeren nimmt dadurch ab und kann zu besseren Umsätzen führen. Darüber hinaus wird bei der Berechnung der gesamte Massenverlust dem Polymer zugeordnet, Initiatormoleküle sowie bei Janus-Partikeln auf der zweiten Hemisphäre vorhandenes TODS werden vernachlässigt und können die berechneten  $DP_{exp}$  verfälschen.



**Abbildung 85:** Abhängigkeit des experimentell erhaltenen Polymerisationsgrades  $DP_{exp}$  der verschiedenen isotropen und anisotropen pDEAEMA@ZrO<sub>2</sub>-Partikel von der Polymerisationstemperatur.

Die Gründe für das Erreichen der sehr geringen berechneten minimalen Polymerisationsgrade sind vielfältig. Zum einen wurde in der Berechnung nach Gleichung (9) vereinfacht die optimistische Annahme getroffen, dass 25 % der Initiatormoleküle auf der Oberfläche eine Polymerisation starten. In der Literatur werden Initiatoreffizienzen von 3 bis 24 % beschrieben.<sup>[92]</sup> Wird also angenommen, dass ein deutlich geringerer Anteil der Initiatormoleküle wirklich eine Reaktion startet, ergeben sich dadurch höhere berechnete Polymerisationsgrade, weshalb die hier angegebenen Werte als „minimale

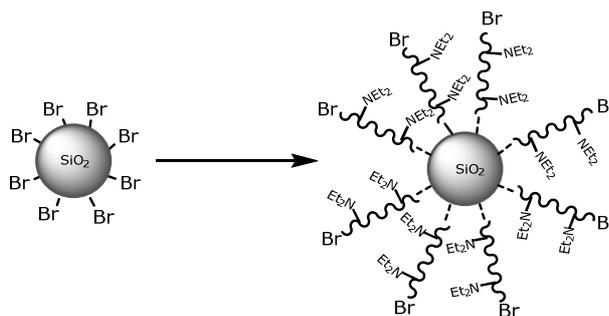
Polymerisationsgrade“ zu verstehen sind. So würde sich für eine angenommene Initiatoreffizienz von 3 % beispielsweise für die isotrop modifizierte pDEAEMA@ZrO<sub>2</sub>-Partikel bei einer Polymerisationstemperatur von 75 °C ein maximaler Polymerisationsgrad von 114 ergeben.

Dennoch bleibt der Monomerumsatz der hier gezeigten Partikel sehr gering. Möglicherweise war die Reaktionszeit mit 12 h zu kurz gewählt und die eingesetzte Menge an Monomer konnte in dieser Zeit nicht vollständig umgesetzt werden und verblieb in Lösung. Dagegen spricht allerdings eine Studie der Forschergruppe um Fielding. In dieser wurde zwar keine direkte Monomerkonversion angegeben, sondern die ellipsometrisch bestimmte Dicke der Polymerbürsten auf der Oberfläche von Si-Wafern. Jedoch verzeichnen sie nach etwa 7 h keinen bedeutenden Anstieg der Schichtdicke mehr.<sup>[201]</sup> Eine andere Veröffentlichung von Qian *et al.* berichtet von Monomerkonversionen im Bereich 39-74 % für eine Polymerisation von DEAEMA ausgehend von einem Macroinitiator in Lösung mit einer Reaktionszeit von 24 h.<sup>[385]</sup>

Im Allgemeinen ist die Reaktionszeit einer ATRP von einer Vielzahl an Parametern abhängig. Dazu zählen insbesondere Temperatur und Lösungsmittel, Aktivität von Komplexligand und Initiator, Verhältnis Monomer/Initiator und - im Falle von oberflächeninitiierten Polymerisationen - die Verfügbarkeit des Initiators. Da dieser an der Oberfläche gebunden ist, verfügt er über eine eingeschränkte Mobilität im Vergleich zu einem gelösten Initiator, was zu einer Erhöhung der Reaktionszeit führen kann. In der hier vorliegenden Untersuchung ist möglicherweise die Verwendung des Komplexliganden 2,2'-Bipyridin ein Grund für die geringen Polymerisationsgrade. Die Aktivität von 2,2'-Bipyridin im Vergleich zu anderen Komplexliganden wie HMTETA oder PMDETA ist sehr gering.<sup>[386]</sup> Durch eine Anpassung der Reaktionsbedingungen könnte eine weitere Steigerung des Polymerisationsgrades erreicht werden.

#### *3.4.2.2 SI-ATRP von DEAEMA auf SiO<sub>2</sub>-Partikeln - Studie zu Lösungsmitteln, Liganden, Temperaturen*

Da die erhaltenen Polymerisationsgrade der ATRP von DEAEMA auf ZrO<sub>2</sub>-Partikeln unter der Verwendung von 2,2'-Bipyridin als Komplexligand nicht zufriedenstellend waren, wurde eine Untersuchung zur Verwendung von verschiedenen Liganden, Lösungsmitteln und Temperaturen an Initiator-modifizierten SiO<sub>2</sub>-Partikeln als Modellsystem durchgeführt (Abbildung 86).



Bedingungen: DEAEMA,  $DP_{\text{target}}=200$ , 18 h

Variation von Ligand/Temperatur: HMTETA/RT, PMDETA/55 °C bzw. 2,2'-Bipyridin/75 °C

Variation des Lösungsmittels: MeOH/H<sub>2</sub>O (4:1), MeOH/H<sub>2</sub>O (1:1), MeOH

**Abbildung 86: Schematische Darstellung der oberflächeninitiierten ATRP von DEAEMA auf isotrop mit Initiator modifizierten SiO<sub>2</sub>-Modellpartikeln. Bei den Versuchsbedingungen wurden einerseits das System Ligand/Temperatur und andererseits das Lösungsmittel variiert.**

Um die Versuchsbedingungen für die *grafting-from* Polymerisation von DEAEMA auf Partikeloberflächen weiter zu optimieren, kamen isotrop mit dem ATRP-Initiator 10-Dimethylethoxysilylundec-1-yl-2-brompropanoat modifizierte SiO<sub>2</sub>-Partikel (Init@SiO<sub>2</sub>) zum Einsatz. Dieser Initiator ist dem für die ZrO<sub>2</sub>-Partikel verwendeten 11-(2-Brompropanyloxy)-undecylphosphonsäure (BrPA) als Starter für die ATRP strukturell sehr ähnlich, weshalb keine nennenswerten Unterschiede in den Aktivitäten erwartet werden. Es wurden die Liganden für das Kupfer zwischen 2,2'-Bipyridin (bpy), PMDETA und HMTETA variiert und die Reaktionstemperaturen an die Liganden angepasst (75 °C für bpy, 55 °C für PMDETA, RT für HMTETA). Zusätzlich wurde das Lösungsmittel variiert, wobei MeOH/H<sub>2</sub>O-Volumengemische im Verhältnis 4:1 und 1:1 sowie reines MeOH zum Einsatz kamen. Die einzelnen Experimente liefen wie folgt ab: Die Initiator-modifizierten Partikel wurden im entsprechenden Lösungsmittel(-gemisch) dispergiert. Dann wurden Kupferkomplexligand (PMDETA, HMTETA bzw. bpy) und Monomer DEAEMA, für einen angestrebten Polymerisationsgrad von  $DP_{\text{target}} = 200$ , sowie CuBr als Übergangsmetallkatalysator hinzugefügt und für 18 h bei der oben angegebenen Temperatur polymerisiert. Nach dem Aufreinigung und Trocknen der Partikel erfolgte die Charakterisierung mittels thermogravimetrischer Analyse sowie FTIR-Spektroskopie.

In allen Versuchsreihen fiel auf, dass die Partikel, die im Lösungsmittelgemisch MeOH/H<sub>2</sub>O = 1:1 (v:v) polymerisiert wurden, nach Beendigung der Reaktionsdauer deutlich agglomeriert vorlagen. Dagegen lagen Partikel, die bei geringem Wassergehalten in MeOH/H<sub>2</sub>O = 4:1 (v:v) bzw. in MeOH polymerisiert wurden, nicht sichtbar agglomeriert vor (Abbildung 87).

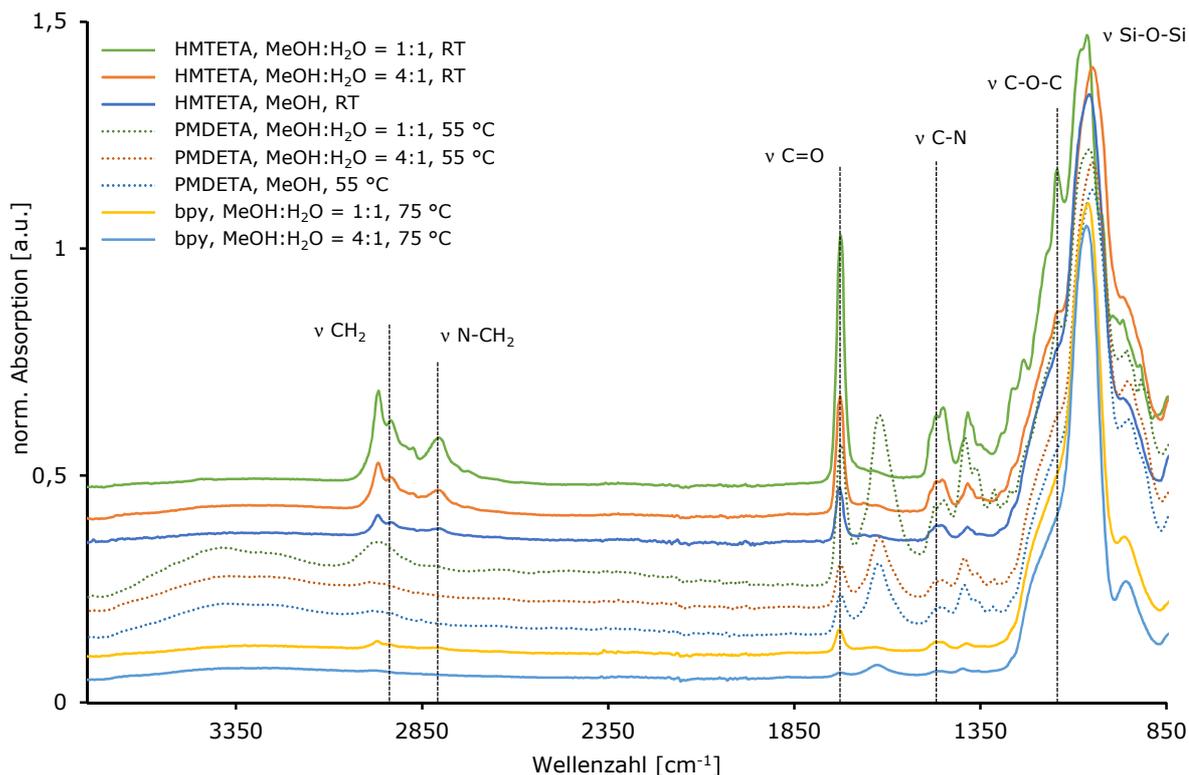


**Abbildung 87:** Beobachtung bei allen Versuchsreihen, hier gezeigt am Beispiel der Polymerisation mit HMTETA bei RT in verschiedenen Lösungsmitteln: Partikel, die in MeOH/H<sub>2</sub>O = 1:1 polymerisiert wurden sind sichtbar agglomeriert, während Partikel aus Lösungsmitteln mit weniger Wassergehalt (MeOH/H<sub>2</sub>O = 4:1 oder reines MeOH) noch immer dispergiert sind.

Versuche, die Polymerisation in reinem Wasser durchzuführen, scheiterten daran, dass die relativ hydrophoben Initiatorpartikel sich nur schlecht dispergieren ließen, so dass die Partikel von Anfang an als Agglomerate vorlagen. Die schlechtere Dispergierbarkeit der Partikel in Wasser kann auch bei Verwendung des Lösungsmittelgemischs MeOH/H<sub>2</sub>O ein Grund für die Agglomeration der Partikel sein.

Untersuchungen von Matyjaszewski *et al.* zu ATRP in wässriger Lösung und protischen Lösungsmitteln wie Alkoholen zeigen, dass unter diesen Bedingungen die Polymerisation meist schneller und unkontrollierter abläuft als in unpolaren Medien. Gründe dafür sind verschiedene Nebenreaktionen, die konkurrierend ablaufen, wenn die ATRP in protischen Lösungsmitteln durchgeführt wird. In Wasser spielt dabei die Hydrolyse des Cu(II)-Halogenkomplexes eine signifikante Rolle. Wasser solvatisiert Halogenionen deutlich besser als organische Lösungsmittel, wodurch die reversible Dissoziation des Halogenanions aus dem Metallkomplex mit der höheren Oxidationszahl eine größere Bedeutung bekommt. Durch diese Dissoziation wird die Konzentration des Deaktivators während der ATRP deutlich herabgesetzt, sodass es zu einem schnelleren, unkontrollierteren Kettenwachstum kommt.<sup>[25], 387]</sup> Dies ist ein weiterer Grund, warum die Partikel bei Polymerisation in Lösungsmittelgemischen mit hohem Wassergehalt agglomerieren.

Die FTIR-Spektren der durch verschiedene Versuchsbedingungen erhaltenen pDEAEMA@SiO<sub>2</sub>-Partikel sind in Abbildung 88 zu sehen.



**Abbildung 88:** FTIR-Spektren der durch verschiedene Reaktionsbedingungen erhaltenen pDEAEMA@SiO<sub>2</sub>-Partikel. Variiert wurden einerseits der Komplexligand für das Kupfer mit der entsprechenden Temperatur und andererseits die Zusammensetzung des Lösungsmittelgemisches (Spektren sind normiert auf einen Peak des Si-O-Si-Gerüsts bei 1065 cm<sup>-1</sup>).

Zur Identifizierung des Polymers pDEAEMA werden die wesentlichen Absorptionen der CH<sub>2</sub>- und N-CH<sub>2</sub>-Valenzschwingungen (2966 bzw. 2927 cm<sup>-1</sup> und 2802 cm<sup>-1</sup>), die C=O-Valenz- und C-O-C-Streckschwingung (1725 bzw. 1146 cm<sup>-1</sup>) sowie die Bande der C-N-Schwingung (1448 cm<sup>-1</sup>) beobachtet. Dabei ist zu beachten, dass die C-O-C-Schwingung bei 1146 cm<sup>-1</sup> im Bereich der starken Absorption der Si-O-Si-Gerüstschwingung liegt und von dieser stark überlagert wird. Die Partikel der Versuchsreihe, die mit PMDETA als Komplexliganden durchgeführt wurde, zeigen zusätzlich Absorptionen von H<sub>2</sub>O-Valenz- und Deformationsschwingungen bei 3400 cm<sup>-1</sup> (breite Bande) und 1621 cm<sup>-1</sup>, was anzeigt, dass die Partikel zum Zeitpunkt der Messung nicht vollständig getrocknet waren. Bei Betrachtung der Absorptionen des Polymers (N-CH<sub>2</sub>, C=O und C-N) zeigt sich eine Steigerung der Intensitäten und damit der Menge an Polymer auf den Partikeln in Abhängigkeit der verwendeten Komplexliganden. Die Zunahme der Intensitäten folgt dabei folgendem Trend: 2,2'-Bipyridin < PMDETA < HMTETA. Auch innerhalb der einzelnen Versuchsreihen bei Variation des Lösungsmittels lässt sich ein Trend feststellen. Hier steigt die Intensität mit zunehmendem Wassergehalt des Lösungsmittelgemisches an: MeOH < MeOH:H<sub>2</sub>O = 4:1 < MeOH:H<sub>2</sub>O = 1:1.

Die Schlussfolgerungen aus der Betrachtung der FTIR-Spektren werden durch die gemessenen Massenverluste und den dadurch berechneten minimalen Polymerisationsgraden untermauert (Tabelle 18). Eine Zunahme der Massenverluste und Polymerisationsgrade in Abhängigkeit des Komplexliganden ist von 2,2'-Bipyridin ( $DP_{\text{MeOH:H}_2\text{O}=1:1} = 7$ ) über PMDETA ( $DP_{\text{MeOH:H}_2\text{O}=1:1} = 27$ ) bis zu einem Maximum bei HMTETA ( $DP_{\text{MeOH:H}_2\text{O}=1:1} = 33$ ) zu beobachten. Ebenso zeigt sich innerhalb der Versuchsreihen bei Variation des Lösungsmittels ein ansteigender Trend mit zunehmendem Wassergehalt von reinem MeOH ( $DP_{\text{HMTETA}} = 12$ ) über MeOH:H<sub>2</sub>O = 4:1 ( $DP_{\text{HMTETA}} = 19$ ) nach MeOH:H<sub>2</sub>O = 1:1 ( $DP_{\text{HMTETA}} = 33$ ).

Dies bestätigt erneut die Ergebnisse der bisherigen Untersuchungen von ATRP in protischen Lösungsmitteln, die zeigen, dass unter diesen Bedingungen die Polymerisation schneller und unkontrollierter abläuft als in unpolaren Medien.<sup>[25], [387]</sup> Die Abhängigkeit des Polymerisationsgrades vom verwendeten Kupferkomplexliganden lässt sich durch eine Zunahme der Aktivität des Liganden erklären.<sup>[386]</sup>

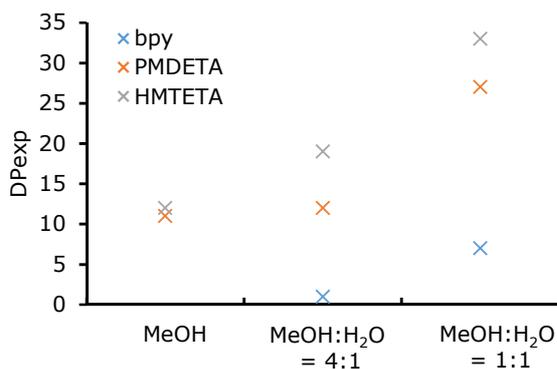
**Tabelle 18: Massenverluste und Vergleich des angestrebten Polymerisationsgrades mit dem experimentell erhaltenen Polymerisationsgrad der bei verschiedenen Reaktionsbedingungen polymerisierten pDEAEMA@SiO<sub>2</sub>-Partikel.**

	Bedingungen	$\Delta m$ (25-800 °C) [%]	$DP_{\text{target}}$	$DP_{\text{exp.}}$
pDEAEMA@SiO <sub>2</sub>	bpy, MeOH:H <sub>2</sub> O = 4:1, 75°C	16,8	200	1
	bpy, MeOH:H <sub>2</sub> O = 1:1, 75°C	27,8	200	7
	PMDETA, MeOH, 55°C	16,8	200	11
	PMDETA, MeOH:H <sub>2</sub> O = 4:1, 55°C	38,0	200	12
	PMDETA, MeOH:H <sub>2</sub> O = 1:1, 55°C	69,1	200	27
	HMTETA, MeOH, RT	38,5	200	12
	HMTETA, MeOH:H <sub>2</sub> O = 4:1, RT	52,6	200	19
	HMTETA, MeOH:H <sub>2</sub> O = 1:1, RT	80,2	200	33

Auch wenn die Optimierung der Reaktionsbedingungen deutliche Erfolge zeigte, wird der angestrebte Polymerisationsgrad von 200 hier noch nicht erreicht. Gründe dafür können vielfältig sein und wurden in Abschnitt 3.4.2.1 dargestellt.

Abbildung 89 zeigt eine Übersicht der Abhängigkeiten der berechneten Polymerisationsgrade  $DP_{\text{exp}}$  von den verwendeten Komplexliganden und Lösungsmittelgemischen.

Der höchste Massenverlust und damit der höchste erreichte Polymerisationsgrad der pDEAEMA@SiO<sub>2</sub>-Partikel wurde demnach bei Verwendung von HMTETA als Komplexligand und einer Mischung aus MeOH und Wasser im Verhältnis 1:1 als Lösungsmittel erreicht ( $\Delta m = 80,2$  %,  $DP = 33$ ).



**Abbildung 89:** Abhängigkeit des berechneten Polymerisationsgrades  $DP_{exp}$  der pDEAEMA@SiO<sub>2</sub>-Partikel vom verwendeten Komplextligand/Temperatur und Lösungsmittel.

Wie in Abbildung 87 zu sehen und dort schon diskutiert wurde, lagen die Partikel bei Verwendung dieses Lösungsmittelgemisches als Agglomerate vor. Diese ließen sich auch durch Behandlung mit Ultraschall nicht mehr redispergieren, was für spätere Anwendungen von großem Nachteil ist. Daher wurden im weiteren Verlauf der Arbeit die „zweitbesten“ Bedingungen bei der Polymerisation von pDEAEMA an Partikeloberflächen gewählt. Bei Verwendung von HMTETA als Komplextliganden und MeOH:H<sub>2</sub>O im Verhältnis 4:1 werden relativ gute Polymerisationsgrade erhalten und die Partikel liegen auch nach der Polymerisation noch dispergiert vor.

### 3.4.2.3 SI-ATRP von DEAEMA auf ZrO<sub>2</sub>-Partikeln nach optimierten Bedingungen

Die in Abschnitt 3.4.2.2 ermittelten optimierten Reaktionsbedingungen für die oberflächeninitiierte Polymerisation von DEAEMA auf SiO<sub>2</sub>-Partikeln wurden auf ZrO<sub>2</sub>-Kernpartikel übertragen. Dazu kamen isotrop sowie anisotrop mit dem Initiator 11-(2-Brompropanyloxy)undecylphosphonsäure (BrPA) modifizierte ZrO<sub>2</sub>-Partikel zum Einsatz, um sowohl vollständig polymermodifizierte als auch polymermodifizierte Partikel mit Janus-Charakter zu erhalten. Die Partikel wurden in einem Lösungsmittelgemisch aus MeOH und Wasser (4:1, v:v) dispergiert und mit HMTETA als Komplextligand für das CuBr sowie dem Monomers DEAEMA für einen angestrebten Polymerisationsgrad von  $DP_{target} = 200$  versetzt. Die Reaktionsdauer betrug 12 h bei RT. Nach der Aufreinigung und dem Trocknen der Partikel erfolgte die Charakterisierung durch FTIR-Spektroskopie (Abbildung 90) und thermogravimetrische Analyse (Tabelle 19).

Die bereits diskutierten charakteristischen Peaks des Polymers pDEAEMA (CH<sub>2</sub>- und N-CH<sub>2</sub>-Valenzschwingungen bei 2966 bzw. 2927 cm<sup>-1</sup> und 2802 cm<sup>-1</sup>, C=O-Valenzschwingung bei 1725 cm<sup>-1</sup>, C-O-C-Streckschwingung bei 1146 cm<sup>-1</sup> und C-N-Schwingung bei 1448 cm<sup>-1</sup>) sind

sowohl bei den isotrop als auch bei den anisotrop modifizierten pDEAEMA@ZrO<sub>2</sub>-Partikeln zu finden. Sie treten mit stärkerer Intensität auf als bei den in Abschnitt 3.4.2.1 gezeigten isotropen und anisotropen pDEAEMA@ZrO<sub>2</sub>-Partikel, die unter Verwendung von 2,2'-Bipyridin statt HMTETA hergestellt wurden

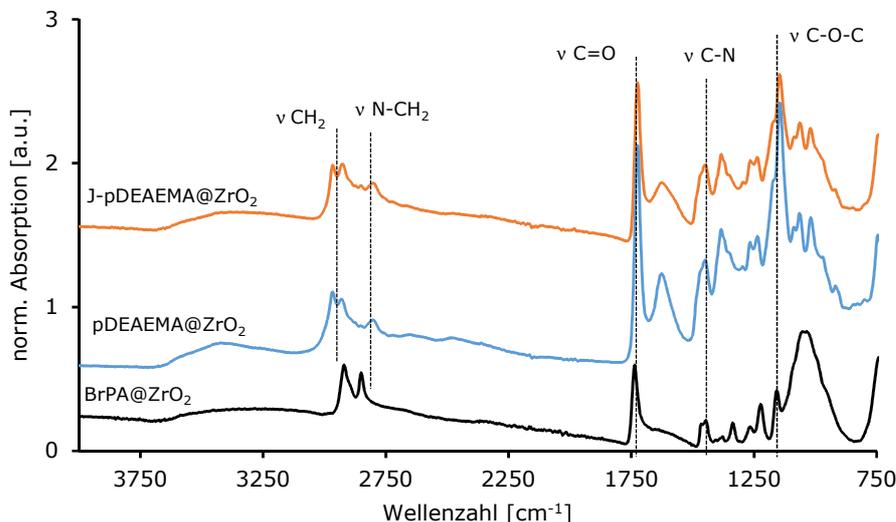


Abbildung 90: FTIR-Spektren der durch die optimierten Reaktionsbedingungen erhaltenen isotropen und anisotropen pDEAEMA@ZrO<sub>2</sub>-Partikel (Spektren sind normiert auf einen Peak des Zr-O-Zr-Gerüsts bei 740 cm<sup>-1</sup>).

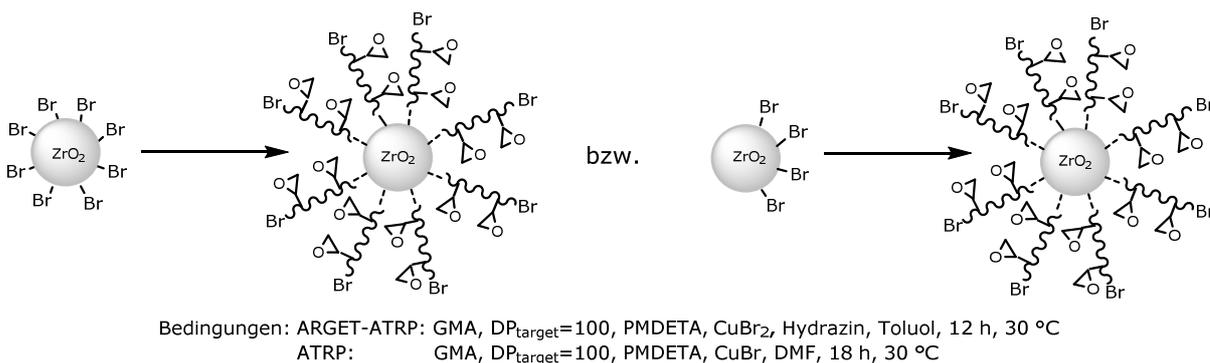
Ein Vergleich der isotropen mit den anisotropen Partikeln ergibt, dass die entsprechenden Peaks bei den isotrop modifizierten Partikeln höhere Intensitäten zeigen als bei den anisotrop modifizierten Partikeln. Dies entspricht der Erwartung, da dort nur eine Hemisphäre der Partikel mit Initiator bedeckt ist. Gleiches gilt für die aus der thermogravimetrischen Analyse erhaltenen Massenverluste, die für isotrope pDEAEMA@ZrO<sub>2</sub>-Partikel einen 19,2 % größeren Massenverlust zeigen als die entsprechenden anisotrop modifizierten Partikel. Die berechneten Polymerisationsgrade liegen mit 17 für isotrop funktionalisierte Partikel und 15 für anisotrop modifizierte Partikel nah beieinander, sodass sich hier kein deutlicher Einfluss der unmodifizierten Seite auf die Polymerisation ergibt. Die Polymerisationsgrade liegen außerdem im gleichen Bereich wie die analog hergestellten SiO<sub>2</sub>-Partikel. Das zeigt, dass diese etwas größeren Partikel bei Verwendung eines strukturell vergleichbaren Initiator-Kupplungsreagenzes als Modellpartikel für solche Optimierungsreaktionen tatsächlich geeignet sind.

Tabelle 19: Massenverluste und Vergleich des angestrebten Polymerisationsgrades mit dem experimentell erhaltenen Polymerisationsgrad unter optimierten Reaktionsbedingungen polymerisierter isotropen und anisotropen pDEAEMA@ZrO<sub>2</sub>-Partikel.

	Bedingungen	$\Delta m$ (25-800 °C) [%]	DP <sub>target</sub>	DP <sub>exp</sub>
pDEAEMA@ZrO <sub>2</sub>	MeOH/H <sub>2</sub> O (4:1), CuBr,	56,7	200	17
J-pDEAEMA@ZrO <sub>2</sub>	HMTETA	37,5	200	15

### 3.4.2.4 SI-ARGET-ATRP von GMA auf $ZrO_2$ -Partikeln

Eine direkte ATRP des negativ geladenen Monomers SPMA brachte keine zufriedenstellenden Ergebnisse, daher wurde dazu übergangen, das ungeladene Monomer Glycidylmethacrylat (GMA) durch oberflächeninitiierte ATRP auf die Partikeloberfläche aufzubringen (Abbildung 91), und anschließend die im Polymer enthaltenen Epoxygruppen durch Umsetzung mit Natriumhydrogensulfit in einer Ringöffnungreaktion in eine Sulfonatgruppe zu überführen.<sup>[194-195]</sup>



**Abbildung 91:** Schematisch Darstellung der oberflächeninitiierten ARGET-ATRP und ATRP von GMA an isotrop und anisotrop mit Initiator modifizierten  $ZrO_2$ -Partikeln. Bedingungen wurden gewählt nach Jonsson bzw. Liu.<sup>[190-191]</sup>

Zunächst wurden die Versuchsbedingungen einer ARGET-ATRP von GMA von Jonsson *et al.* übernommen und auf isotrop mit dem Initiator 11-(2-Brompropanyloxy)-undecylphosphonsäure (BrPA) modifizierte  $ZrO_2$ -Partikel übertragen.<sup>[191]</sup> Allerdings kam statt der vorgeschlagenen Ascorbinsäure hier Hydrazin als stärkeres Reduktionsmittel für  $Cu(II)$  zum Einsatz. Als Dispersionsmittel für die Partikel diente Toluol, welches mit einer entsprechenden Menge an Monomer GMA für einen angestrebten Polymerisationsgrad von  $DP_{\text{target}} = 100$  versetzt wurde. PMDETA als Komplexligand sowie  $CuBr_2$  und Hydrazin kamen hinzu. Die Reaktionsdauer betrug 12 h bei 30 °C. Nach dem Waschen und Trocknen der Partikel erfolgte die Charakterisierung durch FTIR-Spektroskopie (Abbildung 92) und thermogravimetrische Analyse.

Das Polymer pGMA zeigt neben den asymmetrischen und symmetrischen  $CH_2$ -Valenzschwingungen (2994 und 2926  $cm^{-1}$ ) und  $CH_2$ -Deformationsschwingungen (1480 und 1447  $cm^{-1}$ ) charakteristische Absorptionen der C=O-Valenz- und C-O-C-Streckschwingung des Polymethacrylatrückgrats bei 1723 bzw. 1147  $cm^{-1}$ . Darüber hinaus sind die signifikanten Peaks der C-O-C-Streckschwingung bei 1253  $cm^{-1}$  und der Absorptionen bei 905 und 844  $cm^{-1}$  zu sehen, die den Schwingungen des Epoxyringes zugeordnet werden können.<sup>[195]</sup> All diese Schwingungen

können bei den hier durch ARGET-ATRP erhaltenen pGMA@ZrO<sub>2</sub>-Partikeln nachgewiesen werden, d. h. eine erfolgreiche Polymerisation an der Partikeloberfläche hat stattgefunden.

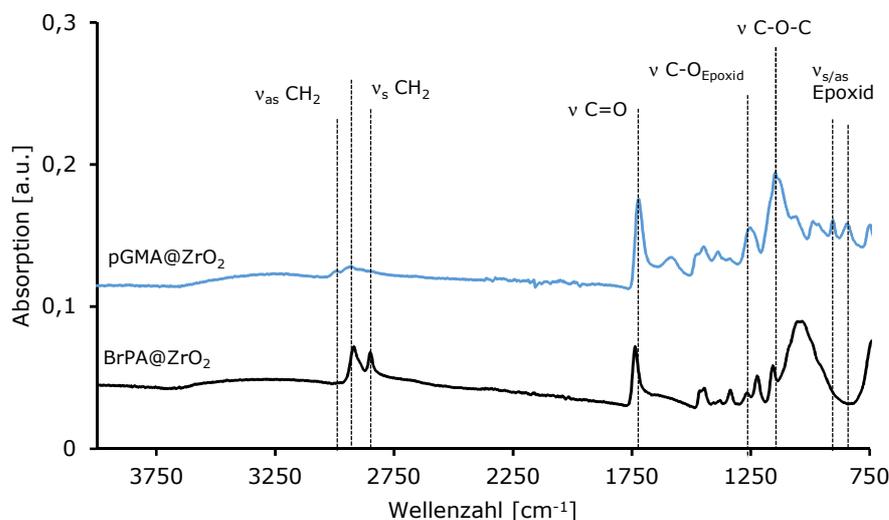


Abbildung 92: FTIR-Spektren der durch ARGET-ATRP hergestellten pGMA@ZrO<sub>2</sub>-Partikel.

Der Massenverlust der pGMA@ZrO<sub>2</sub>-Partikel beträgt 77,6 %. Dies entspricht einem berechneten minimalen Polymerisationsgrad von 24. Die Gründe dafür, dass der angestrebte Polymerisationsgrad von 100 nicht erreicht wurde, unterscheiden sich nicht von denen, die für das Monomer DEAEMA diskutiert wurden und sind in Abschnitt 3.4.2.1 beschrieben.

Jonsson *et al.* geben unter den hier genannten Bedingungen eine Monomerumsetzung von 33 % bei einer Reaktionszeit von drei Stunden an.<sup>[191]</sup> Allerdings beschreiben die Autoren eine Polymerisation in Lösung, sodass ein möglicher Grund hier die fehlende Mobilität des Initiators durch Anbindung an die Partikeloberfläche sein kann. Eine Anpassung der Reaktionsbedingungen in Bezug auf Lösungsmittel, Aktivität des Komplexliganden und Reaktionstemperaturen sollte zu einer Steigerung des Polymerisationsgrades führen.

#### 3.4.2.5 SI-ATRP von GMA auf ZrO<sub>2</sub>-Partikeln

Als weitere Variante wurden Bedingungen einer klassischen ATRP in Anlehnung an Liu *et al.* gewählt (Abbildung 91).<sup>[190]</sup> Hierbei wurden isotrope und anisotrope mit dem Initiator 11-(2-Brompropanyloxy)undecylphosphonsäure (BrPA) modifizierte Partikel eingesetzt und in DMF dispergiert. Hinzu kam eine Monomermenge an GMA für einen angestrebten Polymerisationsgrad von  $DP_{\text{target}} = 100$ . Als Komplexligand für CuBr kam PMDETA zum Einsatz. Nach einer Reaktionszeit von 18 h bei 30 °C wurden die erhaltenen Partikel gewaschen, getrocknet und durch FTIR-Spektroskopie (Abbildung 93) sowie TG-Analyse (Tabelle 20) charakterisiert.

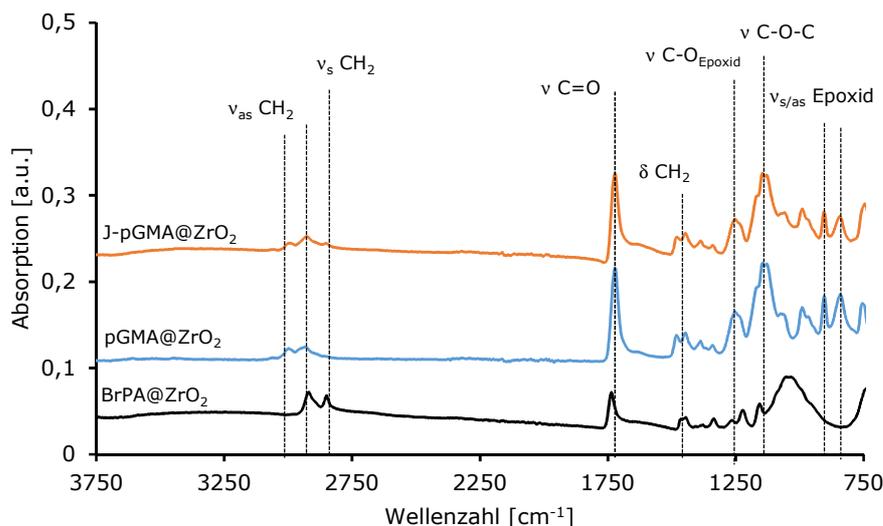


Abbildung 93: FTIR-Spektren der durch ATRP hergestellten isotropen und anisotropen pGMA@ZrO<sub>2</sub>-Partikel.

Bei den durch klassische ATRP hergestellten Partikeln zeigen sich ebenfalls die charakteristischen Banden des Polymers pGMA (C=O-Valenz- und C-O-C-Streckschwingung bei 1723 bzw. 1147 cm<sup>-1</sup>, C-O-C-Streckschwingung des Epoxids bei 1253 cm<sup>-1</sup> und Peaks des Epoxyringes bei 905 und 844 cm<sup>-1</sup>) neben den asymmetrischen und symmetrischen CH<sub>2</sub>-Valenzschwingungen (2994 und 2926 cm<sup>-1</sup>) und CH<sub>2</sub>-Deformationsschwingungen (1480 und 1447 cm<sup>-1</sup>). Eine Polymerisation von GMA auf der Oberfläche der Partikel hat folglich stattgefunden. Da der Peak der Zr-O-Zr-Gerüstschwingung bei 740 cm<sup>-1</sup> durch weitere Polymerpeaks überlagert wird, ist in diesem Fall keine Normierung der Spektren möglich. Eine quantitative Aussage zum Vergleich der isotrop und anisotrop funktionalisierten Partikel lässt sich daher nicht treffen.

Bei Betrachtung der Massenverluste der entsprechenden Partikel wird deutlich, dass die anisotropen Partikel einen um 39,3 % geringeren Massenverlust gegenüber den isotrop modifizierten pGMA@ZrO<sub>2</sub>-Partikeln zeigen, da hier nur eine Seite der Partikel mit Initiator modifiziert wurde. Die berechneten Polymerisationsgrade liegen mit 29 für isotrop und 26 für anisotrop mit pGMA funktionalisierte Partikel nah beieinander. Auch unter diesen Bedingungen wird der angestrebte Polymerisationsgrad von 100 nicht erreicht, was an den bereits diskutierten Gründen liegen kann.

Liu *et al.* beschreiben in ihrer Veröffentlichung einen linearen Anstieg der Monomerkonversion mit der Reaktionszeit bei oberflächeninitiiert ATRP von GMA auf Magnesiumhydroxid-Partikeln mit einem Durchmesser von 1,5 µm. Dabei wird nach 300 min eine Umsetzung von lediglich 7 % des eingesetzten Monomers erreicht.<sup>[190]</sup> Durch eine Erhöhung der Reaktionsdauer auf 18 h bei den hier gezeigten pGMA@ZrO<sub>2</sub>-Partikeln konnte der Umsatz deutlich gesteigert

werden. Anpassungen der Reaktionsbedingungen könnten zu einer weiteren Verbesserung des Polymerisationsgrades führen. Für die in dieser Arbeit durchgeführten folgenden Untersuchungen ist der erreichte Polymerisationsgrad völlig ausreichend. Daher wurde hier auf eine weitere Optimierung verzichtet und für nachstehende Versuche die angegebenen Reaktionsbedingungen verwendet.

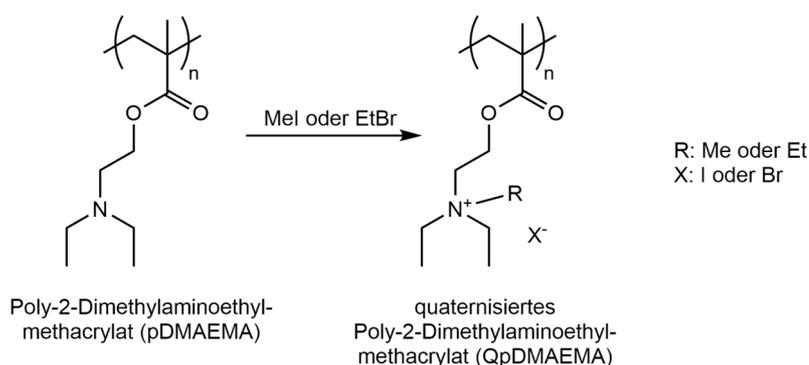
**Tabelle 20: Massenverluste und Vergleich des angestrebten Polymerisationsgrades mit dem experimentell erhaltenen Polymerisationsgrad der durch ATRP hergestellten isotropen und anisotropen pGMA@ZrO<sub>2</sub>-Partikel.**

	Bedingungen	$\Delta m$ (25-800 °C) [%]	DP <sub>target</sub>	DP <sub>exp</sub>
pGMA@ZrO <sub>2</sub>	DMF, CuBr, PMDETA	85,9	100	29
J-pGMA@ZrO <sub>2</sub>		46,6	100	26

### 3.4.3 Funktionalisierung der Polymerketten am Partikel

#### 3.4.3.1 Quaternisierung von pDEAEMA@ZrO<sub>2</sub> mit Ethylbromid und Methyljodid

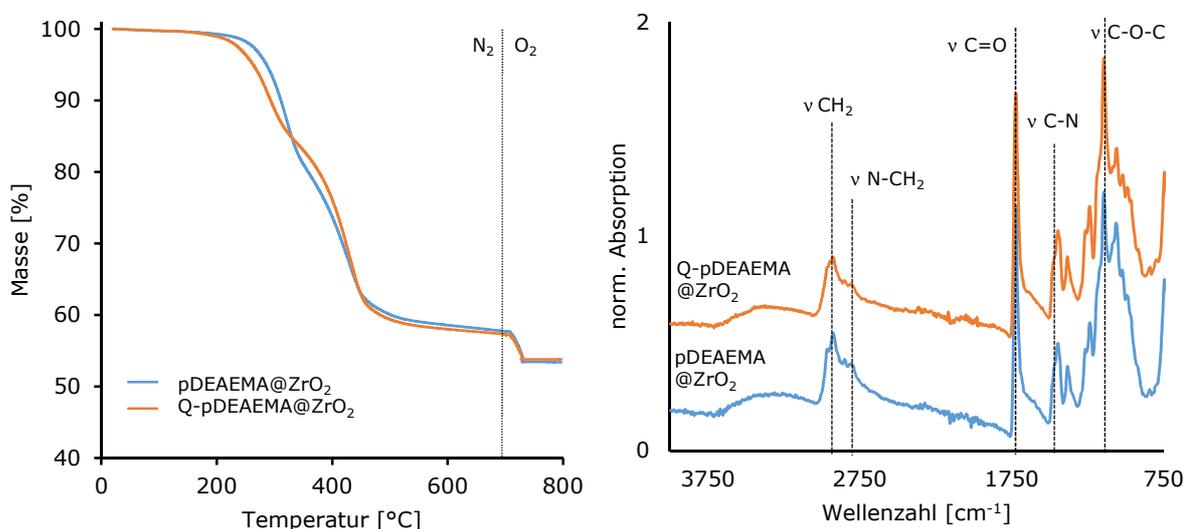
Zur Erzeugung positiv geladener funktioneller Gruppen im an die Partikel gebundenen Polymer pDEAEMA wurden die vorhandenen Aminogruppen gemäß des in Abbildung 94 dargestellten Schemas durch Alkylierung mit Ethylbromid (EtBr) oder Methyljodid (MeI) zu quartären Ammoniumgruppen umgesetzt.<sup>[202-203]</sup> Dazu wurden die isotrop bzw. anisotrop mit pDEAEMA funktionalisierten Partikel in Isopropanol dispergiert, mit einem Überschuss des entsprechenden Alkylierungsreagenzes versetzt und dann für 24 h (EtBr) bzw. 48 h (MeI) bei RT gerührt. Die Charakterisierung der Partikel erfolgte nach Aufreinigung und Trocknen durch FTIR-Spektroskopie, TG-Analyse und teilweise mit pH-abhängigen Zeta-Potentialmessungen.



**Abbildung 94: Schematische Darstellung der Quaternisierung der Aminogruppen von pDEAEMA mit EtBr bzw. MeI.**

## Quaternisierung mit EtBr

Abbildung 95 zeigt die Kurven der thermogravimetrischen Analyse (links) sowie die FTIR-Spektren der pDEAEMA@ZrO<sub>2</sub>-Partikel (rechts) vor und nach der Quaternisierung am Beispiel der isotrop funktionalisierten Partikel.



**Abbildung 95:** Thermogravimetrische Analyse (links) und FTIR-Spektren (rechts) der isotropen pDEAEMA@ZrO<sub>2</sub>-Partikel vor und nach der Quaternisierung mit EtBr. Die TGA-Messung erfolgte – nach vorgeschaltetem Vakuumschritt von 30 min bei 100 °C – von 25-700 °C unter Stickstoff- und von 700-800 °C unter Stickstoff-/Sauerstoffatmosphäre.

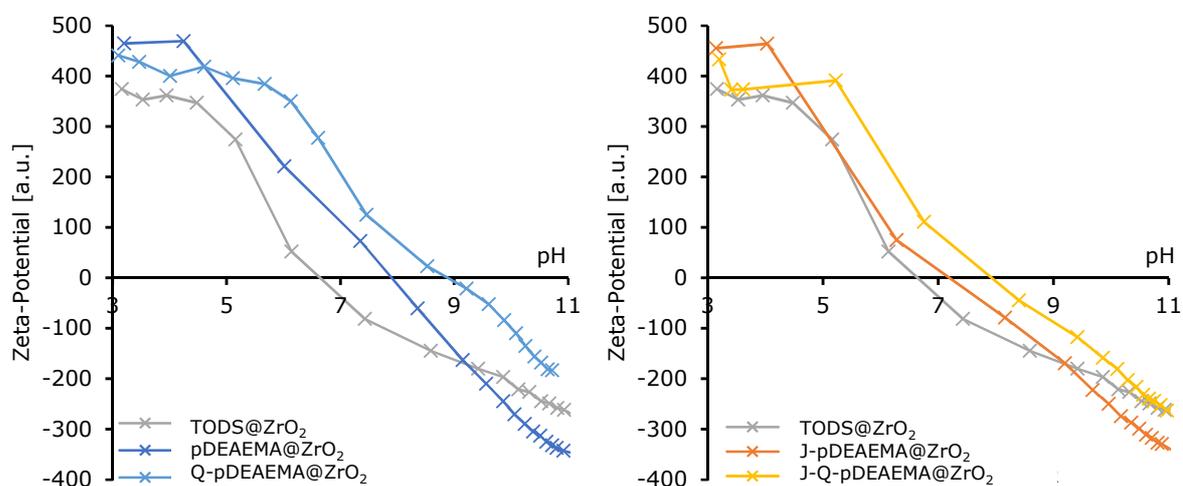
Die TG-Kurven vor und nach der Quaternisierung zeigen einen sehr ähnlichen Massenverlust von 46,6 % bzw. 46,2 %, wodurch sich noch keine Rückschlüsse auf eine erfolgreiche Umsetzung ziehen lassen. Lediglich der Verlauf der Kurve ist etwas unterschiedlich, was für eine Veränderung der Organik an der Oberfläche sprechen könnte. Für die entsprechenden anisotropen Partikel ergibt sich ein leicht erhöhter Massenverlust von 29,7 % für die quaternisierten Partikel im Vergleich zu 25,2 % für die Partikel vor der Umsetzung (Tabelle 21).

Auch in den FTIR-Spektren sind keine deutlichen Veränderungen sichtbar. Denkbar wäre hier allenfalls ein Anstieg der Intensitäten der C-N-Schwingungen, da durch die Quaternisierung eine weitere C-N-Bindung geknüpft wird und sonst keine weiteren Veränderungen auftreten sollten. Dass trotzdem tatsächlich eine Umsetzung stattgefunden hat und eine Positivierung der Oberfläche erreicht wurde, kann durch pH-abhängige Zeta-Potentialmessungen deutlich gemacht werden.

**Tabelle 21: Massenverluste und durch pH-abhängige Zeta-Potentialmessungen erhaltene Isoelektrische Punkte (IEP) der isotropen und anisotropen pDEAEMA@ZrO<sub>2</sub>-Partikel vor und nach der Quaternisierung mit EtBr.**

	$\Delta m$ (25-800 °C) [%]	IEP [pH]
TODS@ZrO <sub>2</sub>	-	6,7
pDEAEMA@ZrO <sub>2</sub>	46,6	7,9
Q-pDEAEMA@ZrO <sub>2</sub> (EtBr)	46,2	8,9
J-pDEAEMA@ZrO <sub>2</sub>	25,2	7,2
J-Q-pDEAEMA@ZrO <sub>2</sub> (EtBr)	29,7	7,9

Abbildung 96 zeigt die Kurven der pH-abhängigen Zeta-Potentialmessungen der isotropen (links) und anisotropen (rechts) pDEAEMA@ZrO<sub>2</sub>-Partikel vor und nach der Quaternisierung mit EtBr. Die daraus ermittelten isoelektrischen Punkte (IEP) der Partikel sind in Tabelle 21 zu finden. Sowohl bei den anisotrop als auch bei den isotrop funktionalisierten Partikeln zeigt sich, dass die Quaternisierung der Partikel eine Verschiebung des isoelektrischen Punktes hin zu höheren pH-Werten von 7,9 auf 8,9 für isotrope Partikel bzw. von 7,2 auf 7,9 für anisotrope Partikel bewirkt. Die Partikel tragen somit nach der Quaternisierung über einen größeren Bereich eine positive Ladung. Dabei ist die Verschiebung bei den isotrop modifizierten Partikeln etwas deutlicher ausgeprägt als bei den anisotrop funktionalisierten Partikeln. Dies entspricht der Erwartung, da im anisotropen Fall nur eine Hemisphäre mit Polymer bedeckt ist und folglich die Ladung ebenfalls geringer ist.



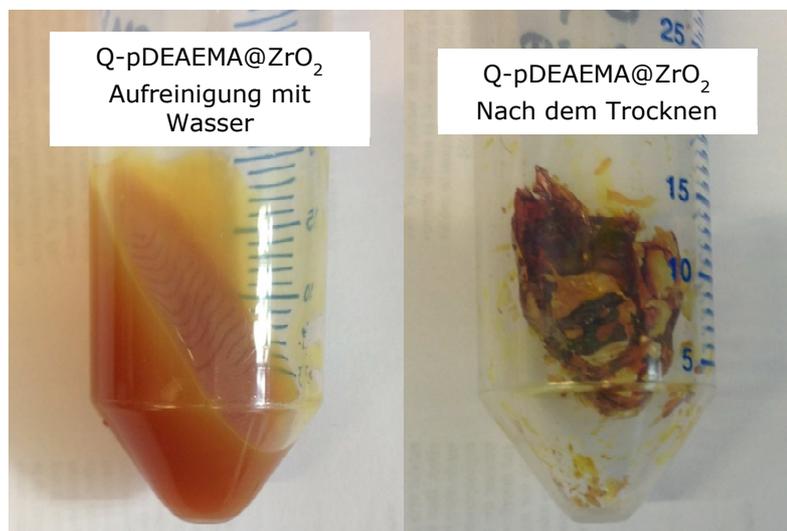
**Abbildung 96: Verlauf der pH-abhängigen Zeta-Potentialmessungen der isotropen (links) und anisotropen (rechts) pDEAEMA@ZrO<sub>2</sub>-Partikel vor und nach der Quaternisierung mit EtBr.**

Dass auch die pDEAEMA@ZrO<sub>2</sub>-Partikel bei niedrigen pH-Werten ein hohes positives Zeta-Potential zeigen, liegt daran, dass die enthaltenen Aminogruppen bei diesen pH-Werten protoniert vorliegen und daher positiv geladen sind. Die Verschiebung des isoelektrischen Punktes spricht für eine erfolgreiche Quaternisierung. Beim Vergleich der isotropen mit den

anisotropen pDEAEMA-modifizierten Partikel fällt auf, dass die entsprechenden isoelektrischen Punkte der anisotropen Partikel insgesamt etwas geringer ausfallen als die der isotrop modifizierten Partikel und sie demnach weniger Ladung auf der Oberfläche tragen. Die Kurven und isoelektrischen Punkte der anisotropen pDEAEMA@ZrO<sub>2</sub>-Partikel liegen näher an den eingesetzten TODS@ZrO<sub>2</sub>-Partikeln als die isotrop funktionalisierten Polymerpartikel. Dies liefert einen Hinweis darauf, dass es sich hier um eine anisotrope Modifizierung handelt.

### Quaternisierung mit MeI

Bei der Aufreinigung der mit MeI quaternisierten Partikel durch Waschen mit Wasser fiel auf, dass die Partikel stark an Volumen zunahmten, was beim Waschen mit Isopropanol nicht der Fall war. Nach dem Trocknen blieb nur ein geringer Anteil des Volumens zurück (Abbildung 97).



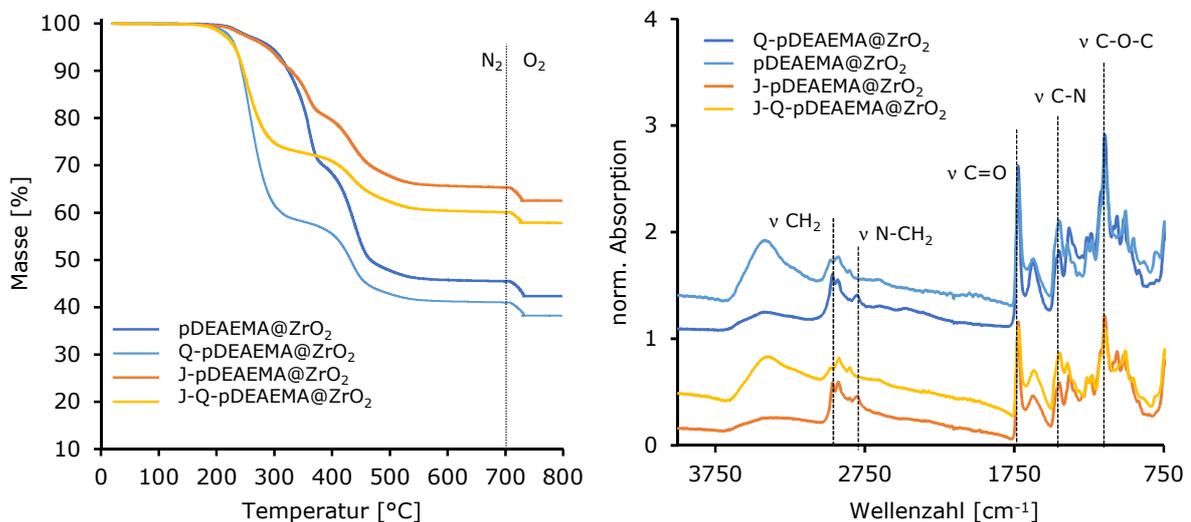
**Abbildung 97: Q-pDEAEMA@ZrO<sub>2</sub>-Partikel bei Aufreinigung mit Wasser vor und nach dem Trocknen.**

Dieser Effekt war reversibel, die Partikel waren auch nach dem Trocknen wieder vollständig in Wasser dispergierbar. Der Grund hierfür ist das Quellverhalten des Polyelektrolyten im Lösungsmittel. Wasser ist aufgrund seiner Polarität ein sehr gutes Lösungsmittel für das ebenfalls stark polare Polymer. Bei der Solvation der Polymerstränge entsteht ein Entropiegewinn durch Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und Polymer. Die Polymerstränge erlangen eine eher gestreckte Form. Zusätzlich haben die ionischen Gruppen des Polymers einen Einfluss auf die Konformation der Polymerketten. In Wasser versuchen die frei beweglichen Gegenionen (hier das negative Iodid I<sup>-</sup>) sich gleichmäßig auf das ihnen zur Verfügung stehende Volumen zu verteilen, wohingegen die positiven Ammoniumfunktionalitäten an den Polymersträngen zurückbleiben. Durch die Verteilung der

Gegenionen auf ein größeres Volumen verarmen die mit fixierten Ladungen bestückten Polymerketten an Anionen und nehmen durch elektrostatische Abstoßung eine gestreckte Konformation ein.<sup>[388-389]</sup>

Bei nicht quaternisiertem pDEAEMA ist ein solches Quellverhalten ebenfalls in verschiedenen Veröffentlichungen z. B. von Cheesman, Fielding und Pikabea dokumentiert.<sup>[199, 201, 390]</sup> Allerdings ist das nicht quaternisierte Polymer als schwacher Elektrolyt dabei hinsichtlich der Quellung einer starken pH-Abhängigkeit unterworfen. Bei niedrigen pH-Werten sind die Aminogruppen des Polymers protoniert. Es finden die oben genannten Wechselwirkungen der Polymerstränge mit dem Lösungsmittel Wasser statt, wodurch es zur Streckung der Polymerketten kommt. Bei steigendem pH-Werten liegen die Aminogruppen zunehmend weniger protoniert vor und die durch die Ionisierung auftretenden Effekte gehen zurück. Die Polymerketten kollabieren und liegen in knäuelartiger Konformation vor. Geoghegan *et al.* beobachteten, dass durch oberflächeninitiierte ATRP hergestellte pDEAEMA Polymerbürsten in saurer Umgebung eine - verglichen mit neutralem oder basischem Medium - etwa doppelte Schichtdicke aufweisen.<sup>[391]</sup>

Abbildung 98 zeigt die Kurven der thermogravimetrischen Analyse (links) sowie die FTIR-Spektren (rechts) der isotropen bzw. anisotropen pDEAEMA@ZrO<sub>2</sub>-Partikel vor und nach der Quaternisierung mit MeI. Eine Zusammenfassung der Massenverluste der Partikel ist in Tabelle 22 zu finden.



**Abbildung 98:** Thermogravimetrische Analyse (links) und FTIR-Spektren (rechts) der pDEAEMA@ZrO<sub>2</sub>-Partikel vor und nach der Quaternisierung mit MeI. Die TGA-Messung erfolgte – nach vorgeschaltetem Vakuumschritt von 30 min bei 100 °C – von 25-700 °C unter Stickstoff- und von 700-800 °C unter Stickstoff-/Sauerstoffatmosphäre.

Die TG-Kurven der pDEAEMA@ZrO<sub>2</sub>-Partikel zeigen sowohl bei den anisotrop als auch bei den isotrop modifizierten Partikeln einen höheren Massenverlust nach der Quaternisierung. Dieser

Effekt zeigt sich hier deutlicher als bei den mit EtBr quaternisierten Partikeln, da Iodid als Gegenion deutlich schwerer ist als Bromid, und zwar schwerer als die zusätzliche CH<sub>2</sub>-Gruppe bei EtBr im Vergleich zu MeI. Der Verlauf der Kurven ändert sich vor und nach der Quaternisierung, was ebenfalls auf eine Veränderung der Organik an der Oberfläche hindeutet. Die Zersetzung findet in beiden Fällen in zwei deutlich voneinander abgegrenzten Stufen statt. Einen Großteil der ersten Stufe zwischen 170 und 400 °C bildet analog zu dem molekularen Kupplungsreagens A<sup>+</sup>C<sub>6</sub>PA (Vergleiche Abschnitt 3.3.3.3) die Zersetzung der Ammoniumkomponente des Polymers, während in der zweiten Stufe zwischen 400 und 550 °C die restliche Polymerkette abgebaut wird. Nach der Quaternisierung steigt der Anteil am Massenverlust der ersten Stufe an. Da durch die Umsetzung mit MeI eine Alkylierung der Aminogruppe stattfindet, spricht dies für eine erfolgreiche Quaternisierung.

Im IR-Spektrum sind hingegen fast keine Veränderung der Partikel vor und nach der Quaternisierung erkennbar. Denkbar wäre hier lediglich ein Anstieg der Intensitäten der C-N-Schwingungen, da ansonsten bei der Alkylierung keine weiteren Veränderungen auftreten sollten. Sichtbar ist jedoch der Anstieg der H<sub>2</sub>O-Valenzschwingungen von adsorbiertem Wasser an der breiten Bande bei 3400 cm<sup>-1</sup>. Durch die Ionisierung der Polymerketten haben die Partikel eine starke Affinität zu Wasser, sodass auch bei sorgfältigem Trocknen noch immer Reste des Lösungsmittels im FTIR-Spektrum zu finden sind.

**Tabelle 22: Massenverluste der isotropen und anisotropen pDEAEMA@ZrO<sub>2</sub>-Partikel vor und nach der Quaternisierung mit MeI.**

	$\Delta m$ (25-800 °C) [%]
pDEAEMA@ZrO <sub>2</sub>	57,7
Q-pDEAEMA@ZrO <sub>2</sub> (MeI)	61,8
J-pDEAEMA@ZrO <sub>2</sub>	37,5
J-Q-pDEAEMA@ZrO <sub>2</sub> (MeI)	42,2

Abbildung 99 zeigt den Verlauf der pH-abhängigen Zeta-Potentialkurven der isotropen pDEAEMA@ZrO<sub>2</sub>-Partikel nach Quaternisierung mit MeI im Vergleich zu den entsprechenden mit EtBr quaternisierten Partikeln. Die mit MeI quaternisierten Partikel zeigen ein hohes positives Zeta-Potential. Im Gegensatz zu den entsprechenden mit EtBr quaternisierten Partikeln ist die positive Ladung über einen sehr großen pH-Bereich stabil. Da die Zeta-Potentialmessungen nur bis zu einem pH-Wert von 11 durchgeführt wurden, und bis dahin die Ladung der Partikel noch nicht ausgeglichen werden konnte, liegt der isoelektrische Punkt der Partikel weiter im Basischen und kann hier nicht bestimmt werden.

Fest steht, dass die Umsetzung der Aminogruppen des Polymers mit MeI zu einem größeren Quaternisierungsgrad und damit auch zu einer größeren Ladungsdichte führt als die Umsetzung mit EtBr.

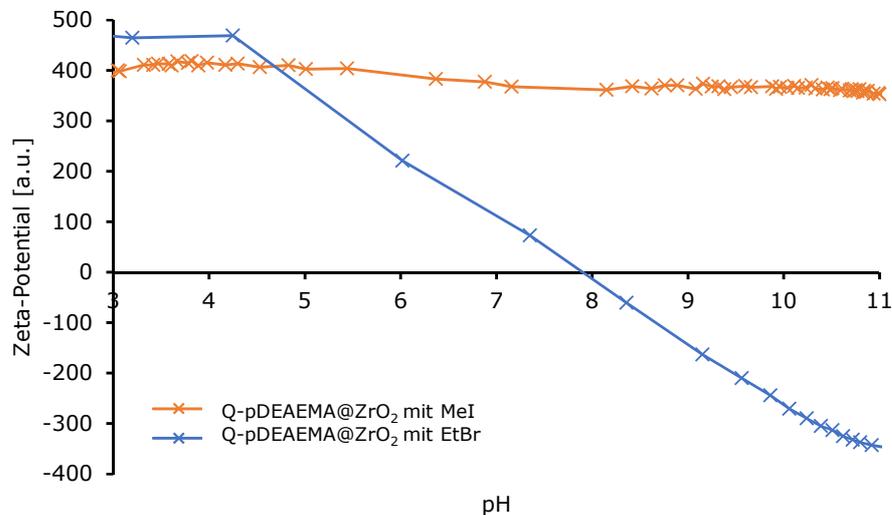


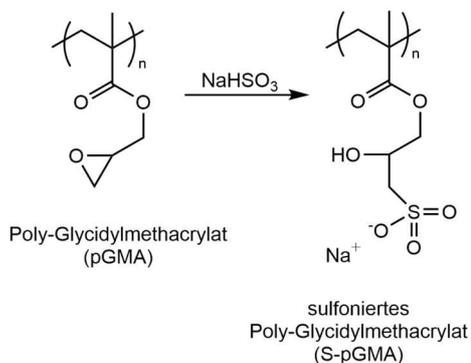
Abbildung 99: Vergleich der pH-abhängigen Zeta-Potentialkurven der mit MeI bzw. EtBr quaternisierten, isotropen pDEAEMA@ZrO<sub>2</sub>-Partikel.

Studien von Friedli *et al.* zu Einflüssen von Struktureffekten von unterschiedlichen Alkylierungsreagenzien ergaben, dass verzweigte und sterisch anspruchsvolle Reste am Alkylierungsmittel die Quaternisierungsrate deutlich verringern.<sup>[392-393]</sup> Dabei zeigten Methylgruppen die geringste sterische Hinderung und reagierten deutlich schneller als Alkylierungsreagenzien mit Ethyl- oder Propylgruppen. Größere Reste ergaben keine weitere signifikante Verringerung der Reaktionsrate mehr. Auch Lösungsmittel und Reaktionstemperatur haben einen Einfluss auf die Quaternisierungsrate. Lösungsmittel mit hohen Dipolmomenten und Dielektrizitätskonstanten wie Acetonitril, EtOH, Isopropanol, Propylenglycol und Tetrahydrofuran eignen sich für eine Alkylierung von Aminogruppen besser als Hexan oder Toluol, da sie polare Zwischenstufen besser stabilisieren können. Höhere Temperaturen und längere Reaktionszeiten erhöhen ebenfalls die Reaktionsraten. Da MeI krebserregend und stark toxisch ist, ist seine Verwendung zur Synthese von einsatzfähigen Produkten in großem Maßstab unerwünscht. Es wäre also im Hinblick auf eine spätere Anwendung ratsam, weniger toxische Alkylierungsreagenzien wie z.B. Dimethylcarbonat zu verwenden, und die Reaktionsbedingungen dementsprechend anzupassen.<sup>[394-395]</sup>

#### 3.4.3.2 Sulfonierung von GMA

Zur Erzeugung negativ geladener funktioneller Gruppen im an die Partikel gebundenen Polymer pGMA wurden die vorhandenen Epoxygruppen, wie in Abbildung 100 schematisch dargestellt,

durch eine Ringöffnungsreaktion mit Natriumhydrogensulfit ( $\text{NaHSO}_3$ ) zu Sulfonatgruppen umgesetzt.<sup>[194-195]</sup> Dazu wurden die isotrop bzw. anisotrop mit pGMA funktionalisierten Partikel in  $\text{NaHSO}_3$ , DMF und Wasser (10:30:70 Gew.-%) dispergiert und für 72 h bei 70 °C gerührt. Die Charakterisierung der Partikel erfolgte nach Aufreinigung und Trocknen durch FTIR-Spektroskopie, TG-Analyse und teilweise mit pH-abhängigen Zeta-Potentialmessungen.



**Abbildung 100:** Schematische Darstellung der Sulfonierung von pGMA durch Ringöffnung der Epoxygruppen mit  $\text{NaHSO}_3$ .

Ebenso wie bei den Q-pDEAEMA-modifizierten Partikeln konnte auch bei den sulfonierten S-pGMA@ $\text{ZrO}_2$ -Partikeln eine Zunahme des Volumens beim Waschen mit Wasser beobachtet werden. Grund für das starke Aufquellen des Polymers bei Kontakt mit Wasser ist die hohe Affinität des polaren Lösungsmittels zu den Sulfonsäuregruppen des Polymers. Dieses Verhalten ist auch für andere sulfonierte Polymere in der Literatur beschrieben. So zeigen z. B. sulfonierte Polyetheretherketone, vernetzte Polyethersulfone oder Natrium-Polystyrolsulfonat ebenfalls starkes Aufquellen in Wasser.<sup>[396-398]</sup>

Abbildung 101 zeigt die FTIR-Spektren der isotropen sowie anisotropen pGMA@ $\text{ZrO}_2$ -Partikel jeweils vor und nach der Sulfonierung der Epoxygruppen durch Ringöffnung mit  $\text{NaHSO}_3$ .

Vor der Sulfonierung der pGMA-modifizierten Partikel sind im FTIR-Spektrum die für das Polymethacrylatrückgrat charakteristischen Schwingungen der asymmetrischen und symmetrischen  $\text{CH}_2$ -Valenzschwingungen ( $2994$  und  $2926 \text{ cm}^{-1}$ ) und der  $\text{C}=\text{O}$ -Valenzschwingung ( $1723 \text{ cm}^{-1}$ ) zu erkennen. Diese werden von der Reaktion der Epoxygruppen mit  $\text{NaHSO}_3$  nicht beeinflusst und treten daher in den Spektren der sulfonierten Partikel unverändert auf. Im Gegensatz dazu lassen sich die Peaks der  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ -Streckschwingung bei  $1253 \text{ cm}^{-1}$  und der Absorptionen bei  $905$  und  $844 \text{ cm}^{-1}$ , die den Schwingungen des Epoxyringes zugeordnet werden, nach der Sulfonierung nicht mehr beobachten. Stattdessen treten die charakteristischen Absorptionsbanden der Sulfonatgruppen bei  $1224$  und  $1041 \text{ cm}^{-1}$  auf. Darüber hinaus zeigt sich in einem breiten Signal um  $3360 \text{ cm}^{-1}$  die Valenzschwingung der bei der

Ringöffnung gebildeten OH-Gruppen. Die Beobachtungen aus den FTIR-Spektren lassen darauf schließen, dass die Umsetzung der Epoxygruppen des Polymers mit  $\text{NaHSO}_3$  erfolgreich war und eine Sulfonierung stattgefunden hat.

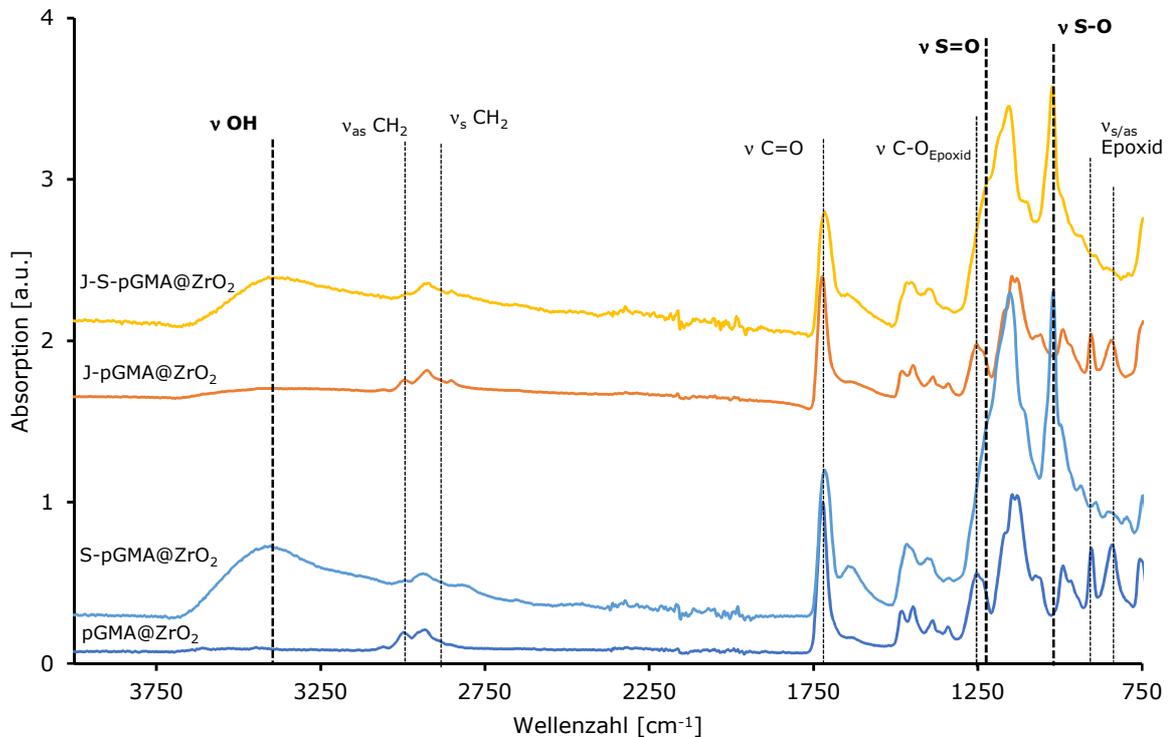


Abbildung 101: FTIR-Spektren der isotropen und anisotropen  $\text{pGMA@ZrO}_2$ -Partikel vor und nach der Sulfonierung der Epoxygruppen mit  $\text{NaHSO}_3$ .

Die Ergebnisse der thermogravimetrischen Analyse der isotropen und anisotropen  $\text{pGMA}$ -modifizierten  $\text{ZrO}_2$ -Partikel vor und nach der Sulfonierung sind in Abbildung 102 (links) zu sehen, die entsprechenden Massenverluste sind in Tabelle 23 zusammengefasst.

Die TGA-Kurven von  $\text{pGMA@ZrO}_2$ -Partikeln zeigen sowohl für eine isotrope als auch für eine anisotrope Modifizierung vor und nach der Sulfonierung eine Veränderung des Verlaufs. Die organische Funktionalisierung der nicht-sulfonierten Partikel wird dabei in einer Stufe zwischen 260 und 500 °C abgebaut. Dabei handelt es sich um den Abbau der Seitenketten und des Polymergrundgerüsts. Nach der Sulfonierung zeigt sich eine zusätzliche Zersetzungsstufe zwischen 220 und 360 °C, die dem Abbau der Sulfonsäuregruppen zugeordnet wird.<sup>[194, 399]</sup> In der anschließenden Stufe bis 500 °C werden hier ebenfalls die Seitenketten und das Polymergrundgerüst zersetzt. Der Massenverlust der isotropen  $\text{pGMA}$ -modifizierten Partikel liegt bei 77,6 % und damit 31,0 % höher als der entsprechende Massenverlust der anisotrop modifizierten Partikel (46,6 %). Durch Sulfonierung der Polymerketten wird der Massenverlust sowohl für isotrop als auch für anisotrop modifizierte Partikel um 2-3 % erhöht.

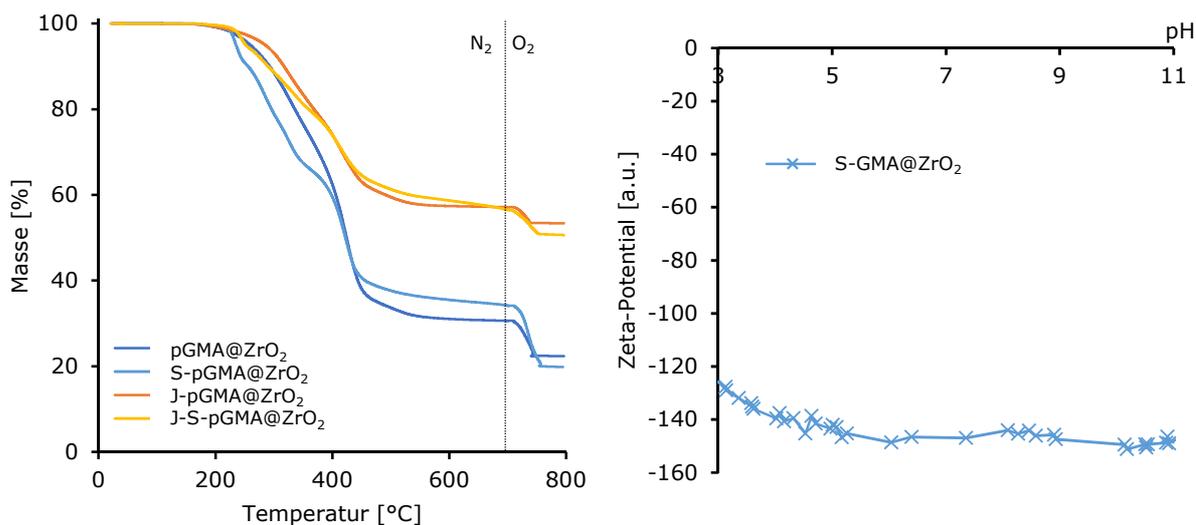


Abbildung 102: Links: Thermogravimetrische Analyse der isotropen und anisotropen pGMA@ZrO<sub>2</sub>-Partikel vor und nach der Sulfonierung der Epoxygruppen mit NaHSO<sub>3</sub>. Die TGA-Messung erfolgte – nach einem vorgeschalteten Vakuumschritt von 30 min bei 100 °C – von 25-700 °C unter Stickstoff- und von 700-800 °C unter Stickstoff-/Sauerstoffatmosphäre. Rechts: pH-abhängige Messung des Zeta-Potentials der isotropen, sulfonierten S-pGMA@ZrO<sub>2</sub>-Partikel.

Der Verlauf der pH-abhängigen Messung des Zeta-Potentials (Abbildung 102 rechts) zeigt wie erwartet ein negatives Zeta-Potential für die isotropen sulfonierten S-pGMA@ZrO<sub>2</sub>-Partikel. Darüber hinaus lässt sich aus der Auftragung des Zeta-Potentials gegen den pH-Wert eine gute Stabilität der Ladung über einen sehr breiten pH-Bereich ablesen. Der isoelektrische Punkt der Partikel liegt bei einem pH-Wert unter 3 und kann daher im hier gemessenen Bereich nicht bestimmt werden.

Tabelle 23: Massenverluste der isotropen und anisotropen pGMA@ZrO<sub>2</sub>-Partikel vor und nach der Sulfonierung mit NaHSO<sub>3</sub>.

	$\Delta m$ (25-800 °C) [%]
pGMA@ZrO <sub>2</sub>	77,6
S-pGMA@ZrO <sub>2</sub>	80,2
J-pGMA@ZrO <sub>2</sub>	46,6
J-S-pGMA@ZrO <sub>2</sub>	49,4

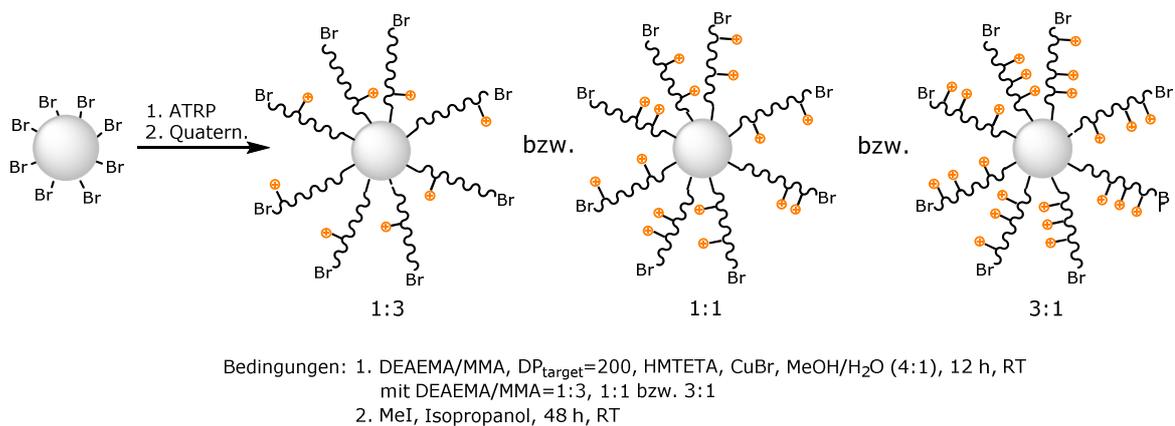
#### 3.4.4 Copolymerisation von DEAEMA bzw. GMA mit MMA

Analog zur statistischen Comodifizierung von ZrO<sub>2</sub>-Partikeln mit molekularen, ionischen Kupplungsreagenzien sollte geprüft werden, ob eine Einstellung der Ladungsdichte auch bei Verwendung von makromolekularen, ionischen Systemen möglich ist. Dazu kamen isotrop mit dem ATRP-Starter BrPA modifizierte ZrO<sub>2</sub>-Partikel in einer oberflächeninitiierten Copolymerisation von GMA bzw. DEAEMA mit dem ungeladenen Monomer MMA zum Einsatz. In einem zweiten Schritt wurden die funktionellen Gruppen der Polymersegmente von GMA bzw. DEAEMA in die entsprechenden geladenen Formen überführt. Positive Ladungen ergaben

sich durch Quaternisierung der Aminogruppen von DEAEMA mit MeI, während negative Ladungen durch Sulfonierung der Epoxygruppen von GMA mit NaHSO<sub>3</sub> generiert wurden. Die molaren Verhältnisse der Monomere GMA bzw. DEAEMA und MMA betragen 1:3, 1:1 bzw. 3:1. Die Charakterisierung der Partikel erfolgte nach dem Aufreinigen und Trocknen durch FTIR-Spektroskopie und thermogravimetrische Analyse. Um den relativen Verlauf des Zeta-Potentials und den isoelektrischen Punkt der Partikelsuspensionen zu bestimmen, wurden zusätzlich pH-abhängige Zeta-Potentialmessungen durchgeführt.

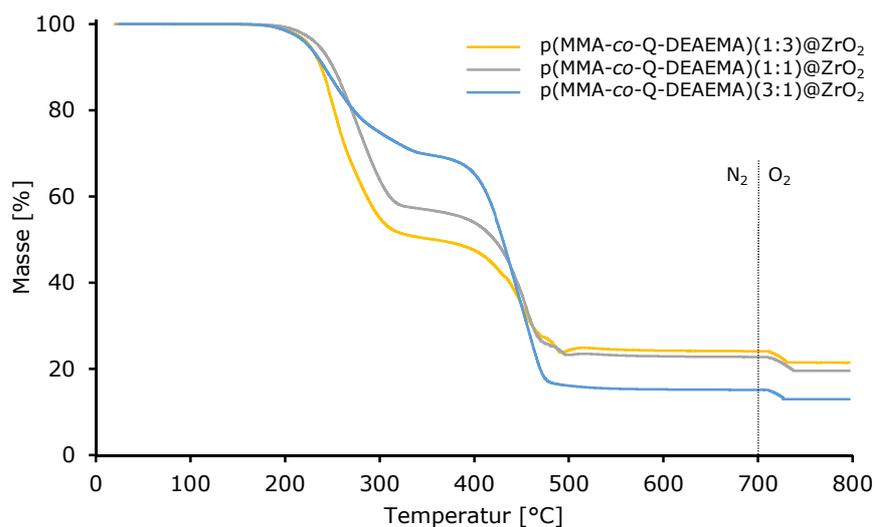
#### 3.4.4.1 Copolymerisation von DEAEMA mit MMA und anschließende Quaternisierung

Für die oberflächeninitiierte Copolymerisation von DEAEMA mit MMA auf BrPA-modifizierten ZrO<sub>2</sub>-Partikeln fanden die in Abschnitt 3.4.2.3 beschriebenen optimierten Bedingungen für die Polymerisation Anwendung. Die Polymerisation an BrPA@ZrO<sub>2</sub>-Partikeln erfolgte in einem Lösungsmittelgemisch aus MeOH und Wasser (4:1, v:v) mit HMTETA als Komplexligand und CuBr als Katalysator (Abbildung 103).



**Abbildung 103:** Schematische Darstellung der statistischen, oberflächeninitiierten Copolymerisation von DEAEMA mit MMA auf isotrop mit Initiator modifizierten ZrO<sub>2</sub>-Partikeln.

Angestrebt war ein Polymerisationsgrad von insgesamt 200 Monomereinheiten. Die eingesetzten molaren Verhältnisse der Monomere lagen bei 1:3, 1:1 bzw. 3:1. Es wurde für 12 h bei RT polymerisiert und die Partikel anschließend isoliert und aufgereinigt. Bei der anschließenden Quaternisierung der Aminogruppen diente Isopropanol als Lösungsmittel. Hinzu kam ein Überschuss an MeI und es wurde für 48 h bei RT gerührt. Nach dem Aufreinigen und Trocknen erfolgte die Charakterisierung der erhaltenen p(MMA-co-Q-DEAEMA)@ZrO<sub>2</sub>-Partikel zunächst durch thermogravimetrische Analyse. Die Ergebnisse sind in Abbildung 104 dargestellt und die Massenverluste der einzelnen Stufen in Tabelle 24 zusammengefasst.



**Abbildung 104:** TGA-Kurven der mit pMMA und Q-pDEAEMA in verschiedenen Verhältnissen durch SI-ATRP modifizierten  $ZrO_2$ -Partikel nach vorgeschaltetem Vakuumschritt von 30 min bei 100 °C. Die Messung erfolgte von 25-700 °C unter Stickstoff- und von 700-800 °C unter Stickstoff-/Sauerstoffatmosphäre.

Den höchsten Gesamtmassenverlust von 87,0 % erreichen  $p(MMA-co-Q-DEAEMA)@ZrO_2$ -Partikel, die in einem Verhältnis MMA:DEAEMA = 3:1 modifiziert wurden, gefolgt von 80,4 % für das Verhältnis 1:1 und 78,5 % für MMA:DEAEMA = 1:3. Damit ist der Gesamtmassenverlust für die Partikel mit höherem Anteil an MMA größer als für Partikel, die weniger MMA enthalten. Da quaternisiertes DEAEMA mit 280,21 g/mol eine größere Molmasse besitzt als MMA (100,10 g/mol) sollte mit steigendem Anteil an DEAEMA der Gesamtmassenverlust zunehmen. Dass dies nicht der Fall ist, liegt möglicherweise darin begründet, dass die Zusammensetzung des Copolymers an der Partikeloberfläche nicht exakt mit der Zusammensetzung der Monomermischung übereinstimmt.

Die Zersetzung der  $p(MMA-co-Q-DEAEMA)@ZrO_2$ -Partikel verläuft in zwei Stufen. Die erste Stufe liegt zwischen 160 und 350 °C und zeigt einen steigenden Massenverlust von 31,2 % über 42,9 % auf 49,6 % mit zunehmendem Anteil an Monomer DEAEMA an. Dieser Massenverlust wird durch die Zersetzung der Ammoniumkomponente des quaternisierten Polymers hervorgerufen. Die zweite Stufe beginnt bei 350 °C und ist bei 500 °C abgeschlossen. Hier zeigt sich ein abfallender Massenverlust von 53,6 % über 33,7 % auf 30,0 % mit abnehmendem Anteil an MMA in der Reaktion. In dieser Stufe wird einerseits MMA zersetzt, andererseits hat auch der Abbau des Polymerrückgrats von DEAEMA einen Anteil an dieser Stufe. Aus den Änderungen der Massenverluste der beiden Stufen lassen sich direkt Änderungen der Polymerzusammensetzung an der Partikeloberfläche ablesen.

Aus den Verhältnissen der Massenverluste der beiden Stufen lässt sich die Zusammensetzung des Copolymers grob abschätzen. Für eine Comonomermischung MMA:DEAEMA von 3:1 ergibt

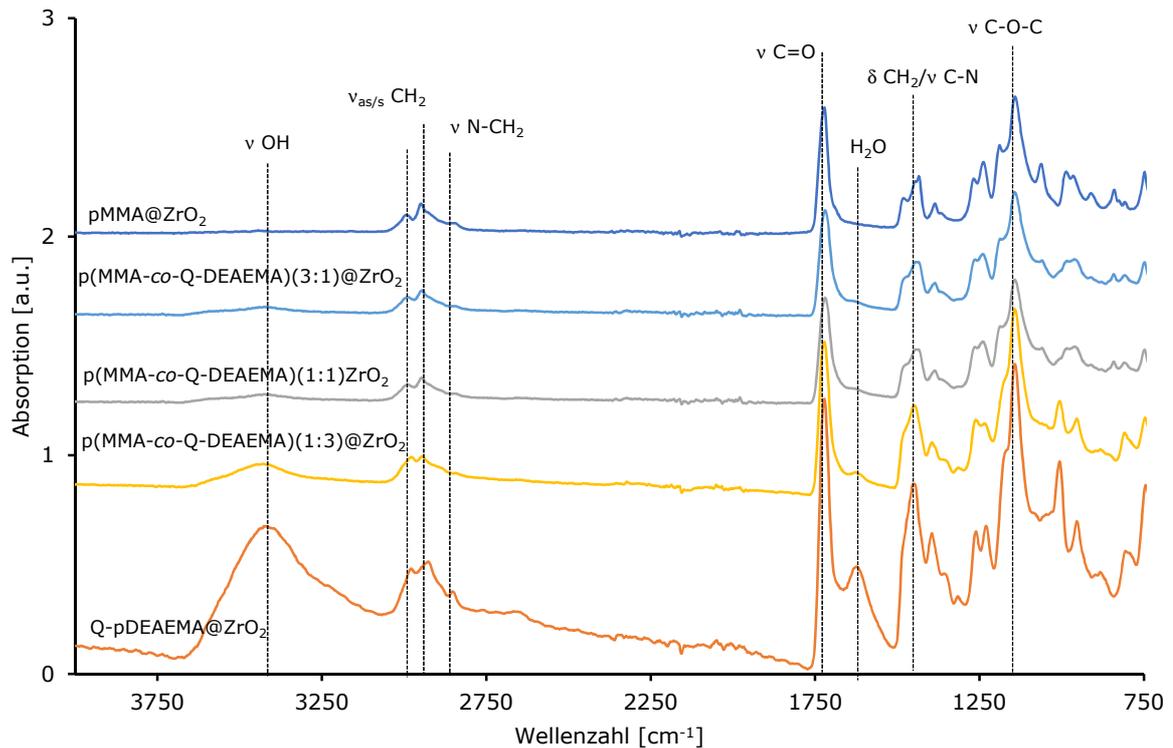
sich aus der TGA ein Verhältnis von MMA:DEAEMA von 4,8:1 im Copolymer. Analog dazu werden Zusammensetzungen von 2,2:1 für eingesetztes Verhältnis der Monomere von 1:1 und 1,7:1 für eine Mischung MMA:DEAEMA = 1:3 erhalten. Der Anteil an MMA im erhaltenen Copolymer ist in jedem Fall höher als der in der Reaktion eingesetzten Monomermischung. Dies kann einerseits daran liegen, dass es sich hier um eine Schätzung handelt, da in der zweiten Stufe auch die Zersetzung des Polymerrückgrates von DEAEMA enthalten ist und nicht der gesamte Massenverlust dem Abbau von MMA zugeordnet werden kann. Weitere Erklärungsmöglichkeiten wären unterschiedliche Reaktivitätsraten der beiden Polymere. Liegen diese sehr weit auseinander wird das reaktivere Monomer zunächst bevorzugt eingebaut, bevor bei geringerer Konzentration des ersten Monomers auch das zweite, unreaktivere Comonomer umgesetzt wird.

Für die freie radikalische Copolymerisation von MMA mit DEAEMA wurden von Cornejo-Bravo *et al.* Reaktivitätsraten von  $r(\text{MMA}) = 1,42$  und  $r(\text{DEAEMA}) = 1,03$  beschrieben.<sup>[400]</sup> Liegen beide Werte bei ungefähr 1, wird wenig bis keine Selektivität eines Polymerradikals gegenüber einem der beiden Monomere erwartet. Im vorliegenden Fall zeigt MMA eine geringfügig höhere Reaktivität. Es ergibt sich dadurch eine geringe Tendenz, dass MMA bevorzugt mit anderen MMA-Einheiten reagiert und das entstehende Copolymer etwas reicher an MMA, ist als die ursprünglich eingesetzte Monomermischung. Dennoch ist der Unterschied der Reaktionsraten beider Comonomere hier vergleichsweise gering. Eine statistische Verteilung der Monomere entlang des Polymerstranges ist wahrscheinlich und die Copolymerzusammensetzung sollte annähernd so sein wie die Zusammensetzung der Monomere in der Reaktion.

**Tabelle 24: Massenverluste der Zersetzungsstufen der mit pMMA und Q-pDEAEMA in verschiedenen Verhältnissen modifizierten ZrO<sub>2</sub>-Partikel.**

	$\Delta m$ (160-350 °C) [%]	$\Delta m$ (350-500 °C) [%]	$\Delta m$ (700-800 °C) [%]	$\Delta m$ (gesamt) [%]	Verhältnis pMMA/Q- pDEAEMA (aus TG)
p(MMA-co-Q- DEAEMA)(3:1)@ZrO <sub>2</sub>	31,2	53,5	2,2	87,0	4,8:1
p(MMA-co-Q- DEAEMA)(1:1)@ZrO <sub>2</sub>	42,9	33,7	3,2	80,4	2,2:1
p(MMA-co-Q- DEAEMA)(1:3)@ZrO <sub>2</sub>	49,6	30,9	2,6	78,5	1,7:1

Abbildung 105 zeigt die FTIR-Spektren der in verschiedenen Verhältnissen von pMMA zu Q-pDEAEMA modifizierten ZrO<sub>2</sub>-Partikel.



**Abbildung 105:** FTIR-Spektren der mit pMMA und Q-pDEAEMA in verschiedenen Verhältnissen durch SI-ATRP modifizierten  $ZrO_2$ -Partikel.

Die charakteristischen Peaks der Polymethacrylate sind die C=O-Valenzschwingung ( $1722\text{ cm}^{-1}$ ), die C-O-C-Streckschwingung ( $1143\text{ cm}^{-1}$ ), die asymmetrischen und symmetrischen  $CH_2$ -Valenzschwingungen ( $2979$  und  $2923\text{ cm}^{-1}$ ) sowie die  $CH_2$ -Deformationsschwingungen ( $1434\text{ cm}^{-1}$ ). Diese Schwingungen sind sowohl bei pMMA als auch bei Q-pDEAEMA zu beobachten. Mit steigendem Anteil an Q-pDEAEMA treten die für die Ammoniumkomponente typischen Schwingungen der N- $CH_2$ - ( $2844\text{ cm}^{-1}$ ) und C-N- Valenzschwingung ( $1446\text{ cm}^{-1}$ , überlagert von  $\delta CH_2$ ) deutlicher hervor. Eine Steigerung der Hydrophilie durch größere Anteile an Q-pDEAEMA lässt sich durch eine Zunahme des Wasserpeaks bei  $1621\text{ cm}^{-1}$  sowie der OH-Schwingungen im Bereich um  $3320\text{ cm}^{-1}$  feststellen.

Abbildung 106 zeigt die durch pH-abhängige Messungen erhaltenen Kurven für das Zeta-Potential der  $p(MMA-co-Q-DEAEMA)@ZrO_2$ -Partikel. Alle Partikel, die mit einem Anteil an Q-pDEAEMA im Copolymer modifiziert wurden, zeigen ein stabiles positives Zeta-Potential und damit eine positive Partikelladung über den gemessenen pH-Bereich von 3-11. Mit zunehmendem Anteil an pMMA ist eine Abnahme des Zeta-Potentials zu beobachten, sodass eine gezielte Einstellung der Ladungsdichte durch Variation der Zusammensetzung des Copolymers möglich ist. Aufgrund der hohen Ladung und Ladungsstabilität lässt sich im gemessenen Bereich kein Ladungsausgleich erreichen und somit kein isoelektrischer Punkt bestimmen. Die Potentialkurve der nur mit pMMA modifizierten Partikel zeigt bis pH 4 nur ein

geringes negatives Zeta-Potential und fällt dann bis etwa pH 6 stark ab. Bei ungeladenen Polymeren wie pMMA wird die pH-Abhängigkeit der Zeta-Potentialkurven ausschließlich über die Adsorption von Ionen aus der Lösung bestimmt und somit ergibt sich ein Zusammenhang zwischen Ladung und zutitrierter Base.

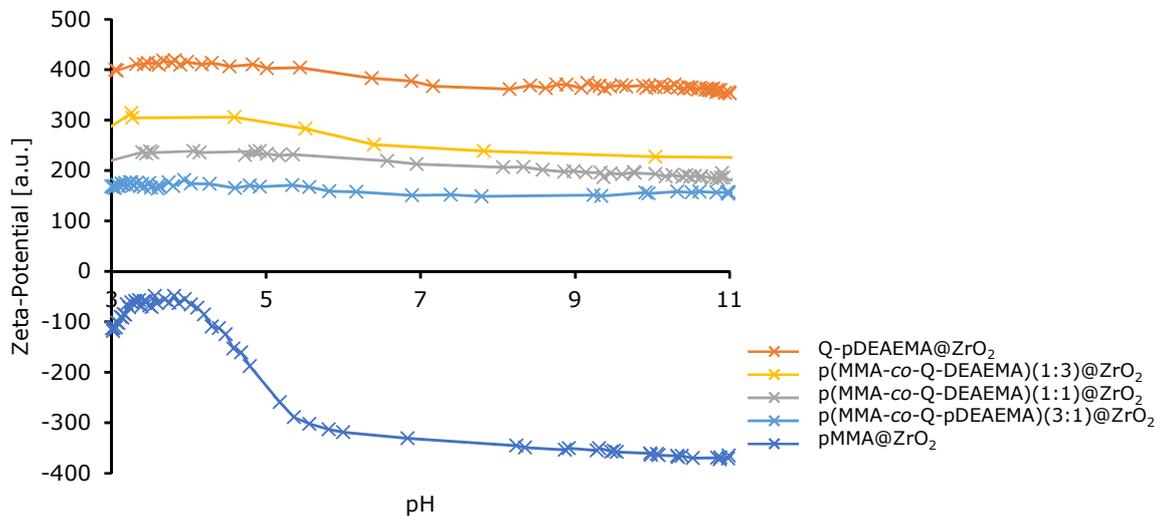
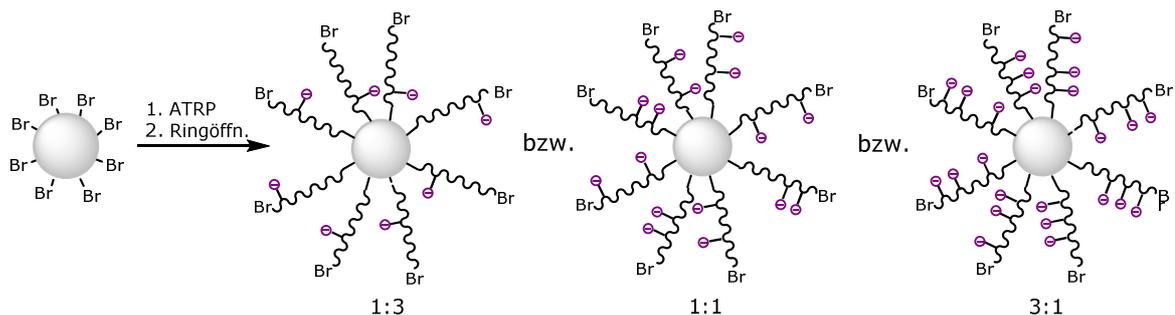


Abbildung 106: pH-abhängige Kurven der Zeta-Potentiale der durch SI-ATRP mit pMMA und Q-pDEAEMA in verschiedenen Verhältnissen modifizierten ZrO<sub>2</sub>-Partikel.

#### 3.4.4.2 Copolymerisation von GMA mit MMA und anschließende Sulfonierung

Die oberflächeninitiierte ATRP von einem Comonomergemisch bestehend aus GMA mit MMA auf BrPA-modifizierten ZrO<sub>2</sub>-Partikeln erfolgte nach den in Abschnitt 3.4.2.5 beschriebenen Bedingungen Abbildung 107.

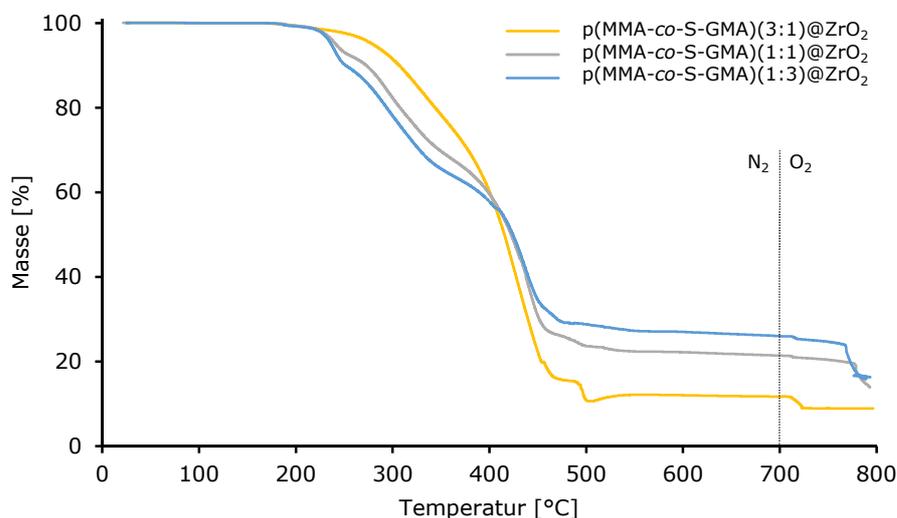


Bedingungen: 1. GMA/MMA,  $DP_{\text{target}}=200$ , PMDETA, CuBr, DMF, 18 h, 30 °C  
mit GMA/MMA=1:3, 1:1 bzw. 3:1  
2. NaHSO<sub>3</sub>/DMF/H<sub>2</sub>O (10/30/70 Gew.-%), 72 h, 70 °C

Abbildung 107: Schematische Darstellung der statistischen, oberflächeninitiierten Copolymerisation von GMA mit MMA auf isotrop mit Initiator modifizierten ZrO<sub>2</sub>-Partikeln.

Die Initiatorpartikel wurden in DMF dispergiert und mit PMDETA als Komplexlignand für den Katalysator CuBr versetzt. Der angestrebte Polymerisationsgrad lag bei insgesamt 100 Monomereinheiten und die molaren Verhältnisse der Monomere GMA und MMA bei 1:3, 1:1

bzw. 3:1. Nach einer Reaktionszeit von 18 h bei 30 °C wurden die Partikel isoliert und aufgereinigt. Bei der anschließenden Sulfonierung der Epoxygruppen kam eine Mischung aus NaHSO<sub>3</sub>, DMF und Wasser (10:30:70 Gew.-%) zum Einsatz und die Reaktionsdauer betrug 72 h bei 70 °C. Nach dem Aufreinigen und Trocknen erfolgte die Charakterisierung der so erhaltenen p(MMA-co-S-GMA)@ZrO<sub>2</sub>-Partikel durch TGA-Analyse (Abbildung 108 und Tabelle 25).



**Abbildung 108:** TGA-Kurven der mit pMMA und S-pGMA in verschiedenen Verhältnissen durch SI-ATRP modifizierten ZrO<sub>2</sub>-Partikel nach vorgeschaltetem Vakuumschritt von 30 min bei 100 °C. Die Messung erfolgte von 25-700 °C unter Stickstoff- und von 700-800 °C unter Stickstoff-/Sauerstoffatmosphäre.

Der höchste Gesamtmassenverlust von 91,0 % wird von den Partikeln erreicht, bei denen MMA und GMA im Verhältnis 3:1 eingesetzt wurden. Mit abnehmendem Anteil an MMA sinkt der Massenverlust auf 86,1 % für ein Verhältnis von 1:1 und auf 83,7 % für MMA:GMA = 1:3. Somit ist analog zu den p(MMA-co-Q-DEAEMA)@ZrO<sub>2</sub>-Partikeln der Gesamtmassenverlust für einen höheren Anteil an MMA größer als für Partikel, die weniger MMA enthalten. Sulfoniertes GMA besitzt mit 246,21 g/mol eine höhere Molmasse als MMA (100,10 g/mol), weshalb mit zunehmendem Anteil an GMA der Gesamtmassenverlust ansteigen sollte. Dass dies nicht der Fall ist, kann daran liegen, dass die Zusammensetzung des an der Partikeloberfläche entstehenden Copolymers nicht mit den Verhältnissen der beiden Monomere übereinstimmt, sondern vergleichsweise mehr MMA eingebaut wurde.

Ähnlich zu den TGA-Kurven der p(MMA-co-Q-DEAEMA)@ZrO<sub>2</sub>-Partikel lässt sich auch hier ein zweistufiger Abbau der an der Partikeloberfläche befindlichen Organik erkennen. Die einzelnen Stufen sind jedoch erst bei höheren Anteilen an S-pGMA im Monomergemisch klar voneinander trennbar. Die erste Stufe zwischen 200 und 390 °C zeigt einen zunehmenden Massenverlust von 34,2 % über 37,0 % auf 39,3 % mit steigendem Anteil des Monomers GMA in der Reaktionsmischung. In diesem Temperaturbereich findet der Abbau der

Sulfonsäuregruppen des S-pGMA statt. Die zweite Stufe liegt bei 390 bis 480 °C und zeigt einen abnehmenden Massenverlust von 49,7 % über 36,9 % auf 30,7 % mit sinkendem Anteil an MMA in der Comonomerzusammensetzung. Die zweite Stufe kann einerseits der Zersetzung von pMMA zugeordnet werden, andererseits findet hier ebenfalls der Abbau des Polymerrückgrats von S-pGMA statt.

**Tabelle 25: Massenverluste der Zersetzungsstufen der mit pMMA und S-pGMA in verschiedenen Verhältnissen modifizierten ZrO<sub>2</sub>-Partikel.**

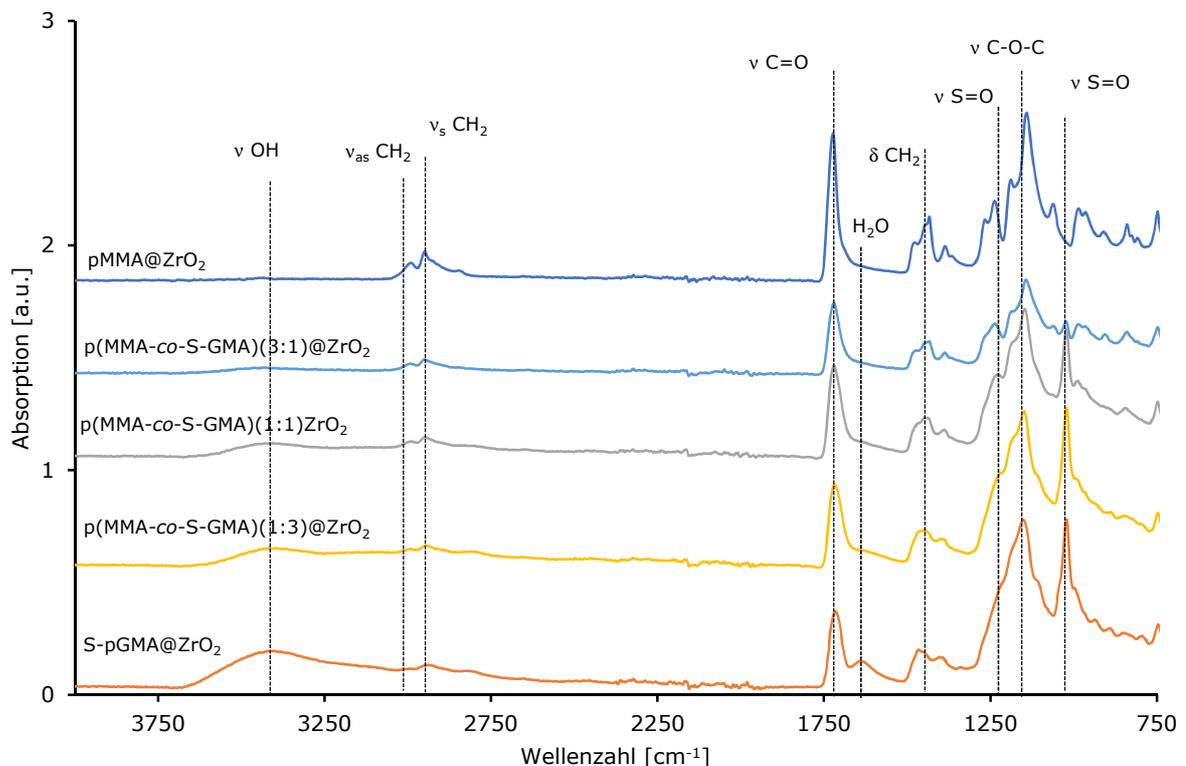
	$\Delta m$ (200-390 °C) [%]	$\Delta m$ (390-480 °C) [%]	$\Delta m$ (700-800 °C) [%]	$\Delta m$ (gesamt) [%]	Verhältnis pMMA/S-pGMA (aus TG)
p(MMA-co-S-GMA)(3:1)@ZrO <sub>2</sub>	34,2	49,7	2,8	91,0	3,6:1
p(MMA-co-S-GMA)(1:1)@ZrO <sub>2</sub>	37,0	36,9	7,4	86,1	2,5:1
p(MMA-co-S-GMA)(1:3)@ZrO <sub>2</sub>	39,3	30,7	9,7	83,7	1,9:1

Aus den Änderungen der Massenverluste der beiden Stufen lassen sich erste Hinweise auf die Änderung der Copolymerzusammensetzung ableiten. Eine grobe Abschätzung der Zusammensetzung des Copolymers lässt sich aus den Verhältnissen der Massenverluste der beiden Zersetzungsstufen erhalten. Für eine Monomermischung von MMA:GMA = 3:1 ergibt sich für das Copolymer aus der TGA ein berechnetes Verhältnis MMA:GMA von 3,6:1. Entsprechend lassen sich Zusammensetzungen von 2,5:1 für eine Mischung MMA:GMA = 1:1 und 1,9:1 für das eingesetzte Verhältnis der Monomere von 1:3 berechnen. In jedem Fall ist der Anteil an MMA im Copolymer größer als der Anteil von MMA in der eingesetzten Comonomermischung.

Wie bereits erwähnt, handelt es sich hierbei nur um eine grobe Schätzung, da in der zweiten Stufe auch die Zersetzung des Polymerrückgrates von S-pGMA berücksichtigt werden muss, die ebenfalls einen Einfluss auf die Massenänderung dieser Stufe hat. Die Reaktionsraten für die Copolymerisation der beiden Monomere in einer ATRP wurden von Neugebauer *et al.* mit  $r(\text{MMA}) = 0,85$  und  $r(\text{GMA}) = 1,24$  angegeben.<sup>[401]</sup> Beide Werte liegen bei etwa 1, wobei GMA eine geringfügig größere Aktivität zeigt. Daher wird wenig bis keine Selektivität eines Polymerradikals gegenüber einem der beiden Monomere erwartet, sodass die Zusammensetzungen des Copolymers und der Comonomere keine großen Unterschiede aufweisen sollten.

Abbildung 109 zeigt die FTIR-Spektren der in verschiedenen Verhältnissen von pMMA zu S-pGMA modifizierten ZrO<sub>2</sub>-Partikel. Für beide Methacrylatmonomere lassen sich die

signifikanten Absorptionen beobachten: die C=O-Valenzschwingung ( $1722\text{ cm}^{-1}$ ), die C-O-C-Streckschwingung ( $1431\text{ cm}^{-1}$ ), die asymmetrischen und symmetrischen  $\text{CH}_2$ -Valenzschwingungen ( $2991$  und  $2948\text{ cm}^{-1}$ ) sowie die  $\text{CH}_2$ -Deformationsschwingungen ( $1436\text{ cm}^{-1}$ ). Wird der Anteil an S-pGMA im Copolymer erhöht, treten die für die Sulfonsäuregruppe charakteristischen Absorptionen der S=O-Valenzschwingung bei  $1228$  und  $1020\text{ cm}^{-1}$  in zunehmendem Maße auf. Darüber hinaus zeigt sich eine Erhöhung der Intensität des breiten Signals bei  $3446\text{ cm}^{-1}$ , was auf die Zunahme von OH-Gruppen hinweist, die bei Öffnung des Epoxidrings gebildet werden. Ein größerer Anteil an S-pGMA im Copolymer bewirkt auch eine Vergrößerung der Hydrophilie, was durch Zunahme des Wasserpeaks bei  $1621\text{ cm}^{-1}$  sowie der bereits genannten OH-Schwingungen deutlich wird.



**Abbildung 109:** FTIR-Spektren der mit pMMA und S-pGMA in verschiedenen Verhältnissen durch SI-ATRP modifizierten  $\text{ZrO}_2$ -Partikel.

Abbildung 110 zeigt die pH-abhängigen Zeta-Potentialkurven der  $\text{p(MMA-co-S-GMA)}@ZrO_2$ -Partikel. Wie erwartet zeigen sämtliche Partikel ein negatives Zeta-Potential. Die negative Partikelladung ist stabil und ändert sich über den gemessenen pH-Bereich von 3-11 nur geringfügig. Mit zunehmendem Anteil an pMMA ist eine Steigerung des Zeta-Potentials zu beobachten. Durch Veränderung der Zusammensetzung des Copolymers ist also eine Einstellung der Ladungsdichte auf der Partikeloberfläche möglich. Es lässt sich aufgrund der

stark negativen, sehr stabilen Ladung im hier gemessenen Bereich kein isoelektrischer Punkt bestimmen.

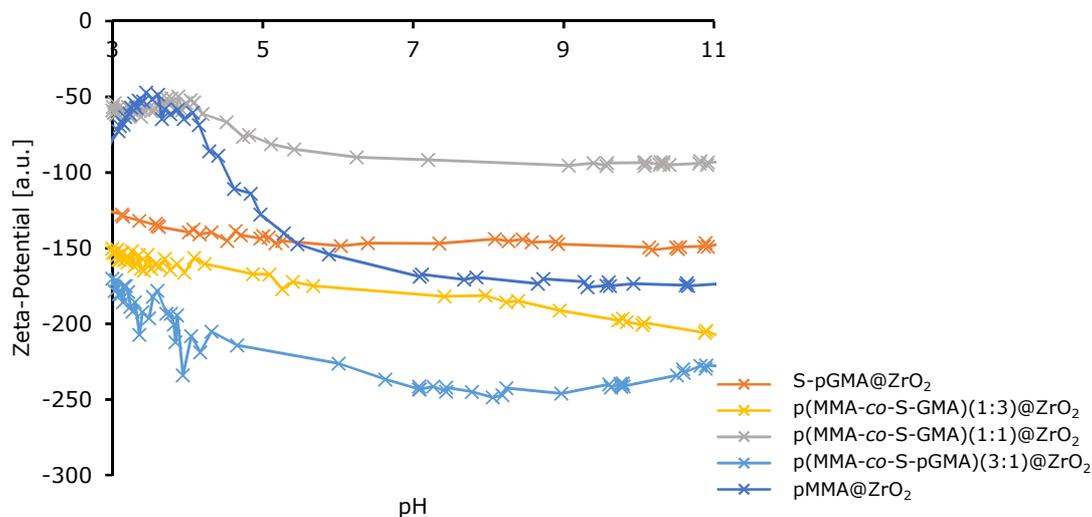
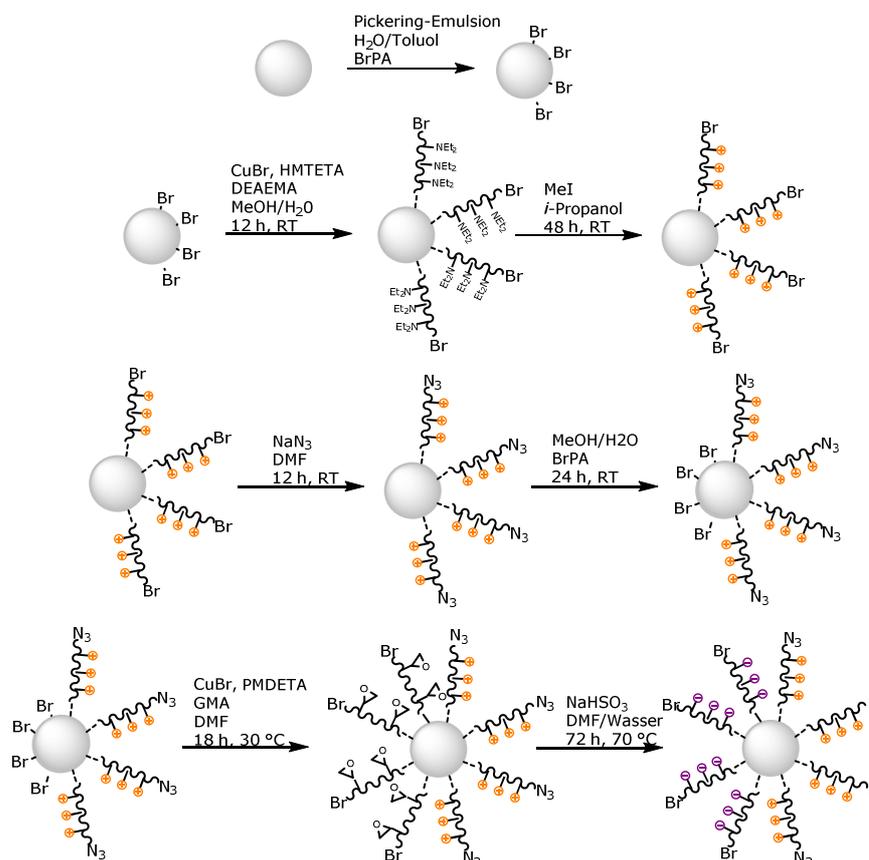


Abbildung 10: pH-anhängige Zeta-Potentialkurven der mit pMMA und S-pGMA in verschiedenen Verhältnissen durch SI-ATRP modifizierten ZrO<sub>2</sub>-Partikel.

### 3.4.5 Janus-Modifizierung von ZrO<sub>2</sub>-Partikeln mit Polyelektrolyten

Zur Herstellung von Janus-Partikeln mit entgegengesetzt geladenen Polyelektrolyten auf den beiden Hemisphären waren mehrere Syntheseschritte notwendig, die schematisch in Abbildung 11 dargestellt sind. Zunächst wurden die ZrO<sub>2</sub>-Partikel in einer Pickering-Emulsion anisotrop mit dem Initiator 11-(2-Brompropanyloxy)-undecylphosphonsäure modifiziert (J-BrPA@ZrO<sub>2</sub>). In der anschließenden Polymerisation wurde zuerst pDEAEMA auf die Partikeloberfläche aufgebracht (J-pDEAEMA@ZrO<sub>2</sub>) und die Aminogruppen durch Quaternisierung mit Mel in die ionische Form überführt (J-Q-pDEAEMA@ZrO<sub>2</sub>). Zur Aufbringung des zweiten Polymers auf der gegenüberliegenden Partikelseite wurden die Halogenendgruppen der zuerst aufgetragenen Polymerketten durch Umwandlung in andere funktionelle Gruppen für weitere Polymerisationen deaktiviert. Nach Matyjaszewski *et al.* können endständige Halogenatome z. B. mittels nukleophiler Substitution, freien radikalischen Reaktionen oder Lewis-Säure-katalysierter elektrophiler Addition ersetzt werden, wodurch neue Funktionalitäten eingeführt werden können.<sup>[242]</sup> Zur Deaktivierung der Halogenendgruppen bietet sich insbesondere für Brom-terminierte Polymerketten eine nukleophile Substitution des Halogens mit Natriumazid an. Nach Coessens *et al.* ist ein zehnfacher Überschuss an Natriumazid nötig, um eine nahezu quantitative Umsetzung für viele strukturell unterschiedliche Halogen-Endgruppen zum Azid bei milden Reaktionsbedingungen zu erreichen.<sup>[402]</sup>

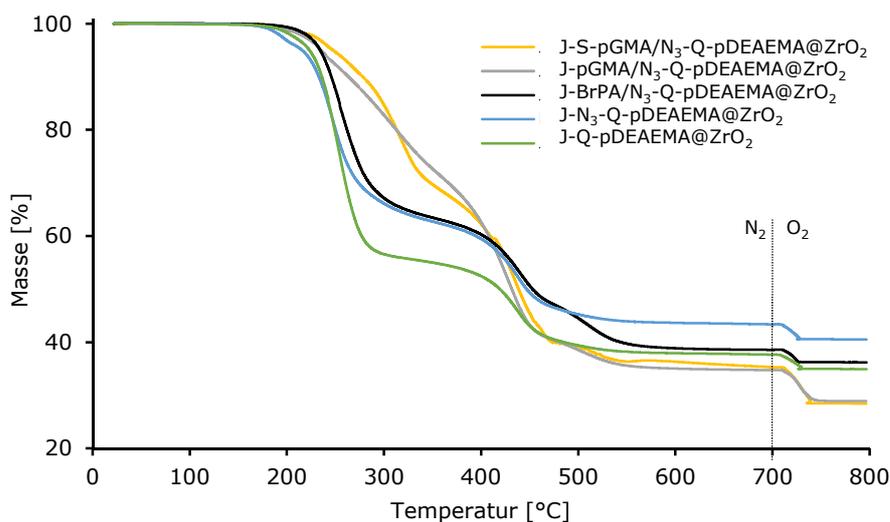
Janus-Q-pDEAEMA@ZrO<sub>2</sub>-Partikel wurden in DMF dispergiert und mit 10 äq. NaN<sub>3</sub> versetzt. Der Halogengehalt wurde dabei ausgehend von der ursprünglich auf die Partikel aufgebrauchten Initiatormenge angenommen, um auch diejenigen Brom-Endgruppen auszutauschen, die nicht am Start einer Polymerkette beteiligt waren. Die Reaktionsmischung wurde für 12 h bei RT gerührt und die Partikel anschließend mit EtOH aufgereinigt (J-N<sub>3</sub>-Q-pDEAEMA@ZrO<sub>2</sub>).



**Abbildung 111:** Schema der einzelnen Syntheseschritte zur Darstellung von Janus-Polyelektrolyt@ZrO<sub>2</sub>-Partikeln.

Nach der Deaktivierung der Polymerenden wurde die andere Seite des Partikels in Suspension ebenfalls mit dem Initiator funktionalisiert (J-BrPA/N<sub>3</sub>-Q-pDEAEMA@ZrO<sub>2</sub>), wodurch eine Polymerisation von GMA auf der bis dahin freien Partikelseite möglich wird (J-pGMA/N<sub>3</sub>-Q-pDEAEMA@ZrO<sub>2</sub>). Durch Umsetzung mit NaHSO<sub>3</sub> wurden die Epoxygruppen von pGMA sulfoniert. Die so erhaltenen Partikel sind auf einer Seite mit Polykationen und auf der anderen Seite mit Polyanionen funktionalisiert (J-S-pGMA/N<sub>3</sub>-Q-pDEAEMA@ZrO<sub>2</sub>). Nach dem Aufreinigen und Trocknen der Partikel erfolgte die Charakterisierung durch TG-Analyse, FTIR- und Festkörper-NMR-Spektroskopie. Abbildung 112 zeigt die TGA-Kurven der einzelnen Stufen der Synthese von Polyelektrolyt-Janus-Partikeln und Tabelle 26 fasst die ermittelten Gesamtmassenverluste zusammen.

Der Gesamtmassenverlust der Partikel nach der anisotropen Modifizierung mit pDEAEMA und anschließender Quaternisierung der Aminogruppen des Polymers beträgt 65,1 %. Nach Umsatz dieser Partikel mit  $\text{NaN}_3$  zum Austausch der endständigen Bromatome an den Polymerketten ist der Massenverlust auf 59,5 % reduziert, was sich durch die geringere Atommasse des Azids im Vergleich zum Brom erklären lässt. Durch die Modifizierung der bis dahin freien Seite der Partikel mit dem Initiator BrPA steigt der Massenverlust um 4,3 % auf 63,8 % an.



**Abbildung 112:** TGA-Kurven der einzelnen Stufen der Synthese von Janus-Polyelektrolyt- $\text{ZrO}_2$ -Partikeln nach vorgeschaltetem Vakuumschritt von 30 min bei 100 °C. Die Messung erfolgte von 25-700 °C unter Stickstoff- und von 700-800 °C unter Stickstoff-/Sauerstoffatmosphäre.

Unter der in Kapitel 3.3.5.2 getroffenen Annahme, dass die Oberfläche der eingesetzten J-BrPA@ $\text{ZrO}_2$ -Partikel im Idealfall zu 50 % mit BrPA bedeckt ist, würde sich für die Modifizierung der freien Gegenseite mit BrPA ein Massenverlust von etwa 7 % ergeben. Dass der hier gefundene Massenverlust ein wenig geringer ist, kann verschiedene Gründe haben. Zum einen handelt es sich hier nur um eine grobe Annahme, da die genauen Oberflächenbelegungen mit TODS bzw. BrPA nicht bestimmt werden können (siehe 3.3.5.2). Zum anderen können die schon angehefteten Q-pDEAEMA-Ketten je nach Kettenlänge auch die unmodifizierte Seite der Partikel bedecken, sodass eine Diffusionsbarriere aufgebaut wird, die dafür sorgt, dass eine weitere Modifizierung mit BrPA auf der gegenüberliegenden Seite verringert wird.

Für eine geringere Initiatormenge auf der zweiten Partikelseite spricht auch der Anstieg des Massenverlustes um lediglich 7,3 % nach der Polymerisation von GMA auf insgesamt 71,1 % für J-pGMA/ $\text{N}_3$ -Q-pDEAEMA@ $\text{ZrO}_2$ . Für die nach denselben Reaktionsbedingungen erhaltenen anisotrop mit pGMA modifizierten Partikel in 3.4.2.5 ergibt sich zum Vergleich ein Massenverlust von 46,6 %. Neben einer geringeren Menge an Initiator kann hier ebenfalls eine

Diffusionsbarriere durch die schon vorhandenen Polymerketten eine Rolle spielen, da für die Reaktion benötigte Moleküle nicht ungehindert zum Initiator vordringen können.

Tabelle 26: Massenverluste der einzelnen Stufen der Synthese von Janus-Polyelektrolyt-ZrO<sub>2</sub>-Partikeln.

	$\Delta m$ (25-800 °C) [%]
J-Q-pDEAEMA@ZrO <sub>2</sub>	65,1
J-N <sub>3</sub> -Q-pDEAEMA@ZrO <sub>2</sub>	59,5
J-BrPA/N <sub>3</sub> -Q-pDEAEMA@ZrO <sub>2</sub>	63,8
J-GMA/N <sub>3</sub> -Q-pDEAEMA@ZrO <sub>2</sub>	71,1
J-S-GMA/N <sub>3</sub> -Q-pDEAEMA@ZrO <sub>2</sub>	71,5

Abbildung 113 zeigt die FTIR-Spektren einzelner Stufen der Synthese von Polyelektrolyt-Janus-Partikeln.

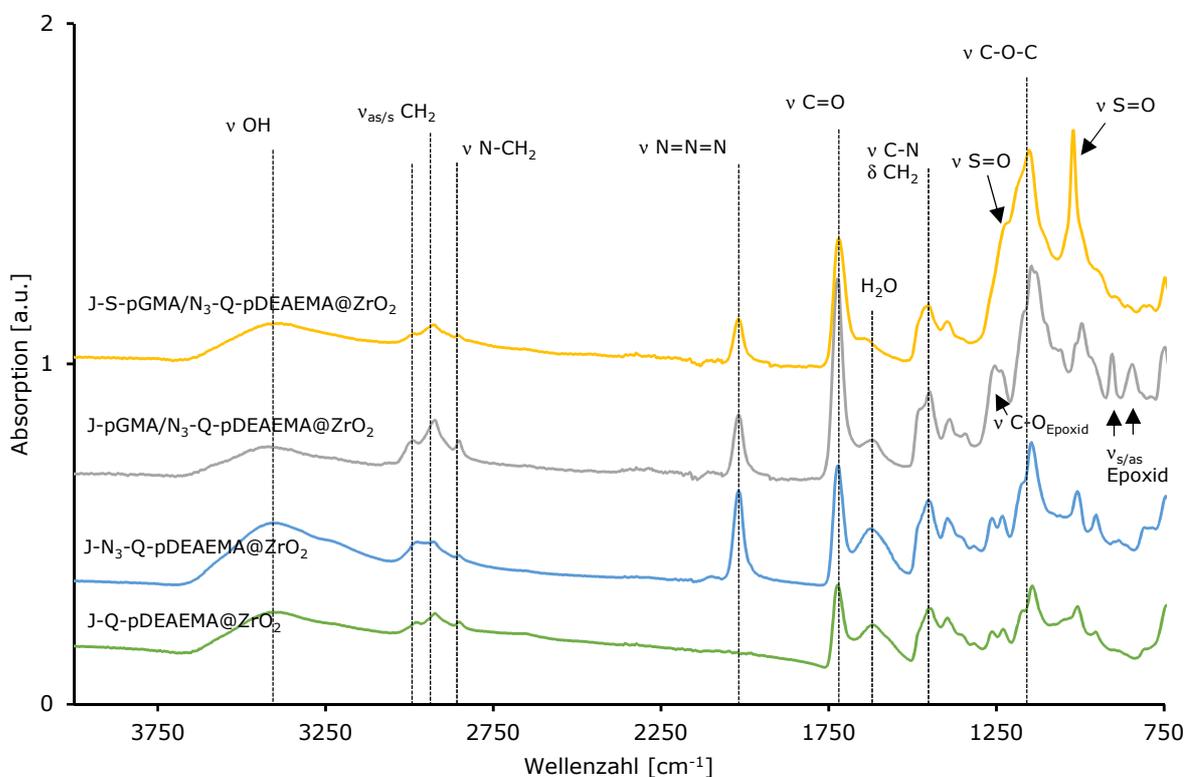
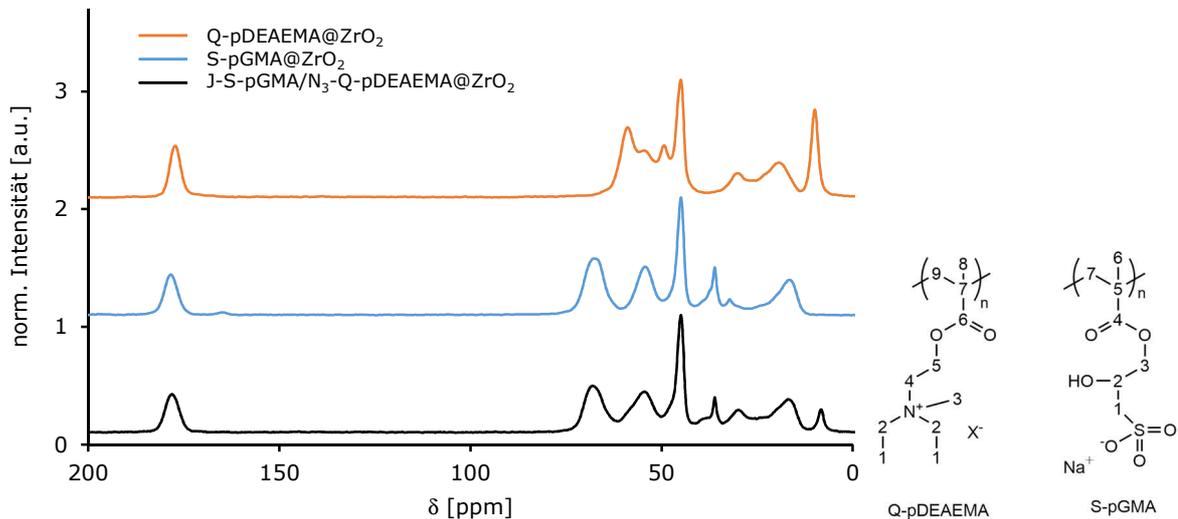


Abbildung 113: FTIR-Spektren einzelner Stufen der Synthese von Janus-Polyelektrolyt@ZrO<sub>2</sub>-Partikeln.

Die charakteristischen Peaks der Polymethacrylate (C=O-Valenzschwingung 1722 cm<sup>-1</sup>, C-O-C-Streckschwingung 1143 cm<sup>-1</sup>, asymmetrischen und symmetrischen CH<sub>2</sub>-Valenzschwingungen 2979 und 2923 cm<sup>-1</sup> sowie CH<sub>2</sub>-Deformationsschwingungen 1434 cm<sup>-1</sup>) sind in allen Spektren der mit Polymer modifizierten Partikel deutlich zu erkennen. Q-pDEAEMA ist durch die für die Ammoniumgruppen typischen Schwingungen der N-CH<sub>2</sub>- (2844 cm<sup>-1</sup>) und C-N-Valenzschwingung (1446 cm<sup>-1</sup>, überlagert  $\delta$  CH<sub>2</sub>) nachweisbar. Alle Partikel zeigen eine starke Hydrophilie, was das Auftreten des Wasserpeaks bei 1621 cm<sup>-1</sup> sowie der OH-Schwingungen im

Bereich um  $3320\text{ cm}^{-1}$  erklärt. Das FTIR-Spektrum nach Umsetzung der Partikel mit  $\text{NaN}_3$  zum Austausch der endständigen Halogenatome ( $\text{J-N}_3\text{-Q-pDEAEMA@ZrO}_2$ ) zeigt, dass das vorhandene Polymer Q-pDEAEMA noch immer intakt ist. Zusätzlich tritt bei  $2010\text{ cm}^{-1}$  ein Azid-Peak auf, der die erfolgreiche Endgruppenmodifizierung anzeigt. Nach der Polymerisation von GMA zeigen sich die signifikanten Peaks der Epoxygruppen (C-O-C-Streckschwingung bei  $1253\text{ cm}^{-1}$  und Absorptionen des Epoxyrings bei  $905$  und  $844\text{ cm}^{-1}$ ). Diese verschwinden bei der Sulfonierung der Partikel zu  $\text{J-S-pGMA/N}_3\text{-Q-pDEAEMA@ZrO}_2$  zugunsten der charakteristischen Absorptionsbanden der Sulfonatgruppen bei  $1224$  und  $1041\text{ cm}^{-1}$ .

Zur weiteren Charakterisierung der Partikel wurde ein  $^{13}\text{C}$ -CP/MAS-Festkörper-NMR der  $\text{S-pGMA/N}_3\text{-Q-pDEAEMA@ZrO}_2$ -Partikel aufgenommen. Abbildung 114 zeigt dies im Vergleich zu den Spektren der entsprechenden isotrop mit Q-pDEAEMA bzw. S-GMA modifizierten  $\text{ZrO}_2$ -Partikel.



**Abbildung 114:**  $^{13}\text{C}$ -CP/MAS-Festkörper-NMR-Spektren der isotropen  $\text{Q-pDEAEMA@ZrO}_2$ - und  $\text{S-pGMA@ZrO}_2$ -Partikel sowie der entsprechenden Janus-modifizierten  $\text{J-Q-pDEAEMA/S-pGMA@ZrO}_2$ -Partikel.

Das  $^{13}\text{C}$ -CP/MAS-Festkörper-NMR Spektrum der mit Q-pDEAEMA modifizierten Partikel (orange) zeigt einen Peak bei  $177,28\text{ ppm}$ , der dem Carbonyl-Kohlenstoffatom ( $\text{C}=\text{O}$  6) zugeordnet werden kann. Weitere auffällige Peaks sind die des quartären C-Atoms (7) bei  $44,98\text{ ppm}$ , des  $\alpha$ -Methyl-Kohlenstoffs ( $-\text{CH}_3$  8) bei  $19,37\text{ ppm}$  und der über eine Methylengruppe an den Stickstoff gebundenen Methylgruppen ( $\text{N-CH}_2\text{-CH}_3$  1) bei  $9,98\text{ ppm}$ . Die restlichen Peaks bei  $58,92\text{ ppm}$ ,  $54,59\text{ ppm}$  und  $30,16\text{ ppm}$  zeigen Überlagerungen der übrigen Segmente des Polymers ( $\text{CH}_2\text{-O}$ ,  $\text{N-CH}_2\text{-}$ ,  $\text{N-CH}_3$  und  $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ ) an.<sup>[403-404]</sup>

Für die S-pGMA@ZrO<sub>2</sub>-Partikel (blau) lässt sich ebenfalls eine solche Zuordnung treffen. Der Peak bei 178,46 ppm zeigt den Carbonyl-Kohlenstoff (C=O 4) an. Das quartäre C-Atom (5) liegt bei einer chemischen Verschiebung von 44,98 ppm und der Peak bei 16,51 ppm kann dem  $\alpha$ -Methyl-Kohlenstoff (-CH<sub>3</sub> 6) zugeordnet werden. Die übrigen Peaks bei 67,73 ppm, 54,30 ppm, 36,18 ppm und 32,21 ppm stehen für die chemischen Verschiebungen der restlichen Segmente des Polymers (CH<sub>2</sub>-O, CH-OH, CH<sub>2</sub>-S und CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), die sich zum Teil überlagern.<sup>[403]</sup>

Das <sup>13</sup>C-Festkörper-NMR-Spektrum der mit beiden Polymeren modifizierten Janus-Polyelektrolyt-Partikel (schwarz), zeigt wie erwartet die entsprechenden additiv überlagerten Peaks von Q-pDEAEMA und S-GMA. Besonders gut erkennbar ist dies an den Peaks bei 67,73 ppm und 36,18 ppm, die S-pGMA zugeordnet werden können sowie an den Peaks bei 30,16 ppm und 9,98 ppm, die durch Q-pDEAEMA verursacht werden. Folglich lässt sich durch diese Methode nachweisen, dass definitiv beide Polyelektrolyte auf der Partikeloberfläche zu finden sind.

Wie schon bei den mit molekularen Kupplungsreagenzien hergestellten Janus-Partikeln erwähnt, liefern die hier gezeigten Analysemethoden nur einen Überblick über die Zusammensetzung des gesamten Partikels. Eine eindeutige Identifizierung als Partikel mit Janus-Charakter ist also mit diesen Methoden nicht möglich. Dass eine Modifizierung lediglich einer Hemisphäre mit BrPA und anschließend Q-pDEAEMA möglich ist, wurde in Abschnitt 3.3.5.2 bzw. 3.4.2.3 gezeigt. Durch die Deaktivierung der Initiatorgruppen an den Polymerkettenenden kann nahezu ausgeschlossen werden, dass bei Zugabe eines weiteren Monomers die Polymerisation an den bereits gebildeten Polymersträngen fortgeführt wird. Die Polymerisation des zweiten nachgewiesenen Polymers S-pGMA findet folglich an den Initiatormolekülen statt, die erst später auf der zweiten Partikelseite angebunden wurden. Somit gelingt die Synthese der gewünschten Janus-Strukturen.

Interessant wären weitere Untersuchungen, um einen eindeutigen Nachweis des Janus-Charakters der Partikel zu erbringen. Stabilitätsmessungen von Pickering-Emulsionen können indirekte Hinweise auf die Ausbildung von Janus-Strukturen liefern. Im Falle von amphiphil mit hydrophilen und hydrophoben Polymeren TiO<sub>2</sub>-Partikel zeigte sich ein deutlicher Anstieg der Emulsionsstabilität.<sup>[291]</sup> Bei den hier vorliegenden Polyelektrolyt-Janus-Partikeln sollte dies nicht der Fall sein, da beide Polymere stark hydrophil sind und sich möglicherweise sogar eine Verringerung der Stabilität von Pickering-Emulsionen ergeben könnte. Eventuell ist es nötig, eines der Polymere in seiner unpolaren Form zu belassen oder durch ein unpolares Polymer wie pMMA auszutauschen, sodass sich ein amphiphiler Charakter der Janus-Partikel ergibt.

Weitere Nachweise für Janus-Strukturen sind idealerweise optischer Natur. Eine Visualisierung der hergestellten Partikel ist mittels aufwändigeren Methoden wie z. B. Cryo-TEM möglich. Wie Kirillova *et al.* zeigten, ist ein Vorteil dieser Methode, dass die Polymerketten je nach verwendetem Lösungsmittel im gequollenen Zustand dargestellt werden können, ohne dass sie beim Trocknen kollabieren.<sup>[203]</sup> Die gleiche Arbeitsgruppe belegte, dass der Kontrast zwischen den einzelnen Polymeren durch den selektiven Einbau von Edelmetallnanopartikel erhöht werden kann. Dadurch lassen sich noch zusätzliche Eigenschaften wie katalytische Aktivität in die Partikel mit einbringen.<sup>[282, 287]</sup> Auch fluoreszenzmikroskopische Methoden sind möglich. Dazu können Monomere mit Fluoreszenzmarkern modifiziert werden oder Fluoreszenzfarbstoffe eingesetzt werden, die gezielt an einem der beiden Polymere adsorbieren.<sup>[405]</sup>

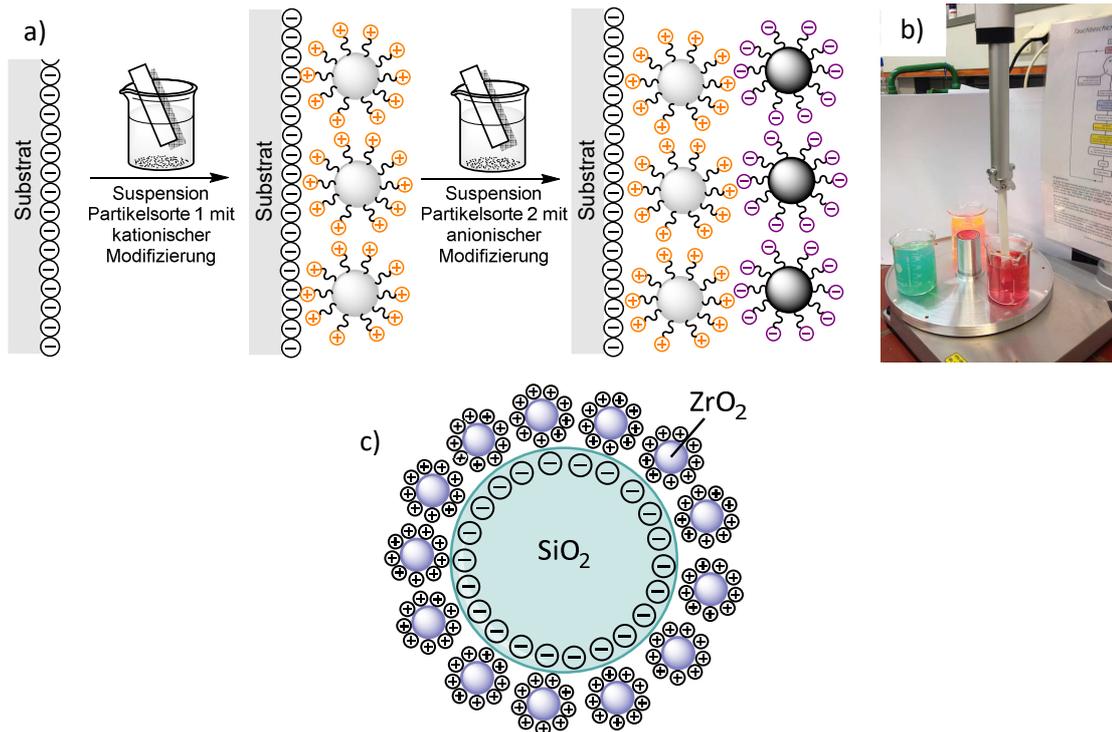
Bei allen genannten optischen Methoden spielt jedoch die Größe der Partikel eine entscheidende Rolle. Verschiedene Arbeitsgruppen – u.a. Kirillova, Perro bzw. Roh – berichteten von Charakterisierungen dieser Art ab einer Partikelgröße von etwa 100 nm bis hin zu mehreren  $\mu\text{m}$ .<sup>[203, 282, 287, 406]</sup> Die hier verwendeten  $\text{ZrO}_2$ -Partikel sind dementsprechend zu klein und es wäre sinnvoll, für weitere Charakterisierungen und Nachweise der Janus-Strukturen Partikel mit größeren Durchmessern zu verwenden.

### 3.5 Selbstanordnungsprozesse geladener Partikel

Nanopartikel mit permanenter Oberflächenladung sind interessante und wichtige Bausteine für selbstangeordnete Überstrukturen. Dabei spielen insbesondere elektrostatische abstoßende bzw. anziehende Wechselwirkungen zwischen den jeweiligen Ladungen eine wichtige Rolle. Anhand von zwei unterschiedlichen Methoden sollen Selbstanordnungsprozesse in dieser Arbeit untersucht werden. Dazu wurden diejenigen Partikel verwendet, die durch Modifizierung mit molekularen Kupplungsreagenzien mit ionischen Gruppen bestückt wurden. Abbildung 115 zeigt eine schematische Darstellung der durchgeführten Selbstanordnungsversuche.

Beim ersten Selbstanordnungsversuch wurden Glas- oder Si-Substrate durch Eintauchen in Suspensionen der permanent geladenen Nanopartikel beschichtet. Die kationisch und anionisch funktionalisierten Partikel wurden also analog zu Polyelektrolyten in einem *Layer-by-Layer*-Verfahren (LbL) eingesetzt.

Als weitere Möglichkeit des Nachweises von attraktiven elektrostatischen Wechselwirkungen wurde die Anhaftung von positiv modifizierten  $\text{ZrO}_2$ -Partikeln auf negativ modifizierten, größeren  $\text{SiO}_2$ -Partikeln untersucht.



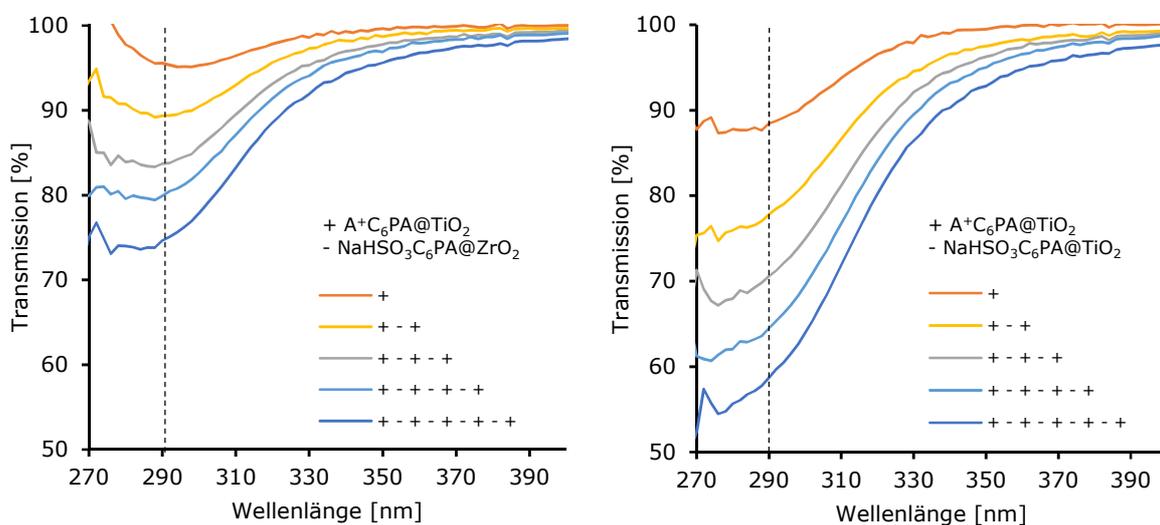
**Abbildung 115:** Schematische Darstellung der hier durchgeführten Möglichkeiten, Selbstanordnungsprozesse von entgegengesetzt geladenen Partikeln zu zeigen. a) Layer-by-Layer-Verfahren auf Glas- oder Si-Substraten b) Tauchbeschichter für das LbL-Verfahren c) Dekoration von negativ geladenen SiO<sub>2</sub>-Partikeln mit positiv geladenen ZrO<sub>2</sub>-Partikeln

### 3.5.1 Partikelschichten auf Glas- oder Si-Substraten (*Layer-by-Layer*)

Bei der Abscheidung einzelner Partikelschichten auf Glas- und Si-Substraten kamen ZrO<sub>2</sub>- und TiO<sub>2</sub>-Partikel als Kernpartikel zum Einsatz. Diese wurden entweder negativ mit NaSO<sub>3</sub>C<sub>6</sub>PA oder positiv mit A<sup>+</sup>C<sub>6</sub>PA modifiziert und in H<sub>2</sub>O/EtOH (1:4, v:v) dispergiert. Neben reinen Partikel-Partikel-Schichten erfolgte auch eine Abscheidung von Partikel-Polyelektrolyt- sowie reinen Polyelektrolyt-Polyelektrolyt-Schichten. Dabei dienen Polystyrolsulfonat (PSS) als negative und Polyethylenimin-Hydrochlorid (PEI) als positive Komponente. Die Glas- und Si-Substrate wurden mit Piranha-Lösung gereinigt, einer Mischung aus konzentrierter Schwefelsäure und Wasserstoffperoxid. Piranha-Lösung ist ein sehr starkes Oxidationsmittel, durch dessen Verwendung die Anzahl der Silanolgruppen an der Oberfläche erhöht wird. Bei Kontakt mit Wasser dissoziieren die Silanolgruppen und es wird eine sehr hydrophile, negativ geladene Oberfläche erhalten.<sup>[407]</sup> Anschließend wurden die Substrate mit Wasser und EtOH gewaschen und vor der Verwendung im Argonstrom getrocknet. Zur Abscheidung der Partikelschichten wurde ein Tauchbeschichter verwendet. Da die Oberfläche der Substrate negativ geladen ist, wurde jeweils mit einer Schicht positiv geladener Partikel oder Polyelektrolyten begonnen. Die Substrate wurden für jeweils 10 min in die entsprechende Suspension eingetaucht. Anschließend folgten zwei Waschschrte von jeweils 1 min in

H<sub>2</sub>O/EtOH (1:4, v:v). Es wurden abwechselnd negativ und positiv geladene Partikel oder Polyelektrolyten abgeschieden. Bei Glassubstraten erfolgte nach jeweils einer Doppelschicht bestehend aus positiven und negativen Partikeln bzw. Polyelektrolyten die Charakterisierung durch UV/VIS-Spektroskopie, bei den Si-Substraten wurden ellipsometrisch die Schichtdicken bestimmt.

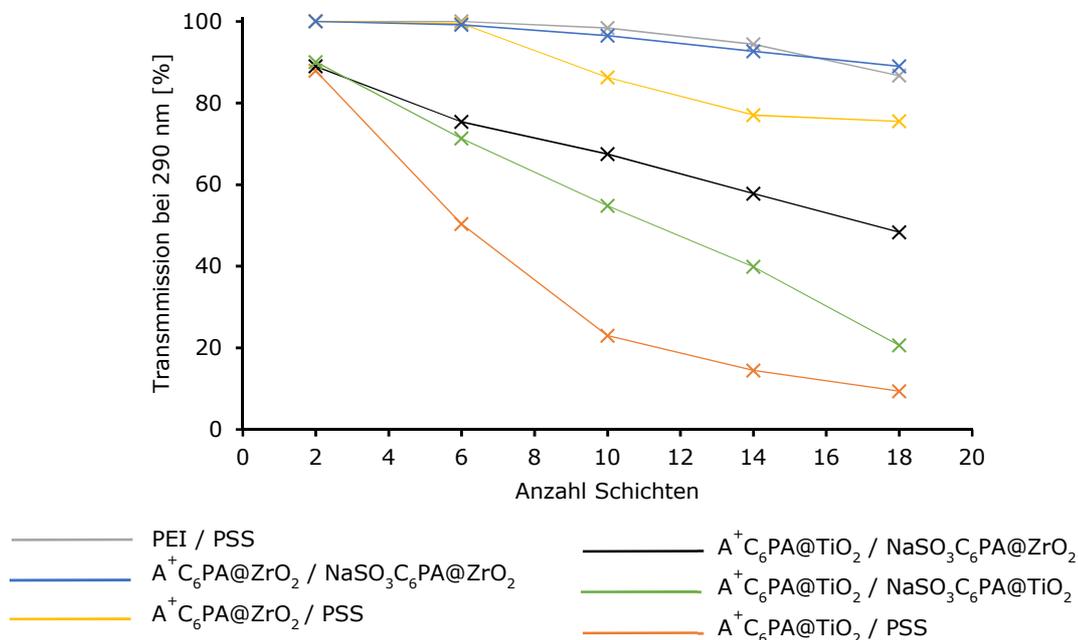
Abbildung 116 zeigt die Veränderung der Transmission bei steigender Anzahl an Schichten auf einem Glasobjektträger exemplarisch für die Systeme A<sup>+</sup>C<sub>6</sub>PA@TiO<sub>2</sub>/NaHSO<sub>3</sub>C<sub>6</sub>PA@ZrO<sub>2</sub> (links) und A<sup>+</sup>C<sub>6</sub>PA@TiO<sub>2</sub>/NaHSO<sub>3</sub>C<sub>6</sub>PA@TiO<sub>2</sub> (rechts). Dabei ist zu beachten, dass jede aufgetragene Schicht sowohl auf der Vorder- als auch auf der Rückseite des Substrats abgeschieden wird und bei Aufnahme der UV/VIS-Spektren daher immer zwei Schichten auf einmal erfasst werden. TiO<sub>2</sub>-Partikel zeigen unter 400 nm und besonders zwischen 220 und 320 nm eine große Absorption aufgrund der breiten Bandlücke von 3,26 eV (für Anatas) und können daher gut mit UV/VIS-Spektroskopie charakterisiert werden.<sup>[24, 317]</sup> Bei ZrO<sub>2</sub> hingegen ist die Bandlücke mit 5-6 eV deutlich höher, sodass mehr Energie zur Anregung nötig ist und sich die Absorption im Vergleich zu TiO<sub>2</sub> zu geringeren Wellenlängen verschiebt.<sup>[408]</sup> Der kationische Polyelektrolyt PEI besitzt keine chromophoren Gruppen und ist daher mit spektrophotometrischen Methoden nicht bestimmbar.<sup>[409]</sup> Der anionische Polyelektrolyt PSS zeigt Absorption in UV-Bereich, allerdings erst bei einer Wellenlänge von 225 nm.<sup>[410]</sup>



**Abbildung 116:** Veränderung der UV/VIS-Transmission bei steigender Anzahl Schichten am Beispiel von alternierenden Schichten von: links: A<sup>+</sup>C<sub>6</sub>PA@TiO<sub>2</sub> und NaHSO<sub>3</sub>C<sub>6</sub>PA@ZrO<sub>2</sub>, rechts: A<sup>+</sup>C<sub>6</sub>PA@TiO<sub>2</sub> und NaHSO<sub>3</sub>C<sub>6</sub>PA@TiO<sub>2</sub>.

Die UV/VIS-Spektren der Objektträger zeigen eine Abnahme der Transmission im UV-Bereich unter 400 nm mit zunehmender Anzahl an Schichten. Die Verringerung der Transmission ist erwartungsgemäß größer bei Verwendung von TiO<sub>2</sub> als Kernpartikel sowohl für die kationische

als auch die anionische Komponente. Um verschiedene Systeme aus Partikeln und Polyelektrolyten besser vergleichen zu können, wurde die Transmission bei 290 nm gegen die Anzahl der Schichten aufgetragen, wie in Abbildung 117 zu sehen ist.



**Abbildung 117: Transmission bei 290 nm in Abhängigkeit von der Anzahl der Schichten. Beschichtet wurde durch DipCoating mit unterschiedlichen Kombinationen verschiedener Partikel und Polyelektrolyten.**

Die Objektträger, bei denen alternierend PEI/PSS bzw. A<sup>+</sup>C<sub>6</sub>PA@ZrO<sub>2</sub>/NaSO<sub>3</sub>C<sub>6</sub>PA@ZrO<sub>2</sub> abgeschieden wurde, zeigen die geringste Absorption bei der ausgewählten Wellenlänge von 290 nm. Da diese Materialien keine nennenswerte Absorption in diesem Bereich zeigen, ist erwartungsgemäß keine starke Abnahme der Transmission zu beobachten. Dennoch sind geringe Verluste der Transmission hier zu beobachten, was durch reine Streuungseffekte durch die zunehmende Masse an Material auf der Oberfläche erklärt werden kann.

Bei der Abscheidung von positiv geladenen ZrO<sub>2</sub>-Partikeln abwechselnd mit PSS zeigt sich bei höherer Anzahl an Schichten ein Abfall der Transmission auf 80 %. Dies wird ebenfalls durch reine Streuungseffekte erklärt. PSS besitzt eine höhere Ladungsdichte als die verwendeten negativ geladenen ZrO<sub>2</sub>-Partikel. Somit wird eine bessere Anhaftung der positiv geladenen ZrO<sub>2</sub>-Partikel erreicht, wodurch sich die Menge an adsorbiertem Material pro Schicht deutlich erhöht.

Werden positiv geladene TiO<sub>2</sub>-Partikel mit negativ geladenen ZrO<sub>2</sub>-Partikeln alternierend abgeschieden, sinkt die Transmission auf etwa 50 % bei 18 abgeschiedenen Schichten. Für die Abnahme der Transmission sorgt TiO<sub>2</sub> als in diesem Wellenlängenbereich absorbierendes Material, wohingegen ZrO<sub>2</sub> als verbrückendes Element zum Schichtaufbau eingesetzt wird. Eine

Anordnung von einzelnen Lagen durch die alternierende Abscheidung dieser beiden entgegengesetzt geladenen Partikelsorten ist möglich.

Objektträger, auf denen  $\text{TiO}_2$ -Partikel sowohl als kationische als auch als anionische Komponente abgeschieden wurden, zeigen wie erwartet eine größere Abnahme der Transmission mit zunehmender Anzahl an Lagen, als bei der Verwendung von  $\text{ZrO}_2$ -Partikeln als anionischem Material. Auch hier scheint eine alternierende Abscheidung von positiven und negativen Partikeln möglich zu sein. Durch die ausschließliche Verwendung von  $\text{TiO}_2$  als Kernpartikel und dessen Absorptionsverhalten im UV-Bereich lässt sich die größere Abnahme der Transmission bis auf 20 % erklären.

Noch stärker ist die Verringerung der Absorption bei Abscheidung von positiv geladenen  $\text{TiO}_2$ -Partikeln mit dem anionischen Polyelektrolyten PSS als verbrückendem Material. Hier fällt die Transmission nach Abscheidung von 18 Schichten bis auf 10 % ab. Die Begründung hierfür ist erneut die höhere Ladungsdichte des Polyelektrolyten. Diese ermöglicht eine bessere elektrostatische Wechselwirkung zwischen den einzelnen Schichten, wodurch eine größere Anzahl an Partikel in einem Schritt abgeschieden werden kann.

Um die abgeschiedenen Schichten genauer zu charakterisieren, wurden erste ellipsometrische Messungen an Si-Wafern durchgeführt. Dabei wurden zunächst nur partikuläre Systeme aufgebracht, bei denen die positive und die negative Komponente das gleiche Material als Kernpartikel besitzen. Abbildung 118 zeigt die durch Ellipsometrie ermittelten Schichtdicken und Brechungsindizes für die Systeme  $\text{A}^+\text{C}_6\text{PA@TiO}_2/\text{NaSO}_3\text{C}_6\text{PA@TiO}_2$  und  $\text{A}^+\text{C}_6\text{PA@ZrO}_2/\text{NaSO}_3\text{C}_6\text{PA@ZrO}_2$ .

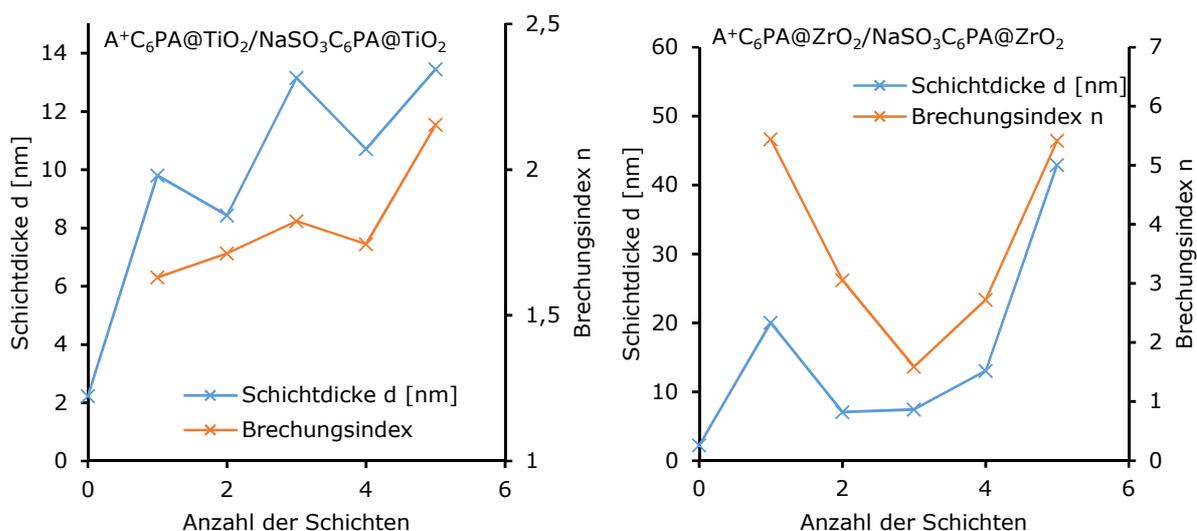


Abbildung 118: Schichtdicken und Brechungsindizes bestimmt durch Ellipsometrie für jeweils 5 abgeschiedene Schichten der Systeme:  $\text{A}^+\text{C}_6\text{PA@TiO}_2/\text{NaHSO}_3\text{C}_6\text{PA@TiO}_2$  (links) und  $\text{A}^+\text{C}_6\text{PA@ZrO}_2$  und  $\text{NaHSO}_3\text{C}_6\text{PA@ZrO}_2$  (rechts).

Die Schichtdicke auf dem Si-Wafer vor der eigentlichen Abscheidung der geladenen Partikelsorten beträgt  $2,23 \pm 0,02$  nm, was der Höhe der natürlich vorkommenden  $\text{SiO}_2$ -Schicht auf der Oberfläche des Wafers entspricht.<sup>[411]</sup>

Das aus positiv und negativ funktionalisierten  $\text{TiO}_2$ -Partikeln bestehende System (links in Abbildung 118) zeigt nach Aufbringung der ersten Partikelschicht einen Anstieg der Schichtdicke auf  $9,80 \pm 0,21$  nm. Bei weiterer Erhöhung der Anzahl der Lagen zeigt sich insgesamt ein geringer ansteigender Trend, bis nach 5 Schichten eine Höhe von  $13,45 \pm 0,04$  nm erreicht ist. Jedoch schwanken die ermittelten Schichtdicken von einer zur anderen Lage sehr deutlich. Der Durchmesser der verwendeten  $\text{TiO}_2$ -Kernpartikel beträgt 15 nm. Unter der Voraussetzung, dass die Probe mit einer homogenen Partikellage beschichtet wurde, müsste die ermittelte Schichtdicke nach der ersten Lage also mindestens dem Durchmesser der eingesetzten Partikel entsprechen. Aufgrund der Mikroheterogenität der Probe zeigt die gemessene Schichtdicke einen Mittelwert über die auf der Probe gemessene Fläche an.

Auch bei Betrachtung der ermittelten Brechungsindizes zeigt sich ein weitestgehend steigender Trend von 1,630 bei einer Schicht auf 2,154 nach der Aufbringung von fünf Schichten.  $\text{TiO}_2$  in der Anatasmodifikation besitzt einen Brechungsindex von 2,569.<sup>[20]</sup> Bei einer homogenen Lage von  $\text{TiO}_2$ -Partikeln auf der Oberfläche sollte sich der ermittelte Brechungsindex nicht wesentlich vom Brechungsindex des Bulkmaterials unterscheiden. Sowohl bei der Schichtdicke als auch beim Brechungsindex nähert sich der Messwert durch das Aufbringen weiterer Lagen dem erwarteten Wert für eine homogene Schicht. Dies lässt darauf schließen, dass sich bei der Beschichtung zunächst keine einheitliche, störungsfreie Monolage der Partikel auf der Waferoberfläche ausgebildet hat. Vielmehr scheinen sich einzelne Partikel oder auch Inseln von angeordneten Partikeln anzulagern. Durch mehrfaches Beschichten schließen sich dann die Lücken zwischen den isolierten Partikelgruppen und die Lage wird dichter, weshalb sich sowohl der Brechungsindex als auch die Schichtdicke dem erwarteten Wert für eine Monolage annähern.

Bei dem System mit positiv und negativ geladenen  $\text{ZrO}_2$ -Partikeln (rechts in Abbildung 118) zeigt sich durch die Abscheidung der Partikelschichten ebenfalls eine Erhöhung der Schichtdicke, wobei jedoch kein deutlicher Trend zu erkennen ist. Die verwendeten Kernpartikel haben einen Durchmesser von 9 nm, weshalb für eine Monolage dieser Partikel eine Schichtdicke in dieser Größenordnung erwartet wird. Ähnliches gilt für den Brechungsindex, der für  $\text{ZrO}_2$  in der Literatur mit 2,15-2,18 angegeben ist.<sup>[392]</sup> Allerdings liegen die ermittelten Werte der Schichtdicke und der Brechungsindizes zum Teil über den erwarteten

Werten. Im Falle der Schichtdicke könnte dies durch abgeschiedene Partikelagglomerate erklärt werden. Bei den Werten für den Brechungsindex lässt sich damit nicht argumentieren. Prinzipiell ist eine separate Bestimmung von Brechungsindex und Schichtdicke möglich, aber aufgrund des zugrundeliegenden mathematischen Modells mitunter schwierig. Gerade bei inhomogenen Schichten kommt es daher zu Problemen bei der Interpretation der Ergebnisse.

Nach diesen ersten ellipsometrischen Messungen lässt sich zusammenfassend sagen, dass eine alternierende Abscheidung von entgegengesetzt geladenen Partikeln mittels *Layer-by-Layer*-Technik grundsätzlich möglich ist. Die entstehenden Schichten sind allerdings unabhängig vom Material der Kernpartikel keinesfalls homogen, weshalb das Verfahren im Hinblick auf spätere Anwendungen dementsprechend angepasst werden muss.

Bei der Optimierung des Beschichtungsvorgangs können die für eine Tauchbeschichtung relevanten Parameter variiert werden. Dazu gehören insbesondere die Konzentration der Partikelsuspension, das Lösungsmittel, die Eintauchzeit und die Geschwindigkeit mit der das Substrat aus der Suspension gezogen wird.

Ein möglicher Grund für die Ausbildung einer fehlerhaften Monolage ist eine zu geringe Ladungsdichte sowohl auf den Partikeln als auch auf der Oberfläche der Si-Wafer. Die zur Modifizierung der Partikel verwendeten molekularen Kupplungsreagenzien erzeugen nur einen Ladungsträger pro angeheftetes Molekül. Zur Erhöhung der Ladungsdichte wäre eine Funktionalisierung der Partikel mit makromolekularen Ladungsträgern möglich. Dazu bieten sich die in dieser Arbeit vorgestellten oberflächeninitiierten Polymerisationen an. Eine Erhöhung der Ladungsdichte auf dem Substrat lässt sich analog zu Studien von Li bzw. Escobar-Ferrand durch alternierende Abscheidung von positiven und negativen Polyelektrolyten als Basis vor der Beschichtung mit Partikeln realisieren.<sup>[317, 319]</sup>

Um wirklich aussagekräftige Ellipsometriedaten zu erhalten ist außerdem eine deutlich größere Anzahl an Messungen nötig. Es sollten Messungen an mehreren unterschiedlichen Stellen einer Probe nach jedem einzelnen Beschichtungsschritt durchgeführt werden, um ein statistisches Mittel über die gesamte Probenfläche zu erhalten. Zusätzlich können zur weiteren Charakterisierung der beschichteten Oberflächen AFM-Aufnahmen von den gleichen Proben gemacht werden. Dadurch lässt sich ein weitaus besserer Eindruck von der Belegungsdichte und Anordnung der Partikel auf dem Substrat erhalten.

### 3.5.2 Partikel-Partikel-Wechselwirkungen

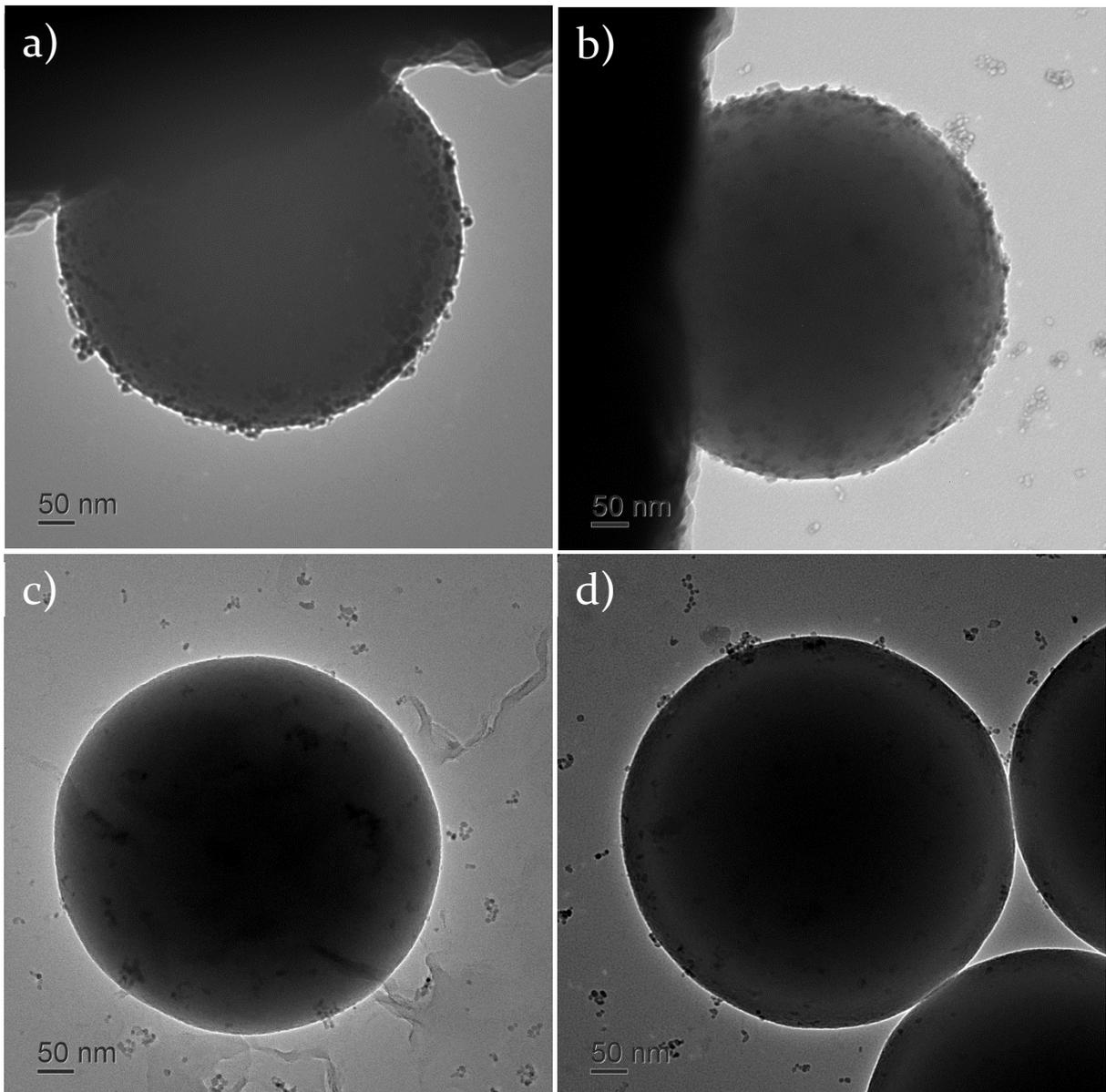
Donath und Caruso zeigten, dass auch partikuläre Substrate in der LbL-Technik zum Einsatz kommen können <sup>[311-312]</sup> Daher ist eine weitere Möglichkeit der Selbstanordnung von geladenen Nanopartikeln die Dekoration von großen, geladenen Partikeln mit kleineren Partikeln, die entgegengesetzte Ladungen an der Oberfläche tragen.

In der vorliegenden Arbeit kamen zur Untersuchung von solchen Wechselwirkungen SiO<sub>2</sub>-Partikel mit einem Durchmesser von 500 nm und ZrO<sub>2</sub>-Partikel mit einem Durchmesser von 9 nm zum Einsatz. Die Silicapartikel wurden isotrop mit dem thiolhaltigen Kupplungsreagenz 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan (SHC<sub>3</sub>TMS) modifiziert und die Thiolgruppen anschließend mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zu Sulfonsäuregruppen oxidiert. Eine negative Ladung der Sulfonsäuregruppe wurde mittels Ionentausch durch Rühren der Partikel in wässriger NaCl-Lösung generiert (NaSO<sub>3</sub>C<sub>3</sub>TMS@SiO<sub>2</sub>). Die ZrO<sub>2</sub>-Partikel gelangten durch Modifizierung mit *N,N,N*-Trimethyl-6-phosphonohexan-1-ammoniumbromid (A<sup>+</sup>C<sub>6</sub>PA) zu einer positiv geladenen Oberfläche. Wässrige Suspensionen der Partikel in Wasser wurden hergestellt, im Verhältnis SiO<sub>2</sub>:ZrO<sub>2</sub> = 1:3 (v:v) zusammengegeben, 5 min im Ultraschallbad behandelt und eine Probe dieser Mischung auf ein TEM-Netz gegeben und getrocknet. Als Blindprobe dienten sulfonatfunktionalisierte SiO<sub>2</sub>-Partikel, die mit TODS-modifizierten ZrO<sub>2</sub>-Partikeln in analoger Weise zusammengegeben wurden.

In einem weiteren Versuch erfolgte die Abscheidung einer Schicht mit der Folge A<sup>+</sup>C<sub>6</sub>PA@ZrO<sub>2</sub>/PSS/ A<sup>+</sup>C<sub>6</sub>PA@ZrO<sub>2</sub> auf die negativ modifizierten SiO<sub>2</sub>-Partikel. Dabei diente der Polyelektrolyt PSS als verbrückendes Material zwischen den beiden Partikelschichten. Die Abscheidung der Schichten geschah analog zur vorher beschriebenen Durchführung. Zwischen der Modifizierung mit 1 Gew.-%iger A<sup>+</sup>C<sub>6</sub>PA@ZrO<sub>2</sub> Suspension und der 1 mg/mL Lösung von PSS in Wasser wurden die entsprechenden Partikel isoliert und durch Aufschlännen mit Wasser und erneuter Zentrifugation dreimal gewaschen. Eine Probe einer 1 Gew.-%igen Suspension der so beschichteten Partikel in Wasser wurde auf ein TEM-Netz gegeben und nach dem Trocknen elektronenmikroskopisch untersucht.

Abbildung 119 a) und b) zeigen die TEM-Aufnahmen der mit NaSO<sub>3</sub>C<sub>3</sub>TMS negativ-modifizierten SiO<sub>2</sub>-Partikel, die mit einer Schicht aus positiv geladenen A<sup>+</sup>C<sub>6</sub>PA@ZrO<sub>2</sub>-Partikeln dekoriert wurden. Die Aufnahmen dokumentieren deutlich das Vorhandensein der ZrO<sub>2</sub>-Partikel auf der Oberfläche der SiO<sub>2</sub>-Partikel. Dies deutet auf anziehende elektrostatische Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Partikelsorten hin, die dazu führen, dass die kleinen positiv geladenen ZrO<sub>2</sub>-Partikel sich an den negativ geladenen SiO<sub>2</sub>-Partikeln anordnen.

Da stellenweise unbedeckte  $\text{SiO}_2$ -Partikeloberfläche vorhanden ist, handelt es sich hier nicht um eine dichte Anordnung der  $\text{ZrO}_2$ -Partikel. Ein möglicher Grund hierfür ist – analog zur Beschichtung der flachen Substrate – die geringe Ladungsdichte sowohl auf den  $\text{ZrO}_2$ -Partikeln als auch auf den  $\text{SiO}_2$ -Partikeln.



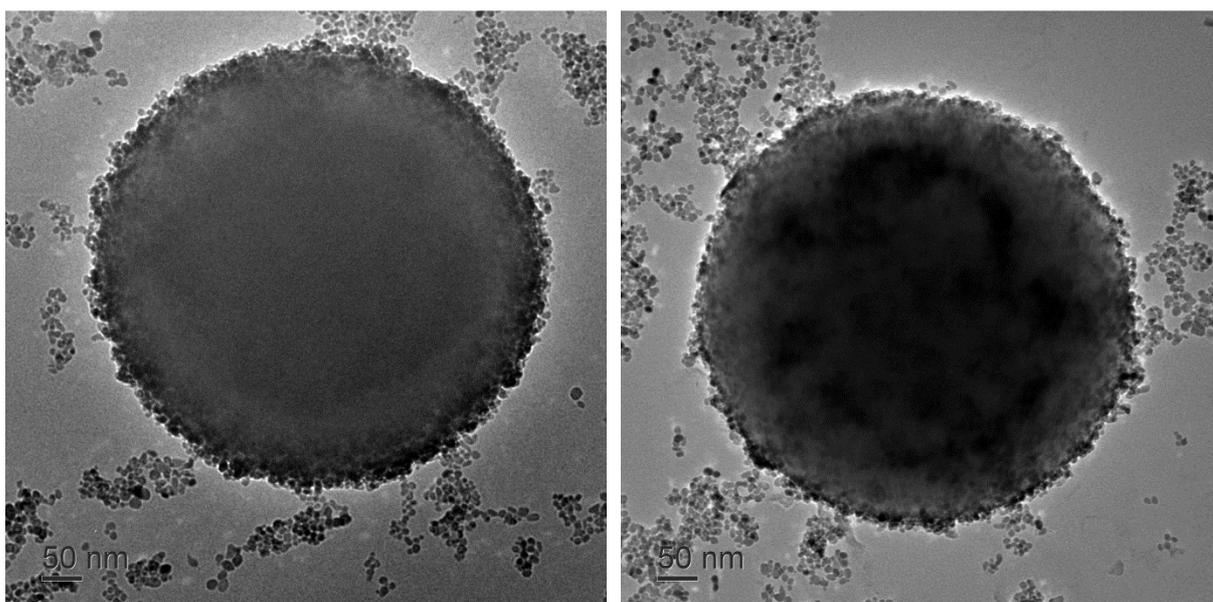
**Abbildung 119:** TEM-Aufnahmen von mit  $\text{NaSO}_3\text{C}_3\text{TMS}$  negativ-modifizierten  $\text{SiO}_2$ -Partikeln, die a+b) mit einer Schicht aus positiv geladenen  $\text{A}^+\text{C}_6\text{PA@ZrO}_2$ -Partikeln dekoriert wurden, c+d) mit ungeladenen  $\text{TODS@ZrO}_2$ -Partikeln vermischt wurden (Blindprobe).

TEM-Aufnahmen der Blindprobe, bei der mit  $\text{NaSO}_3\text{C}_3\text{TMS}$  negativ-modifizierte  $\text{SiO}_2$ -Partikeln mit ungeladenen  $\text{TODS@ZrO}_2$ -Partikeln zusammengegeben wurden, sind in Abbildung 119 c) und d) zu sehen. Im Gegensatz zu den entgegengesetzt geladenen Partikeln zeigt sich hier keine Anordnung der  $\text{ZrO}_2$ -Partikel auf der Oberfläche der  $\text{SiO}_2$ -Substrate. Da hier aufgrund der

fehlenden Ladung keine attraktiven elektrostatischen Kräfte zwischen den Partikeln wirken, liegen die beiden Partikelsorten nebeneinander vor.

Abbildung 120 zeigt TEM-Bilder der negativ modifizierten  $\text{SiO}_2$ -Partikel, die mit zwei Schichten positiv geladener  $\text{A}^+\text{C}_6\text{PA@ZrO}_2$ -Partikel modifiziert wurden, welche durch eine Lage des anionischen Polyelektrolyten PSS miteinander verbunden sind. Durch die Verwendung von PSS als verbrückende Schicht erhöht sich die  $\text{ZrO}_2$ -Partikeldichte auf der Oberfläche deutlich. Die hohe Ladungsdichte des Polyelektrolyten begünstigt die Anlagerung von weiteren kationisch geladenen Partikeln sehr stark.

Caruso *et al.* beschrieben in einer Studie die Herstellung von magnetischen Nanokompositpartikeln, wobei Schichten von Magnetitnanopartikeln alternierend mit PSS auf Polystyrolpartikeln abgeschieden wurden.<sup>[326]</sup> Sie zeigten, dass die Partikelschichten deutlich gleichmäßiger und einheitlicher wurden, wenn statt nur einer PSS Schicht gleich mehrere Zwischenschichten bestehend aus dem anionischen PSS und dem kationischen Polydiallyldimethylammoniumchlorid (PDADMAC) abgeschieden wurden.



**Abbildung 120:** TEM-Aufnahmen der  $\text{NaSO}_3\text{C}_3\text{TMS}$ -negativ-modifizierten  $\text{SiO}_2$ -Partikel, die mit der Schichtfolge  $\text{A}^+\text{C}_6\text{PA@ZrO}_2/\text{PSS}/\text{A}^+\text{C}_6\text{PA@ZrO}_2$  modifiziert wurden.

Diese Untersuchungen der Wechselwirkungen zwischen den in dieser Arbeit hergestellten positiv und negativ geladenen Partikeln unterschiedlichen Materials und verschiedener Größe zeigen, dass Selbstanordnungsprozesse in rein partikulären Systemen durchaus realisierbar sind. Dabei spielt die Ladungsdichte auf den Partikeloberflächen eine entscheidende Rolle, da die Triebkraft der Selbstorganisation die elektrostatische Anziehung zwischen entgegengesetzten Ladungen ist. Bei Erhöhung der Ladungsträger, z. B. durch Verwendung von

mit Polyelektrolyten modifizierten Partikeln, sollten stärkere Anziehungskräfte zwischen den Partikeln wirken, sodass sich eine dichtere Anordnung der  $\text{ZrO}_2$ -Partikel auf der Oberfläche ergeben würde.

## 4 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde untersucht, inwieweit es möglich ist, durch Modifikationen mit geeigneten Kupplungsreagenzien kationische und anionische Funktionalitäten an den Oberflächen von Metalloxidnanopartikeln ( $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ) zu verankern. Dabei wurden zwei mögliche Wege ausgearbeitet, um eine Funktionalisierung der Partikel mit geladenen Gruppen zu erreichen: die molekulare und die makromolekulare Funktionalisierung. Zusätzlich wurden die Partikel jeweils isotrop und anisotrop im Sinne von Janus-Partikeln modifiziert. Ein weiterer Teil dieser Arbeit beschäftigte sich mit einer Selbstanordnungsphänomenen der isotropen, durch molekulare Funktionalisierung erhaltenen geladenen Partikel.

Die verwendeten Metalloxidnanopartikel ( $\text{TiO}_2$ : 15 nm,  $\text{SiO}_2$ : 22 und 500 nm) wurden in Sol-Gel-Synthesen ausgehend von einfachen Vorstufen (Titanetraisopropoxid bzw. Tetraethylorthosilicat) hergestellt. Die hauptsächlich verwendeten TODS-stabilisierten  $\text{ZrO}_2$ -Partikel (9 nm) stellte das Leibniz Institut für neue Materialien in Saarbrücken. Alle verwendeten Partikel wurden als Ausgangsmaterialien charakterisiert.

### 4.1 Molekulare Funktionalisierung

Zunächst wurden die zur Funktionalisierung benötigten phosphororganischen Kupplungsreagenzien synthetisiert. Ausgehend von 1,6-Dibromhexan wurde in einer Arbuzov-Reaktion 6-Bromhexylphosphonat mit einer Ausbeute von 70 % synthetisiert. Das kationische Kupplungsreagenz *N,N,N*-Trimethyl-6-phosphonohexan-1-ammoniumbromid ( $\text{A}^+\text{C}_6\text{PA}$ ) wurde daraus in zwei Stufen durch nukleophile Substitution und anschließender Hydrolyse des Phosphonsäureesters mit einer Gesamtausbeute von 62 % hergestellt. Für das anionische Kupplungsreagenz wurde ebenfalls ausgehend von 6-Bromhexylphosphonat zunächst die thiolhaltige Phosphonsäure ( $\text{HSC}_6\text{PA}$ ) in zwei Schritten durch Hydrolyse des Phosphonsäureesters und anschließender Reaktion mit Thioharnstoff mit einer Gesamtausbeute von 53 % synthetisiert. Die nachträgliche Oxidation des Thiols zur Sulfonsäure mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  wurde sowohl vor als auch nach der Modifizierung der Partikel mit dem Kupplungsreagenz durchgeführt.

In Vorversuchen wurden  $\text{TiO}_2$ - und  $\text{ZrO}_2$ -Partikel mit kationischem Kupplungsreagenz  $\text{A}^+\text{C}_6\text{PA}$  und ungeladener Dodecylphosphonsäure DPA bei verschiedenen pH-Werten modifiziert. Die kovalente Anbindung der Kupplungsreagenzien konnte durch FTIR-Spektroskopie

nachgewiesen werden. Die Oberflächenbelegungen wurden aus TGA-Messungen berechnet und zeigten eine Zunahme der Belegungsdichte mit abnehmendem pH-Wert, sowohl für  $\text{TiO}_2$ - als auch für  $\text{ZrO}_2$ -Partikel. Alle weiteren Funktionalisierungen mit Phosphonsäuren wurden daher bei einem pH-Wert von 3 durchgeführt. Es konnte gezeigt werden, dass die Oberflächenbelegung bei der Funktionalisierung mit kationischem Kupplungsreagenz  $\text{A}^+\text{C}_6\text{PA}$  geringer ausfällt als bei der Modifizierung mit ungeladenem Modifikator DPA.

Die erfolgreiche Modifizierung von  $\text{ZrO}_2$ -Partikeln mit anionischem Kupplungsreagenz  $\text{HSO}_3\text{C}_6\text{PA}$  wurde durch FTIR- und CP/MAS-Festkörper-NMR-Spektroskopie belegt. Dabei ließ sich nachweisen, dass die Oxidation des thiolhaltigen Kupplungsreagenzes  $\text{HSC}_6\text{PA}$  sowohl molekular – also vor der Modifizierung – als auch direkt an der Partikeloberfläche nach der Modifizierung möglich ist. Weiterhin wurde gezeigt, dass die Oberflächenbelegung höher ist, wenn die Partikel zunächst mit der ungeladenen Thiolphosphonsäure - gefolgt von anschließender Oxidation - modifiziert werden, als wenn die die Funktionalisierung direkt mit dem oxidierten Kupplungsreagenz erfolgt.

Die Anbindung von kationischem Kupplungsreagenz  $\text{A}^+\text{C}_6\text{PA}$  an die Oberfläche von  $\text{ZrO}_2$ -Partikeln wurde ebenfalls mittels FTIR- und CP/MAS-Festkörper-NMR-Spektroskopie nachgewiesen. Eine nukleophile Substitution des Bromids von 6-Bromhexylphosphonsäure durch Trimethylamin nach Anbindung an die Partikeloberfläche war allerdings nicht möglich. Die Ausbildung des quartären Ammoniumkations muss demnach molekular – vor der Modifizierung – durchgeführt werden.

Durch statistische Comodifizierung von  $\text{ZrO}_2$ -Partikeln mit anionischem bzw. kationischem Kupplungsreagenz und der ungeladenen Methylphosphonsäure in verschiedenen molekularen Verhältnissen konnte eine gezielte Einstellung der Ladungsdichte erreicht werden. Dies wurde durch pH-abhängige Zeta-Potentialmessungen nachgewiesen.

Dipolare Janus-Partikel wurden durch Modifizierung von  $\text{ZrO}_2$ -Partikeln in Pickering Emulsion erhalten. Dabei wurden die Partikel gleichzeitig von der wässrigen Phase aus mit kationischem  $\text{A}^+\text{C}_6\text{PA}$  und von der organischen Phase aus mit thiolhaltigem  $\text{HSC}_6\text{PA}$  modifiziert. Anschließende Oxidation des Thiols mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  wurde durch FTIR-Spektroskopie belegt. Die erfolgreiche Modifizierung mit beiden Kupplungsreagenzien konnte mittels CP/MAS-Festkörper-NMR-Spektroskopie und Elementaranalysen nachgewiesen werden. Die pH-abhängigen Zeta-Potentialkurven für Janus-modifizierte  $\text{ZrO}_2$ -Partikel zeigten einen Verlauf zwischen isotrop kationisch und isotrop anionisch modifizierten Partikeln.

## 4.2 Makromolekulare Funktionalisierung

Zur makromolekularen Modifizierung der Nanopartikel wurde mit der oberflächeninitiierten ATRP ein *grafting-from*-Verfahren gewählt. Dazu wurden die entsprechenden Partikel zunächst mit einem Initiatorkupplungsreagenz modifiziert. Für isotrope und anisotrope  $ZrO_2$ -Initiatorpartikel kam 11-(2-Brompropoxy)-undecylphosphonsäure (BrPA) als Kupplungsreagenz zum Einsatz. Für  $SiO_2$ -Partikel wurde der Initiator 10-Dimethylethoxy-silylundec-1-yl-2-brompropanoat in einer zweistufigen Synthese ausgehend von 10-Undecen-1-ol durch alkalische Veresterung und Hydrosilylierung mit 82 % Ausbeute hergestellt.

Zunächst wurde versucht, direkt geladene Monomere durch ATRP auf die Oberfläche der Partikel aufzubringen. Bei der Polymerisation des kationischen 2-(Methacryloyloxy)-ethyltrimethylammoniumchlorids (METAC) und des anionischen Kalium-3-Sulfopropylmethacrylats (SPMA) konnten unter Variation verschiedener Versuchsbedingungen jedoch nur geringe „Polymerisationsgrade“ von 4 bzw. 3 – ermittelt aus TG-Messungen – erreicht werden.

Im weiteren Verlauf dieser Studie wurde dazu übergegangen, zunächst ungeladene Monomere durch ATRP auf die Oberfläche aufzubringen und darin enthaltene funktionelle Gruppen durch anschließende Reaktionen in ladungstragende Funktionalitäten zu überführen.

Als anionische Komponente wurde Glycidylmethacrylat (GMA) polymerisiert, dessen Epoxygruppen durch Ringöffnung mit Natriumhydrogensulfit in Sulfonatgruppen umgewandelt wurden. Die erhaltene negative Ladung war über einen großen pH-Bereich stabil, wie pH-abhängige Zeta-Potentialmessungen zeigten. Die Sulfonierung konnte durch FTIR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Die erreichten Polymerisationsgrade lagen bei 26 (isotrop) und 29 (anisotrop).

Als kationische Komponente kam 2-Diethylaminoethylmethacrylat (DEAEMA) zur Verwendung, dessen Aminogruppen nach der Polymerisation mit Ethylbromid oder Methyljodid quaternisiert wurden. Nach Optimierung der Reaktionsbedingungen konnten hier Polymerisationsgrade von 15 (isotrop) und 17 (anisotrop) erreicht werden, ohne dass die Partikel agglomerierten. pH-abhängige Zeta-Potentialmessungen belegten die Quaternisierung mit EtBr und MeI. Dabei wurde gezeigt, dass die Umsetzung mit MeI zu einer deutlichen besseren Stabilisierung der Ladung über einen weiten pH-Bereich führt als die entsprechende Umsetzung mit EtBr.

Weiterhin wurde eine Copolymerisation von GMA bzw. DEAEMA mit dem unpolaren Monomer MMA an mit Initiator modifizierten  $ZrO_2$ -Partikeln und anschließender Umsetzung zu den entsprechenden geladenen funktionellen Gruppen durchgeführt. Dabei konnte eine Einstellung der Ladungsdichte durch Variation der Copolymerzusammensetzung erzielt werden, wie durch pH-abhängige Zeta-Potentialmessungen gezeigt.

Die Darstellung von dipolaren Janus- $ZrO_2$ -Partikeln durch makromolekulare Funktionalisierung konnte in einer aufwändigen siebenstufigen Synthese realisiert werden. Diese setzte sich zusammen aus der anisotropen Funktionalisierung der Partikel mit Initiator, der Polymerisation des ersten Monomers, der Umsetzung in die geladene Variante des Polymers, der Deaktivierung der Polymerkettenenden, der Funktionalisierung der anderen Hemisphäre mit dem Initiator, der Polymerisation des zweiten Monomers sowie dessen Überführung in die entsprechende ionische Form. Die einzelnen Syntheseschritte konnten durch FTIR-Spektroskopie nachvollzogen werden. Durch CP/MAS-Festkörper-NMR-Spektroskopie gelang der Nachweis der Anwesenheit beider Polymere auf der Oberfläche der zuletzt erhaltenen Partikel. TG-Daten deuteten darauf hin, dass der Massenanteil des zweiten Polymers deutlich geringer ist als der des ersten Polymers.

### 4.3 Selbstanordnungsprozesse

Erste Untersuchungen zu Selbstanordnungsprozessen wurden mit isotrop mit molekularen, ionischen Kupplungsreagenzien modifizierten Partikeln am Beispiel zwei verschiedener Methoden durchgeführt.

Durch attraktive, elektrostatische Wechselwirkungen konnte eine Anhaftung von positiv modifizierten  $ZrO_2$ -Partikeln auf negativ modifizierten, größeren  $SiO_2$ -Partikeln realisiert werden. Dies wurde anhand von TEM-Aufnahmen nachgewiesen. Durch Einarbeitung einer verbrückenden anionischen Polystyrolsulfonatschicht konnte die  $ZrO_2$ -Partikeldichte auf der  $SiO_2$ -Oberfläche weiterhin gesteigert werden.

Kationisch und anionisch modifizierte, permanent geladene  $ZrO_2$  und  $TiO_2$ -Partikel wurden in einem *Layer-by-Layer*-Verfahren durch Tauchbeschichtung auf Glas- und Si-Substraten abgeschieden. Mittels UV/VIS-Spektroskopie an Glas-Substraten konnte gezeigt werden, dass die Transmission mit zunehmender Anzahl an Schichten abnimmt. Eine Abscheidung von anionischem Polystyrolsulfonat zwischen einzelnen Schichten kationisch modifizierter  $TiO_2$ -Partikel beschleunigte die Abnahme der Transmission zusätzlich. Ellipsometrische Messungen an Si-Substraten legten die Vermutung nahe, dass bei der Beschichtung keine geschlossene

Monolage der Partikel auf der Oberfläche abgeschieden wird und die Schichten durch weiteres Eintauchen eher dichter als dicker werden.

#### 4.4 Ausblick

Interessant wäre, wenn zukünftige Studien sich mit weiteren Nachweisen für die Janus-Strukturen der anisotrop ionisch geladenen Partikel beschäftigen. Dies könnte z. B. durch Messungen von Emulsionsstabilisierung oder Kontaktwinkeln erfolgen.<sup>[291, 296]</sup> Im idealen Fall gibt es optische Nachweise für Janus-Partikel. Möglichkeiten dafür sind u. a. Cryo-TEM oder der Einbau von Metallnanopartikeln oder Fluoreszenzmarkern selektiv in eine der Hemisphären.<sup>[203, 282, 287, 405]</sup> Zweckmäßig dafür wäre die Verwendung von größeren Partikeln ab 100 nm.

Weitere Untersuchungen könnten sich auf das Verhalten und mögliche Anwendungen der permanent geladenen Partikel konzentrieren. Bei den isotropen ionischen Partikeln wäre eine Optimierung der Abscheidung im *Layer-by-Layer*-Verfahren durch Anpassung der entsprechenden Parameter sinnvoll. Darüber hinaus wäre ein Vergleich zwischen molekular und makromolekular funktionalisierten Partikeln aussichtsreich. Ein Austausch der Kernpartikel könnte zur Ausbildung von Schichten mit speziellen - z. B. optischen - Eigenschaften führen. In Anlehnung an Polyelektrolyte könnte das Verhalten der isotropen, geladenen Partikel im elektrischen Feld untersucht werden.<sup>[412]</sup>

Im Falle der dipolaren Janus-Partikel bietet sich an, das Selbstanordnungsverhalten und die Ausbildung von Überstrukturen genauer zu betrachten. Hier können ebenfalls optische Methoden angewendet werden. Das Verhalten der Janus-Partikel im elektrischen Feld kann ebenfalls ein interessantes Thema darstellen. So ließe sich etwa untersuchen, ob die Partikel analog zu zwitterionischen Blockcopolymeren pH-abhängig Mizellen bzw. inverse Mizellen ausbilden.<sup>[413]</sup>

Es bleibt noch viel zu erforschen.

## 5 Experimenteller Teil

### 5.1 Chemikalien

Lösungsmittel und Standardchemikalien wurden vom Zentralen Chemikalienlager der Universität des Saarlandes bezogen und ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Weitere verwendete Feinchemikalien sowie trockene Lösungsmittel sind bei kommerziellen Anbietern (Sigma Aldrich, Acros Organics, Fluka, ABCR, VWR) bestellt worden. Die Monomere Glycidylmethacrylat, Methylmethacrylat und 2-(Methacryloyloxy)ethyltrimethylammoniumchlorid wurden über eine Aluminiumoxid-Säule kurzfiltriert. Wässrige Dispersionen von 3,6,9-Trioxadecansäure-stabilisierten Zirkoniumdioxidnanopartikeln stellte das Leibniz Institut für neue Materialien (INM, Saarbrücken) zur Verfügung. Das Initiator-Kupplungsreagenz 11-(2-Brompropanyloxy)-undecenylphosphonsäure (BrPA) wurde von Eric Kavelius synthetisiert. Versuche, die die Abwesenheit von Feuchtigkeit und/oder Sauerstoff voraussetzen, wurden unter Argon mithilfe der Schlenk-Technik durchgeführt.

### 5.2 Methoden

*Thermogravimetrische Analyse (TGA):* Thermogravimetrische Analysen wurden mit einem Gerät des Typs Netzsch Iris TG 209 C in Aluminiumoxidtiegel durchgeföhrt. Der eigentlichen Messung wurde ein Vakuumschritt vorgeschaltet, während dem die Proben 30 min bei 100 °C evakuiert wurden, um adsorbiertes Wasser und andere Lösungsmittel zu entfernen. Nach dem Abkühlen in der Apparatur wurden die Proben von RT auf 700 °C unter Stickstoffatmosphäre (40 mL/min) und anschließend auf 800 °C unter Sauerstoff/Stickstoff-Atmosphäre (20/20 mL/min) mit einer Heizrate von 20 K/min aufgeheizt. Die Auswertung der so aufgenommenen TGA-Kurven erfolgte mit dem Programm Netzsch Proteus Analysis.

*Fouriertransform-Infrarotspektroskopie (FTIR):* FTIR-Spektren in abgeschwächter Totalreflexion (ATR) wurden mit einem Spektrometer des Typs Bruker Vertex 70 bei Umgebungsbedingungen aufgenommen (16 Scans mit einer Auflösung von 4 cm<sup>-1</sup>). Zur Analyse wurde die Software OPUS Version 6.5 verwendet.

*Transmissionselektronenmikroskopie (TEM):* TEM-Aufnahmen wurden mit einem Elektronenmikroskop des Typs JEOL JEM-2010 bei 200 kV Beschleunigungsspannung aufgenommen. Die Proben wurden in einem für sie geeigneten Lösungsmittel dispergiert, 25 µL

auf ein Kupfernetz mit Kohlefilm (Plano S160-3) bzw. Kohle-Lochfilm (Plano S147-3) aufgebracht und das Lösungsmittel verdampft. Die Größenauswertung der Partikel erfolgte mit dem Programm ImageJ.

*Dynamische Lichtstreuung (DLS):* DLS-Messungen wurden nicht-invasiv durch 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 hydrodynamische Radius der Partikel wurde durch einen Fit 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 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.

*Zeta-Potentialmessungen:* Die Bestimmung des Zeta-Potentials und des isoelektrischen Punkts (IEP) erfolgte mittels Titration einer Partikelsuspension mit NaOH (0,1 M) mit einem Mütek PCD-T3 Titratoren und die Messung mit einem Particle Charge Detector Mütek PCD-03 (pH) am Leibniz-Institut für neue Materialien Saarbrücken.

*NMR-Spektroskopie:* NMR-Spektren in Lösung wurden mit einem Spektrometer des Typs Bruker AC200F ( $^1\text{H}$ : 200,13 MHz,  $^{13}\text{C}$ : 50,32 MHz) oder mit einem Spektrometer des Typs Bruker Avance 300 ( $^1\text{H}$ : 300,13 MHz,  $^{13}\text{C}$ : 75,74 MHz,  $^{31}\text{P}$ : 59,63 MHz) aufgenommen. CP/MAS-Festkörper-NMR-Spektren wurden mit einem Spektrometer des Typs Bruker Avance III 400 MHz Festkörper-NMR ( $^{13}\text{C}$ : 100 MHz,  $^{31}\text{P}$ : 162 MHz) aufgenommen. Zur Auswertung der spektroskopischen Daten wurde das Programm ACD/NMR Processor von ACD/Labs verwendet.

*Elementaranalyse:* Für die Elementaranalyse kamen die Geräte Leco CHN 900 und Vario Micro Cube von Elementar zum Einsatz.

*Leitfähigkeit und pH-Wert:* Leitfähigkeits- und pH-Wert-Messungen erfolgten mit einem Gerät des Typs Mettler Toledo seven multi. 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.

*Ellipsometrie:* Schichtdicken wurden mit einem EP<sup>3</sup> Imaging Null-Ellipsometer der Firma Nanofilm Technologie bei einer Wellenlänge von 532 nm bestimmt. Dabei wurde der Einfallswinkel zwischen 68 und 80 ° variiert.

## 5.3 Synthese der Nanopartikel

### 5.3.1 Synthese von TiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln

Die Herstellung der TiO<sub>2</sub>-Nanopartikel erfolgte in Anlehnung an einen in der Literatur beschriebenen Sol-Gel-Prozess.<sup>[293]</sup> 1,5 L H<sub>2</sub>O wurden durch Zugabe von konz. HCl auf einen pH-Wert von 1,5 eingestellt. 18 mL Ti(OiPr)<sub>4</sub> wurden in 150 mL absolutem EtOH gelöst und unter starkem Rühren zugetropft. Nach dreitägigem Rühren bei RT wurde das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt und 5,3 g (96%) Partikel als gelbliches Pulver erhalten. Für weitere Modifizierungen wurden die Partikel nicht getrocknet, sondern direkt aus der Synthesedispersion verwendet.

Ausbeute: 5,3 g (96 %)

DLS (H<sub>2</sub>O):  $d_h = 14,4 \text{ nm} \pm 4,7 \text{ nm}$

Oberfläche (BET):  $S_{\text{BET}} = 205,4 \text{ m}^2/\text{g}$

### 5.3.2 Synthese von SiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln

#### 5.3.2.1 Synthese von SiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln mit einem Zieldurchmesser von 20 nm

Silicananopartikel wurden in einem typischen Stöber-Prozess synthetisiert.<sup>[61]</sup> In einem Rundkolben wurden 900 mL EtOH mit 20 mL dest. H<sub>2</sub>O und 15 mL NH<sub>4</sub>OH (28 %ig) vermischt und anschließend 50 mL Tetraethylorthosilicat (TEOS, 228 mmol) hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde bei RT 24 h gerührt, wobei die Lösung langsam opak wurde. Die Suspension wurde am Rotationsverdampfer eingengt und die Partikel mit Hexan ausgefällt. Anschließend wurde abzentrifugiert, der Überstand abpipettiert und die Partikel mit frischem Lösungsmittel (EtOH) aufgeschlämmt. Dieser Waschschrift wurde insgesamt dreimal wiederholt und die Partikel anschließend bei 80 °C im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

Ausbeute: 13,43 g (98 %)

DLS (EtOH):  $d_h = 22,1 \pm 1,7 \text{ nm}$

#### 5.3.2.2 Synthese von SiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln mit einem Zieldurchmesser von 500 nm

In einem 250 mL-Rundkolben wurden 5,6 mL dest. H<sub>2</sub>O und 29,8 mL einer wässrigen 25 %-igen Ammoniaklösung vermischt. Die Mischung wurde mit 124,6 mL EtOH auf ein Gesamtvolumen von 160 mL aufgefüllt. Anschließend wurden 9 mL TEOS (41 mmol) hinzugegeben und die Mischung über Nacht gerührt. Die entstandene weiße Suspension wurde zentrifugiert und durch mehrmaliges Aufschlämmen mit dest. H<sub>2</sub>O und erneutes Zentrifugieren wurden die

Partikel dreimal gewaschen. Anschließend wurden die SiO<sub>2</sub>-Partikel im Vakuumtrockenschrank bei 80 °C getrocknet.

Ausbeute: 2,34 g (88 %)

DLS (EtOH):  $d_h = 492 \pm 36,5$  nm

## 5.4 Synthese der Kupplungsreagenzien

### 5.4.1 Synthese der phosphororganischen Kupplungsreagenzien

Die Synthese der hier vorgestellten phosphororganischen Kupplungsreagenzien mit anionischen und kationischen Endfunktionalitäten erfolgte über eine bzw. zwei Vorstufen, bei denen 1,6-Dibromhexan in einer Arbuzov-Reaktion zum Diethyl-(6-bromhexyl)phosphonat umgesetzt und anschließend die Hydrolyse des so gebildeten Phosphonsäureesters durchgeführt wurde.

#### Diethyl-(6-bromhexyl)phosphonat (1)

In Anlehnung an Kosolapoff wurden 24,4 g (100 mmol) 1,6-Dibromhexan auf 150 °C erhitzt und 16,6 g (100 mmol) Triethylphosphit innerhalb einer Stunde zugetropft.<sup>[338]</sup> Die Reaktionsmischung wurde weitere 4 h auf 150 °C erhitzt und anschließend abgekühlt. Nach Entfernen des entstandenen Ethylbromids am Rotationsverdampfer wurde das Rohprodukt im Vakuum fraktioniert destilliert.

Ausbeute: 21,1 g, 70 mmol, 70 %, farbloses Öl.

<sup>1</sup>H NMR  $\delta$  (CDCl<sub>3</sub>) = 3,88-4,03 (4H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 3,23-3,31 (2H, CH<sub>2</sub>-Br), 1,40-1,76 (10H, CH<sub>2</sub>), 1,15-1,22 (6H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C NMR:  $\delta$  (CDCl<sub>3</sub>) = 61,34 (O-CH<sub>2</sub>), 33,58 (CH<sub>2</sub>-Br), 32,35 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 29,65 (CH<sub>2</sub>-P), 27,52, 26,42, 24,55 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 16,35 (O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>31</sup>P NMR  $\delta$  (CDCl<sub>3</sub>) = 31,89 ppm.

FTIR: 2979 (v<sub>as</sub> C-H<sub>2</sub>), 2933 (v<sub>as</sub> C-H<sub>2</sub>), 2864 (v<sub>s</sub> C-H<sub>2</sub>), 1443 ( $\delta$  C-H<sub>2</sub>), 1391, 1240 (v P=O), 1163, 1097, 1024, 956 (v P-OH), 791, 642 cm<sup>-1</sup>.

#### 6-Bromhexylphosphonsäure (BrC<sub>6</sub>PA, 2)

Zur Hydrolyse nach McKenna *et al.* wurden 3,38 g (11 mmol) Diethyl-(6-bromhexyl)phosphonat unter Argonatmosphäre in 10 mL trockenem Dichlormethan gelöst und langsam 2,9 mL (22 mmol) Bromtrimethylsilan hinzugegeben.<sup>[137]</sup> Die Reaktionsmischung wurde für 24 h bei RT

gerührt und die Umsetzung des Phosphonsäureesters zum Trimethylsilylester über  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie überprüft. Nach Entfernen der leicht flüchtigen Nebenprodukte und Lösungsmittel am Rotationsverdampfer wurden 10 mL einer MeOH- H<sub>2</sub>O -Mischung (3:2, v:v) hinzugegeben und die Reaktionsmischung erneut für 24 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der verbleibende Feststoff im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 2,6 g, 10,6 mmol, 98%, farbloser Feststoff.

$^1\text{H NMR}$ :  $\delta$  (D<sub>2</sub>O) = 3,33-3,42 (2H, CH<sub>2</sub>-Br), 1,26-1,88 (10H, CH<sub>2</sub>) ppm.

$^{13}\text{C NMR}$ :  $\delta$  (D<sub>2</sub>O) = 35,10 (CH<sub>2</sub>-P), 31,80 (CH<sub>2</sub>-Br), 28,87, 26,77, 25,19, 21,71 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>) ppm.

$^{31}\text{P NMR}$ :  $\delta$  (CDCl<sub>3</sub>) = 32,05 ppm.

FTIR: 2931 (v<sub>as</sub> C-H<sub>2</sub>), 2905 (v<sub>as</sub> C-H<sub>2</sub>), 2801 (v<sub>s</sub> C-H<sub>2</sub>), 2286, 1626 (H<sub>2</sub>O), 1468 ( $\delta$  C-H<sub>2</sub>), 1297 (v P=O), 1149, 1106, 1043, 990, 931 (v P-OH), 789, 717, 641 cm<sup>-1</sup>.

#### 5.4.1.1 Synthese von 6-Phosphohexylsulfonsäure (HSO<sub>3</sub>C<sub>6</sub>PA)

Zur Synthese des anionischen Kupplungsreagenzes 6-Phosphohexylsulfonsäure erfolgte die Herstellung von 6-Mercaptohexylphosphonsäure nach Tsai *et al.* ausgehend von 6-Bromhexylphosphonsäure (2) in zwei Stufen.<sup>[339]</sup>

##### 6-Mercaptohexylphosphonsäure (HSC<sub>6</sub>PA, 3)

2,7 g (11 mmol) 6-Bromhexylphosphonsäure wurden in 25 mL EtOH gelöst. 3,7 g (49 mmol) Thioharnstoff wurden in 25 mL dest. H<sub>2</sub>O gelöst und zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 18 h unter Rückfluss gerührt. Anschließend wurde EtOH am Rotationsverdampfer entfernt, 40 mL NH<sub>4</sub>OH (32 %) zugegeben und für weitere 2 h auf 75 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Reaktionsmischung mit halbkonz. HCl auf einen pH-Wert von 1-2 eingestellt. Die nun saure Lösung wurde mit Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit 1N HCl gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und der verbleibende wachsartige Feststoff im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1,2 g, 6,1 mmol, 56 %, farbloser Feststoff.

$^1\text{H NMR}$ :  $\delta$  (CDCl<sub>3</sub>) = 9,45 (1H, SH), 2,48-2,57, (2H, CH<sub>2</sub>-Br), 1,31-1,86 (10H, CH<sub>2</sub>) ppm.

$^{13}\text{C NMR}$ :  $\delta$  (CDCl<sub>3</sub>) = 33,64 (CH<sub>2</sub>-P), 29,68, 28,98, 27,74 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 24,49 (CH<sub>2</sub>-SH), 21,71 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>) ppm.

$^{31}\text{P NMR}$ :  $\delta$  (CDCl<sub>3</sub>) = 36,81 ppm.

FTIR: 2929 ( $\nu_{\text{as}}$  C-H<sub>2</sub>), 2853 ( $\nu_{\text{s}}$  C-H<sub>2</sub>), 2330 ( $\nu$  S-H), 1462 ( $\delta$  C-H<sub>2</sub>), 1249 ( $\nu$  P=O), 1145, 1101, 994, 946 ( $\nu$  P-OH), 779, 715 cm<sup>-1</sup>.

#### 6-Phosphonohexylsulfonsäure (HSO<sub>3</sub>C<sub>6</sub>PA, 4)

Für die Oxidation des Thiols zur Sulfonsäure wurden 238 mg (1,2 mmol) 6-Mercaptohexylphosphonsäure in 5 mL Acetonitril gelöst. 1,17 g H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (12 mmol, 35 % in H<sub>2</sub>O) wurden ebenfalls in 5 mL Acetonitril gelöst und zu der Thiol-Lösung gegeben. Es wurde bei RT über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abgezogen und der entstehende Feststoff im Exsikkator getrocknet.

Ausbeute: 280 mg, 1,1 mmol, 95 %, farbloser Feststoff.

<sup>1</sup>H NMR:  $\delta$  (D<sub>2</sub>O) = 2,76-2,83 (2H, CH<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>H), 1,28-1,78 (10H, CH<sub>2</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C NMR:  $\delta$  (D<sub>2</sub>O) = 50,91 (CH<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>H), 28,95 (CH<sub>2</sub>-P), 27,04, 24,99, 23,79, 21,71 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>) ppm.

<sup>31</sup>P NMR:  $\delta$  (CDCl<sub>3</sub>) = 32,76 ppm.

FTIR: 2938 ( $\nu_{\text{as}}$  C-H<sub>2</sub>), 2866 ( $\nu_{\text{s}}$  C-H<sub>2</sub>), 1692 (H<sub>2</sub>O), 1468 ( $\delta$  C-H<sub>2</sub>), 1410, 1249 ( $\nu$  P=O und S=O), 1002, 960 ( $\nu$  P-OH), 796, 721, 601 cm<sup>-1</sup>.

#### 5.4.1.2 Synthese von *N,N,N*-Trimethyl-6-phosphonohexan-1-ammoniumbromid (A<sup>+</sup>C<sub>6</sub>PA)

Die Synthese des kationischen Kupplungsreagenzes *N,N,N*-Trimethyl-6-phosphonohexan-1-ammoniumbromid (A<sup>+</sup>C<sub>6</sub>PA) erfolgte in zwei Stufen ausgehend von Diethyl-(6-bromhexyl)phosphonat (1).

#### 6-(Diethoxyphosphoryl)-*N,N,N*-trimethylhexan-1-ammoniumbromid (5)

4,2 g (14 mmol) Diethyl-(6-bromhexyl)phosphonat und 10 mL (42 mmol) Trimethylamin (33 % in EtOH) wurden zusammengegeben und für 24 h bei RT gerührt. Der dabei entstandene Feststoff wurde abfiltriert und das Filtrat am Rotationsverdampfer von Lösungsmittel befreit.

Ausbeute: 3,6 g, 10 mmol, 71 %, farbloses Öl.

<sup>1</sup>H NMR:  $\delta$  (CDCl<sub>3</sub>) = 3,85-3,97 (4H, O-CH<sub>2</sub>), 3,43-3,51 (2H, N-CH<sub>2</sub>), 3,27 (9H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1,46-1,65 (2H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-P), 1,23-1,33 (8H, CH<sub>2</sub>), 1,13-1,20 (6H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C NMR:  $\delta$  (CDCl<sub>3</sub>) = 66,15 (N-CH<sub>2</sub>), 61,11 (O-CH<sub>2</sub>), 53,03 (N-CH<sub>3</sub>), 29,81 (P-CH<sub>2</sub>), 26,87, 25,21, 22,75, 22,13 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 16,08 (O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>31</sup>P NMR:  $\delta$  (CDCl<sub>3</sub>) = 31,75 ppm.

FTIR: 2981 ( $\nu_{\text{as}} \text{C-H}_2$ ), 2934 ( $\nu_{\text{as}} \text{C-H}_2$ ), 2867 ( $\nu_{\text{s}} \text{C-H}_2$ ), 1644 ( $\text{H}_2\text{O}$ ), 1546, 1481 ( $\delta \text{C-H}_2$ ), 1445, 1392, 1217 ( $\nu \text{P=O}$ ), 1163, 1023, 959 ( $\nu \text{P-OH}$ ), 790, 701  $\text{cm}^{-1}$ .

#### *N,N,N*-Trimethyl-6-phosphonohexan-1-ammoniumbromid ( $\text{A}^+\text{C}_6\text{PA}$ , 6)

2,35 g (6 mmol) 6-(Diethoxyphosphoryl)-*N,N,N*-trimethylhexan-1-ammoniumbromid wurden unter Argonatmosphäre in 10 mL trockenem Dichlormethan gelöst und langsam 1,5 mL (12 mmol) Bromtrimethylsilan hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 24 h bei RT gerührt und die Umsetzung des Phosphonsäureesters zum Trimethylsilylester über  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie überprüft. Nach Entfernen der leicht flüchtigen Nebenprodukte und Lösungsmittel am Rotationsverdampfer wurden 10 mL einer MeOH-  $\text{H}_2\text{O}$  -Mischung (3:2, v:v) hinzugegeben und die Reaktionsmischung erneut für 24 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde entfernt und das verbleibende gelbe Öl im Vakuum getrocknet. Der beim Trocknen entstandene Feststoff wurde aus 2-Propanol umkristallisiert.

Ausbeute: 1,6 g, 5 mmol, 88 %, farbloser Feststoff.

$^1\text{H NMR}$ :  $\delta$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ) = 3,25-3,33 (2H, N- $\text{CH}_2$ ), 3,08 (9H, N( $\text{CH}_3$ ) $_3$ ), 1,73-1,77 (2H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-P}$ ), 1,32-1,67 (8H,  $\text{CH}_2$ ) ppm.

$^{13}\text{C NMR}$ :  $\delta$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ) = 66,62 (N- $\text{CH}_2$ ), 52,84 (N- $\text{CH}_3$ ), 29,16 (P- $\text{CH}_2$ ), 28,94, 27,02, 24,88, 21,83 ( $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ ) ppm.

$^{31}\text{P NMR}$ :  $\delta$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ) = 30,61 ppm.

FTIR: 2858 ( $\nu_{\text{as}} \text{C-H}_2$ ), 2790 ( $\nu_{\text{s}} \text{C-H}_2$ ), 2168, 1622 ( $\text{H}_2\text{O}$ ), 1480 ( $\delta \text{C-H}_2$ ), 1215 ( $\nu \text{P=O}$ ), 1101, 1056 ( $\nu \text{C-N}$ ), 988, 971, 931 ( $\nu \text{P-OH}$ ), 914, 770, 719, 665  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 5.4.2 Synthese des Monoethoxysilan-ATRP-Initiators

Die Synthese des Monoethoxysilan-ATRP-Initiators 10-Dimethylethoxysilyl-undec-1-yl-2-brompropanoat(8) erfolgte über eine literaturbekannte Synthese von Green *et al.* in zwei Stufen ausgehend von 10-Undecen-1-ol.<sup>[92]</sup>

#### Undec-10-en-1-yl-2-brompropanoat (7)

10 g (58,7 mmol) 10-Undecen-1-ol sowie 5,97 g (59 mmol) Triethylamin in 100 mL Dichlormethan wurden für 10 min bei 0 °C im Eisbad gerührt. Dann folgte die tropfenweise Zugabe von 12,95 g (60 mmol) 2-Brompropionylbromid bei 0 °C. Die Reaktionsmischung wurde anschließend über Nacht bei RT gerührt. Die Aufreinigung erfolgte durch Waschen mit 3 x 40 mL gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung, sowie 3 x 40 mL dest.  $\text{H}_2\text{O}$ . Die organische Phase wurde über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und anschließend das Lösungsmittel entfernt.

Ausbeute: 15,57 g, 51 mmol, 87 %, farblose Flüssigkeit.

$^1\text{H NMR}$ :  $\delta$  ( $\text{CDCl}_3$ ) = 5,76 (1H,  $\text{CH}_2=\text{CH}$ ), 4,91 (1H,  $\text{CH}_2=\text{CH}$ ), 4,33 (1H, Br-CH), 4,12 (2H, COO- $\text{CH}_2$ ), 2,00 (2H,  $\text{CH}_2$ ), 1,79 (3H,  $\text{CH}_3$ ), 1,63 (2H,  $\text{CH}_2$ ), 1,18-1,39 (12H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ ) ppm.

$^{13}\text{C NMR}$ :  $\delta$  ( $\text{CDCl}_3$ ) = 170,29 (C=O), 139,16 ( $\text{CH}_2=\text{CH}$ ), 114,12 ( $\text{CH}_2=\text{CH}$ ), 66,08 ( $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 40,23 (Br-CH), 33,77, 29,39, 29,35, 29,13, 29,06, 28,90, 28,36, 25,72, 21,66 ( $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ ) ppm.

FTIR: 3077 ( $\nu$  =C-H), 2974 ( $\nu_{\text{as}}$  C-H<sub>2</sub>), 2921 ( $\nu_{\text{as}}$  C-H<sub>2</sub>), 2839 ( $\nu_{\text{s}}$  C-H<sub>2</sub>), 1742 ( $\nu$  C=O), 1645 ( $\nu$  C=C), 1056, 988, 912  $\text{cm}^{-1}$ .

## 10-Dimethylethoxysilyl-undec-1-yl-2-brompropanoat (8)

In der zweiten Stufe wurden 12,59 g (41,2 mmol) Undec-10-en-1-yl-2-brompropanoat in 100 mL Dichlormethan gelöst und 4,30 g (41,2 mmol) Dimethylethoxysilan zugegeben. Die Reaktionslösung wurde auf 50 °C erhitzt, 100  $\mu\text{L}$  Karstedt-Katalysator (Platin(o)-1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan, 2,1-2,4 Gew.-% Pt in Xylol) hinzugegeben und für 3 Tage bei 50 °C gerührt. Zur Entfernung des Katalysators wurde die Reaktionsmischung über Aluminiumoxid filtriert und anschließend das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt.

Ausbeute: 15,87 g, 38,2 mmol, 94 %, gelbliches Öl.

$^1\text{H NMR}$ :  $\delta$  ( $\text{CDCl}_3$ ) = 4,31 (1H, Br-CH), 4,12 (2H, COO- $\text{CH}_2$ ), 3,66 (2H,  $\text{CH}_2$ ), 1,77 (3H,  $\text{CH}_3$ ), 1,61 (2H,  $\text{CH}_2$ ), 1,12-1,37 (20H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ , ( $\text{O-CH}_2$ )<sub>2</sub>), 0,55 (2H, Si- $\text{CH}_2$ ), 0,05 (6H, Si-( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>) ppm.

$^{13}\text{C NMR}$ :  $\delta$  ( $\text{CDCl}_3$ ) = 170,31 (C=O), 58,78 ( $\text{CH}_2\text{-O-Si}$ ), 40,26 (Br-CH), 33,74, 32,39, 29,41, 29,38, 29,11, 29,03, 28,90, 28,36, 25,72 ( $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ ), 21,66 ( $\text{CH}_3$ ), 18,46 ( $\text{SiOCH}_2\text{-CH}_3$ ), 16,38 ( $\text{CH}_2\text{-Si}$ ), -1,98 ( $\text{CH}_3\text{-Si}$ ) ppm.

FTIR: 2928 ( $\nu_{\text{as}}$  C-H<sub>2</sub>), 2852 ( $\nu_{\text{s}}$  C-H<sub>2</sub>), 1742 ( $\nu$  C=O), 1449 ( $\delta$  C-H), 1384 ( $\delta$  C-H), 1254 ( $\delta$  C-H), 1158, 1106, 1074, 837, 783, 722, 679  $\text{cm}^{-1}$ .

## 5.5 Modifizierung der Nanopartikel ( $\text{ZrO}_2$ und $\text{TiO}_2$ )

### 5.5.1 pH-abhängige isotrope Modifizierung von $\text{ZrO}_2$ - und $\text{TiO}_2$ -Partikeln

Es wurden jeweils 20 mL einer 1 Gew.-% Suspension der Partikel mit HCl bzw. NaOH auf einen pH-Wert von 3, 7 und 10 eingestellt. Anschließend wurde so viel Kupplungsreagenz ( $\text{A}^+\text{C}_6\text{PA}$  bzw. DPA) hinzugegeben, dass sich eine 5 mmolare Lösung ergab, und die Suspension 24 h bei RT gerührt. Die modifizierten Partikel wurden durch Zentrifugieren (13k rpm, 30 min) isoliert, der Überstand abpipettiert und der Rückstand dreimal durch Aufschlämmen mit frischem Lösungsmittel und erneutem Abzentrifugieren gewaschen. Die Partikel wurden im Vakuumtrockenschrank bei 80 °C getrocknet.

### 5.5.2 Isotrope Modifizierung vom ZrO<sub>2</sub>- und TiO<sub>2</sub>-Partikeln

Die isotrope Modifizierung der ZrO<sub>2</sub>- und TiO<sub>2</sub>-Partikel erfolgte in Suspension. Dazu wurden 100 mL einer 1 Gew.-% Suspension der Partikel in H<sub>2</sub>O oder MeOH/H<sub>2</sub>O (1:1) mit Säure (HCl oder HNO<sub>3</sub>) bzw. Base (NaOH) auf einen pH-Wert von 3 eingestellt. Zur Anwendung kamen unterschiedliche Konzentrationen an Kupplungsreagenz (2,5 und 5 mmol/L, für MePA ebenfalls 10 und 50 mmol/L) und die Suspension wurde für 24 h bei RT gerührt. Die modifizierten Partikel wurden durch Zentrifugieren (13k rpm, 30 min) isoliert, der Überstand abpipettiert und der Rückstand dreimal durch Aufschlännen mit frischem Lösungsmittel und erneutem Abzentrifugieren gewaschen. Die Partikel wurden im Vakuumtrockenschrank bei 80 °C getrocknet.

### 5.5.3 Statistische Comodifizierung von ZrO<sub>2</sub>-Partikeln

100 mL einer 1-Gew.-% Suspension der Partikel in MeOH/H<sub>2</sub>O (1:1) wurden mit HCl auf einen pH-Wert von 3 gebracht. Hinzu kamen MePA und A<sup>+</sup>C<sub>6</sub>PA bzw. HSO<sub>3</sub>C<sub>6</sub>PA in den molaren Verhältnissen 10:1, 1:1 und 1:10, wobei die Gesamtstoffmenge an Kupplungsreagenz 5 mmol/L betrug. Die Suspension wurde für 24 h bei RT gerührt und die modifizierten Partikel durch Zentrifugieren (13k rpm, 30 min) isoliert, der Überstand abpipettiert und der Rückstand dreimal durch Aufschlännen mit frischem MeOH und erneutem Abzentrifugieren gewaschen. Die Partikel wurden im Vakuumtrockenschrank bei 80 °C getrocknet.

### 5.5.4 Anisotrope Modifizierung in Pickering Emulsion (ZrO<sub>2</sub> und TiO<sub>2</sub>)

Zur Herstellung von anisotropen Partikeln wurden ZrO<sub>2</sub>- und TiO<sub>2</sub>-Nanopartikel in Pickering-Emulsion modifiziert. 40 g einer 1 Gew.-% Suspension von ZrO<sub>2</sub>- oder TiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln in H<sub>2</sub>O mit Säure (HCl oder HNO<sub>3</sub>) oder Base (NaOH) auf einen pH-Wert von 3 eingestellt. Zur anisotropen Modifizierung mit hydrophilem Kupplungsreagens (A<sup>+</sup>C<sub>6</sub>PA) wurden 10 mL Toluol zur Suspension gegeben und mit einem Dispergiergerät (Silent Crusher) durch Rühren für 5 min bei 13k rpm eine Emulsion hergestellt. Das Kupplungsreagenz A<sup>+</sup>C<sub>6</sub>PA (0,13 mmol, 38 mg) wurde in sehr wenig H<sub>2</sub>O gelöst, zur Emulsion hinzugegeben und weitere 20 min bei 13k rpm gerührt. Die Partikel wurden sofort durch Zentrifugation isoliert, um eine Reaktion des Kupplungsreagenzes mit der bisher unmodifizierten Seite möglichst zu vermeiden. Zur anisotropen Modifizierung mit hydrophoben Kupplungsreagenzien (DPA, BrC<sub>6</sub>PA, BrPA bzw. HSC<sub>6</sub>PA) wurden 0,13 mmol des entsprechenden Reagenzes in 10 mL Toluol gelöst, hinzugegeben und durch Rühren mit dem Silent Crusher bei 13k rpm für 20 min eine Emulsion hergestellt. Anschließend wurden die Partikel für 30 min bei RT gealtert. Die so modifizierten Partikel wurden durch Zentrifugation isoliert. Der Rückstand aller so modifizierten Partikel

wurde dreimal durch AufschlÄmmen mit frischem EtOH und anschließendes Abzentrifugieren gewaschen und die Partikel im Vakuumtrockenschrank bei 80 °C getrocknet.

#### 5.5.5 Janus-Modifizierung in Pickering-Emulsion

Die Herstellung von Janus-Partikeln erfolgte durch Modifizierung von ZrO<sub>2</sub>- und TiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln in Pickering-Emulsion. Dazu wurden 40 g einer 1 Gew.-% Suspension von ZrO<sub>2</sub>-Nanopartikeln in H<sub>2</sub>O mit HNO<sub>3</sub> auf einen pH-Wert von 3 eingestellt. Es wurden 10 mL Toluol mit dem hydrophoben Kupplungsreagenz (DPA, BrC<sub>6</sub>PA, BrPA bzw. HSC<sub>6</sub>PA, 2,5 mmol/L im Gesamtvolumen der Emulsion) hinzugegeben und durch Röhren mit dem Silent Crusher bei 13k rpm für 10 min eine Emulsion hergestellt. Anschließend wurde eine Lösung des hydrophilen Kupplungsreagenzes (A<sup>+</sup>C<sub>6</sub>PA oder HSO<sub>3</sub>C<sub>6</sub>PA, 2,5 mmol/L im Gesamtvolumen der Emulsion) in 1 mL H<sub>2</sub>O zugetropft. Es wurde für weitere 20 min bei 13k rpm geröhrt und die modifizierten Partikel durch Röhren bei RT für weitere 24 h gealtert. Die Partikel wurden durch Zentrifugieren (13k rpm, 30 min) isoliert, der Überstand abpipettiert und der Rückstand dreimal durch AufschlÄmmen mit frischem EtOH und erneutem Abzentrifugieren gewaschen. Anschließend wurden die Partikel im Vakuumtrockenschrank bei 80 °C getrocknet.

#### 5.5.6 Endgruppenreaktionen von gebundenen PhosphonsÄuren

##### 5.5.6.1 Oxidation der gebundenen ThiolphosphonsÄure HSC<sub>6</sub>PA

Die Oxidation des gebundenen Thiols zur SulfonsÄure direkt am Partikel wurde in Anlehnung an Margolese *et al.* durchgeföhrt.<sup>[90]</sup> Dazu wurden 500 mg isotrope oder anisotrope mit HSC<sub>6</sub>PA@ZrO<sub>2</sub>- bzw. auch cofunktionalisierte HSC<sub>6</sub>PA/MePA@ZrO<sub>2</sub>-Partikel in 12,5 mL Acetonitril mithilfe eines Ultraschallbads dispergiert. 1 g H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (35 Gew.-% in H<sub>2</sub>O) wurden ebenfalls in 12,5 mL Acetonitril gelöst und zur Partikelsuspension hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 18 h bei RT geröhrt, anschließend zentrifugiert und der Partikelrückstand dreimal mit MeOH gewaschen. Eine 1 Gew.-%ige Suspension dieser Partikel in 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wurde für 2 h bei RT geröhrt und die Partikel im Anschluss mit H<sub>2</sub>O gewaschen, bis der verbleibende Überstand pH-neutral war. Die Partikel wurden im Vakuumtrockenschrank bei 80 °C getrocknet.

##### 5.5.6.2 Nukleophile Substitution von BrC<sub>6</sub>PA durch Trimethylamin

Die nukleophile Substitution des Bromids von BrC<sub>6</sub>PA durch Trimethylamin wurde zur Erzeugung eines quartÄren Amins direkt am Partikel durchgeföhrt. Daför wurden 500 mg isotrope BrC<sub>6</sub>PA@ZrO<sub>2</sub>- bzw. cofunktionalisierte BrC<sub>6</sub>PA/MePA@ZrO<sub>2</sub>-Partikel in 10 mL EtOH

mithilfe eines Ultraschallbads dispergiert. Es wurden 0,5 mL Trimethylamin (33% in EtOH) hinzugegeben und die Reaktionsmischung über Nacht gerührt. Die Partikel wurden abzentrifugiert, der Rückstand dreimal durch Aufschlännen mit frischem EtOH und erneutem Abzentrifugieren gewaschen und die Partikel im Vakuumtrockenschrank bei 80 °C getrocknet.

### 5.5.7 Isotrope Modifizierung von SiO<sub>2</sub>-Partikeln

#### 5.5.7.1 Modifizierung mit SHC<sub>3</sub>TMS und anschließende Oxidation

500 mg Silica-Partikel wurden mit Hilfe eines Ultraschallbades in 10 mL IBMK dispergiert und auf 115 °C erhitzt. Es wurden 0,625 mL (3,4 mmol) Mercaptopropyltrimethoxysilan zugegeben und die Reaktion für 24h auf 115 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wurden die Partikel durch Zentrifugation abgetrennt, durch erneutes Aufschlännen mit Aceton gewaschen und dieser Vorgang dreimal wiederholt. Die Partikel wurden im Vakuumtrockenschrank bei 80 °C getrocknet. Für die anschließende Oxidation der Thiolgruppen wurden die Partikel in 12,5 mL Acetonitril im Ultraschallbad dispergiert. Ebenso wurden 1 g H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30 % in H<sub>2</sub>O) in 12,5 mL Acetonitril gelöst und zur Partikelsuspension zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 24 h bei RT gerührt. Die Partikel wurden mit MeOH gewaschen, durch Zentrifugation abgetrennt und bei 80 °C im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

#### 5.5.7.2 Modifizierung mit ATRP-Starter

10 g Silica-Partikel wurden im Ultraschallbad in 150 mL IBMK dispergiert und auf 115 °C erhitzt. Es wurden 20 g (48,8 mmol) des ATRP-Initiators 10-Dimethylethoxysilyl-undec-1-yl-2-brompropanoat hinzugegeben und die Reaktionsmischung für weitere 24 h bei 115 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wurden die Partikel durch Zentrifugieren (13k rpm, 20 min) abgetrennt, der Überstand abpipettiert und der Rückstand dreimal durch Aufschlännen mit frischem Aceton gewaschen. Die Partikel wurden im Vakuum bei 80 °C getrocknet.

## 5.6 Polymerisationen

### 5.6.1 Polymerisation von Polyelektrolyten auf Partikeln

#### 5.6.1.1 SI-ATRP von Kalium-3-Sulfopropylmethacrylat (SPMA) auf ZrO<sub>2</sub>-Partikeln

Mit den isotrop sowie den anisotrop mit dem Initiator 11-(2-Brompropoxy)-undecenylphosphonsäure (BrPA) modifizierten ZrO<sub>2</sub>-Partikeln wurden verschiedene ATRP-Polymerisationen von Kalium-3-Sulfopropylmethacrylat (SPMA) ausprobiert.

Zunächst kam die Literaturvorschrift von Wan *et al.* zur Anwendung.<sup>[188]</sup> Dazu wurden 250 mg Partikel in ein Schlenkrohr gegeben und in 30 mL MeOH/H<sub>2</sub>O (1:1, v:v) durch Behandlung im Ultraschallbad für 10 min dispergiert. Dann wurden 77,5 µL (0,25 mmol) PMDETA sowie eine zuvor berechnete Menge des Monomers SPMA für eine angezielte Anzahl an Monomer-Wiederholeinheiten von  $DP_{\text{target}} = 100$  hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde zum Entgasen drei *Freeze-Pump-Thaw*-Zyklen unterworfen, bevor 50 mg (0,35 mmol) CuBr zugegeben wurden. Die Reaktion wurde für 18 h bei RT durchgeführt. Anschließend wurden die Partikel abzentrifugiert und mehrmals mit H<sub>2</sub>O bzw. Na<sub>2</sub>EDTA-Lösung gewaschen, um überschüssiges Monomer sowie das Kupfer zu entfernen. Die Partikel wurden danach bei 80 °C im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Eine Übersicht der verwendeten Reagenzien ist in Tabelle 27 zu sehen.

**Tabelle 27: Verwendete Reagenzien der SI-ATRP von SPMA nach Wan *et al.* <sup>[188]</sup> auf isotrop und anisotrop mit Initiator modifizierten ZrO<sub>2</sub>-Partikeln.**

Partikel $\sigma =$ Initiatordichte	$DP_{\text{target}}$	m (Partikel)	m (CuBr) n (CuBr)	V (PMDETA) n(PMDETA)	m (SPMA) n (SPMA)	Ausbeute
ZrO <sub>2</sub> , isotrop $\sigma = 0,66$ mmol/g	100	250 mg	50 mg 0,35 mmol	77,5 µL 0,25 mmol	1,010 g 4,10 mmol	127 mg
ZrO <sub>2</sub> , anisotrop $\sigma = 0,19$ mmol/g	100	250 mg	50 mg 0,35 mmol	77,5 µL 0,25 mmol	0,298 g 1,21 mmol	207 mg

In einem weiteren Versuch wurden die Versuchsbedingungen analog zu einer freien Polymerisation von SPMA nach Masci *et al.* gewählt.<sup>[187]</sup> Unter Argon wurden 200 mg isotrop mit Initiator modifizierte ZrO<sub>2</sub>-Partikel in ein Schlenkrohr gegeben und in 30 mL DMF/H<sub>2</sub>O (1:1, v:v) durch Behandlung im Ultraschallbad für 10 min dispergiert. Dann kamen 72,4 µL (0,37 mmol) HMTETA sowie eine zuvor berechnete Menge des Monomers SPMA für zwei verschiedene Kettenlängen ( $DP_{\text{target}} = 100$  und  $DP_{\text{target}} = 200$ ) hinzu. Die Reaktionsmischung wurde drei *Freeze-Pump-Thaw*-Zyklen unterworfen, bevor unter Argon 50 mg (0,35 mmol) CuBr sowie 78 mg (0,35 mmol) CuBr<sub>2</sub> zugegeben wurden. Die Reaktion wurde für 18 h bei RT durchgeführt. Anschließend wurden die Partikel abzentrifugiert und mehrmals mit dest. H<sub>2</sub>O bzw. Na<sub>2</sub>EDTA-Lösung gewaschen, um überschüssiges Monomer und Kupfer zu entfernen. Die Partikel wurden bei 80 °C im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Eine Übersicht der eingesetzten Mengen und der verwendeten Reagenzien ist in Tabelle 28 zu sehen.

**Tabelle 28: Verwendete Reagenzien der SI-ATRP von SPMA nach Masci *et al.* [187] auf isotrop mit Initiator modifizierten ZrO<sub>2</sub>-Partikeln.**

Partikel	DP <sub>target</sub>	m (Partikel)	m (CuBr) n (CuBr)	m (CuBr <sub>2</sub> ) n (CuBr <sub>2</sub> )	V (HMTETA) n(HMTETA)	m (SPMA) n (SPMA)	Ausbeute
ZrO <sub>2</sub> , isotrop $\sigma = 0,66$ mmol/g	100	200 mg	50 mg 0,35 mmol	78 mg 0,35 mmol	72,4 $\mu$ L 0,37 mmol	0,808 g 3,28 mmol	175 mg
ZrO <sub>2</sub> , isotrop $\sigma = 0,66$ mmol/g	200	200 mg	50 mg 0,35 mmol	78 mg 0,35 mmol	72,4 $\mu$ L 0,37 mmol	1,616 g 6,56 mmol	158 mg

Andere Reaktionsbedingungen für die SI-ATRP von SPMA wurden in Anlehnung an Llarena *et al.* getestet.<sup>[189]</sup> Dazu wurden 200 mg isotrop mit Initiator modifizierte Partikel mit Hilfe eines Ultraschallbads in 30 mL einer DMF- H<sub>2</sub>O -Mischung (1:1, v:v) für 10 min dispergiert. Es wurden 300 mg 2,2'-Bipyridin (1,9 mmol) sowie 0,819 g (3,33 mmol) bzw. 1,638 g (6,65 mmol) SPMA-Monomer (DP<sub>target</sub> = 100 bzw. 200) zugegeben und die Suspension durch drei *Freeze-Pump-Thaw*-Zyklen entgast. Anschließend wurden 300 mg CuCl (3,0 mmol) zugegeben und die Reaktion über Nacht bei 40 °C gerührt. Nach Abbruch der Reaktion durch Öffnen des Schlenkrohrs wurden die Partikel abzentrifugiert und mit DMF/ H<sub>2</sub>O und Na<sub>2</sub>EDTA-Lösung gewaschen. Die Partikel wurden bei 80 °C im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Eine Übersicht der eingesetzten Reagenzien ist in Tabelle 29 zu sehen.

**Tabelle 29: Verwendete Reagenzien der SI-ATRP von SPMA nach Llarena *et al.* [189] auf isotrop mit Initiator modifizierten ZrO<sub>2</sub>-Partikeln.**

Partikel	DP <sub>target</sub>	m (Partikel)	m (CuCl) n (CuCl)	m (bpy) n(bpy)	m (SPMA) n (SPMA)	Ausbeute
ZrO <sub>2</sub> , isotrop $\sigma = 0,67$ mmol/g	100	200 mg	300 mg 3,0 mmol	300 mg 1,9 mmol	0,819 g 3,33 mmol	204 mg
ZrO <sub>2</sub> , isotrop $\sigma = 0,67$ mmol/g	200	200 mg	300 mg 3,0 mmol	300 mg 1,9 mmol	1,638 g 6,65 mmol	204 mg

### 5.6.1.2 SI-ATRP von SPMA auf SiO<sub>2</sub>-Partikeln

Isotrop mit dem ATRP-Initiator 10-Dimethylethoxysilyl-undec-1-yl-2-brompropanoat modifizierte SiO<sub>2</sub>-Partikel wurden in einer SI-ATRP von SPMA eingesetzt. Die für DEAEMA optimierten Versuchsbedingungen (siehe Kapitel 3.4.2.2) kamen zur Anwendung. 200 mg Initiator-modifizierte Partikel wurden in einem Schlenkrohr in 20 mL einer 4:1 (v:v) Mischung aus MeOH und H<sub>2</sub>O im Ultraschallbad für 10 min dispergiert. Die Menge an Starter auf der Partikeloberfläche wurde zuvor durch TG-Analyse bestimmt und betrug 0,29 mmol/g. Hinzugefügt wurden 2,887 g SPMA (11,72 mmol, DP<sub>target</sub> = 200) sowie 237,7  $\mu$ L (0,87 mmol) HMTETA. Die Reaktionsmischung wurde durch drei *Freeze-Pump-Thaw*-Zyklen entgast, das Schlenkrohr mit Argon geflutet und 125 mg (0,87 mmol) CuBr hinzugegeben. Nach 18 h

Reaktionsdauer bei RT wurden die Partikel durch Zentrifugation isoliert, der Überstand abpipettiert und die Partikel durch Aufschlämmen mit frischer MeOH/H<sub>2</sub>O-Mischung (4:1, v:v) dreimal, sowie zur Entfernung des überschüssigen Kupfers einmal mit Na<sub>2</sub>EDTA-Lösung gewaschen und anschließend im Vakuumtrockenschrank bei 80 °C getrocknet.

Ausbeute: 186 mg.

### 5.6.1.3 SI-ATRP von METAC auf ZrO<sub>2</sub>-Partikeln

Mit den isotrop sowie den anisotrop mit dem Initiator 11-(2-Brompropyloxy)-undecenylphosphonsäure (BrPA) modifizierten ZrO<sub>2</sub>-Partikeln wurden verschiedene Ansätze von ATRP-Polymerisationen mit dem Monomer METAC getestet.

Zunächst wurde eine ATRP mit Reaktionsbedingungen nach Osborne *et al.* durchgeführt.<sup>[197]</sup> Jeweils 200 mg der isotrop bzw. anisotrop mit Initiator modifizierten ZrO<sub>2</sub>-Partikel kamen zum Einsatz. Der Inhibitor im Monomer METAC wurde zunächst über eine kurze Aluminiumoxid-Säule entfernt. 5 g (19,3 mmol) METAC wurden in 20 mL MeOH/H<sub>2</sub>O (4:1, v:v) gelöst und die Partikel mit Hilfe eines Ultraschallbades darin dispergiert. Hinzugegeben wurden 38 mg (0,38 mmol) CuCl, 150 mg (0,96 mmol) 2,2'-Bipyridin und 3,2 mg (0,02 mmol) CuCl<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O und die Reaktion für 2 h bei RT gerührt. Die Partikel wurden durch Zentrifugation isoliert, mehrmals mit EtOH/H<sub>2</sub>O gewaschen und bei 80 °C im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Eine Übersicht der verwendeten Reagenzien und Mengen ist in Tabelle 30 zu sehen.

**Tabelle 30: Verwendete Mengen und Reagenzien der ATRP von METAC nach Osborne *et al.* <sup>[197]</sup> auf isotrop sowie anisotrop mit Initiator modifizierten ZrO<sub>2</sub>-Partikeln.**

Partikel	m (Partikel)	m (CuCl) n (CuCl)	m (CuCl <sub>2</sub> ) n (CuCl <sub>2</sub> )	m (bpy) n(bpy)	m (METAC) n (METAC)	Ausbeute
ZrO <sub>2</sub> , isotrop σ = 0,64 mmol/g	200 mg	38 mg 0,38 mmol	3,2 mg 0,02 mmol	150 mg 0,96 mmol	5 g 19,3 mmol	170 mg
ZrO <sub>2</sub> , anisotrop σ = 0,20 mmol/g	200 mg	38 mg 0,38 mmol	3,2 mg 0,02 mmol	150 mg 0,96 mmol	5 g 19,3 mmol	162 mg

### 5.6.1.4 SI-ARGET-ATRP von METAC auf ZrO<sub>2</sub>-Partikeln

Die Versuchsbedingungen für die ARGET-ATRP von isotrop und anisotrop mit Initiator modifizierten Partikeln wurden in Anlehnung an Cheesman *et al.* gewählt.<sup>[199]</sup> Dazu wurde eine CuBr<sub>2</sub>-2,2'-Bipyridin-Stammlösung angesetzt, indem 223,4 mg (1 mmol) CuBr<sub>2</sub> sowie 1,562 g (10 mmol) 2,2'-Bipyridin in 50 mL MeOH gelöst wurden. Die Reaktion wurde dann nach der folgenden Prozedur durchgeführt: Das Monomer METAC wurde über eine kurze Aluminiumoxidsäule filtriert, um den Inhibitor zu entfernen. Das so vorbereitete Monomer

wurde in 20 mL einer Mischung aus EtOH und H<sub>2</sub>O gelöst (4:1, v:v) und die Monomer-Lösung geteilt. In 10 mL Lösung wurden jeweils 200 mg der eingesetzten Partikel im Ultraschallbad für 10 min dispergiert und durch Einleiten von Argon für 15 min entgast. Die andere Hälfte der Monomer-Lösung wurde ebenfalls durch Einleiten von Argon für 15 min entgast und die entsprechenden Mengen an CuBr<sub>2</sub>-bpy-Stammlösung und Natrium-Ascorbat als Reduktionsmittel hinzugegeben. Beide Lösungen wurden vereint und die Reaktion für 18 h bei RT durchgeführt. Die Reaktion wurde mit 20 mL einer eisgekühlten EtOH/H<sub>2</sub>O-Mischung (1:1, v:v) gequenchet, die Partikel abzentrifugiert und mehrmals durch Aufschlämmen mit frischer EtOH/H<sub>2</sub>O-Mischung gewaschen. Anschließend wurden die Partikel bei 80 °C im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Eine Übersicht der eingesetzten Mengen der verwendeten Reagenzien ist in Tabelle 31 zu finden.

**Tabelle 31: Verwendete Reagenzien der SI-ARGET-ATRP von METAC in Anlehnung Cheesman *et al.* [199] auf isotrop sowie anisotrop mit Initiator modifizierten ZrO<sub>2</sub>-Partikeln.**

Partikel	DP <sub>target</sub>	m (Partikel)	V (Stammlsg.) n (CuBr <sub>2</sub> ) n (bpy)	m (Na-Ascorbat) n (Na-Ascorbat)	m (METAC) n (METAC)	Ausbeute
ZrO <sub>2</sub> , isotrop $\sigma = 0,64$ mmol/g	200	200 mg	129 $\mu$ L 0,003 mmol 0,028 mmol	5 mg 0,013 mmol	1669 mg (6,4 mmol)	234 mg
ZrO <sub>2</sub> , anisotrop $\sigma = 0,20$ mmol/g	200	200 mg	68 $\mu$ L 0,001 mmol 0,014 mmol	2,5 mg 0,006 mmol	521 mg (2,0 mmol)	161 mg

Eine leicht abgewandelte Version der oben beschriebenen ARGET-ATRP von METAC wurde ebenfalls durchgeführt. Hier wurde jedoch Hydrazin als Reduktionsmittel verwendet und das Entgasen der Reaktionsmischung durch *Freeze-Pump-Thaw*-Zyklen durchgeführt. Sonstige Reaktions- und Aufarbeitungsschritte blieben dabei gleich. Eine Übersicht der verwendeten Reagenzien ist in Tabelle 32 zu sehen.

**Tabelle 32: Verwendete Reagenzien der modifizierten SI-ARGET-ATRP von METAC auf isotrop sowie anisotrop mit Initiator modifizierten ZrO<sub>2</sub>-Partikeln.**

Partikel	DP <sub>target</sub>	m (Partikel)	V (Stammlsg.) n (CuBr <sub>2</sub> ) n (bpy)	V (Hydrazin)	m (METAC) n (METAC)	Ausbeute
ZrO <sub>2</sub> , isotrop $\sigma = 0,64$ mmol/g	200	200 mg	129 $\mu$ L 0,003 mmol 0,028 mmol	25 $\mu$ L	1669 mg 6,4 mmol	82 mg
ZrO <sub>2</sub> , anisotrop $\sigma = 0,20$ mmol/g	200	200 mg	68 $\mu$ L 0,001 mmol 0,014 mmol	12,5 $\mu$ L	521 mg 2,0 mmol	100 mg

### 5.6.1.5 SI-ATRP von METAC auf SiO<sub>2</sub>-Partikeln

Isotrop mit dem ATRP-Initiator 10-Dimethylethoxysilyl-undec-1-yl-2-brompropanoat modifizierte SiO<sub>2</sub>-Partikel wurden in einer SI-ATRP von METAC eingesetzt. Auch hier kamen dazu die für DEAEMA optimierten Versuchsbedingungen (siehe Kapitel 3.4.2.2) zur Anwendung. Dazu wurden 200 mg Initiator-modifizierte Partikel in einem Schlenkrohr in 20 mL einer 4:1 (v:v) Mischung aus MeOH und H<sub>2</sub>O durch Behandlung im Ultraschallbad für 10 min dispergiert. Die Menge an Starter auf der Partikeloberfläche wurde zuvor durch TG-Analyse bestimmt und betrug 0,29 mmol/g. Der Inhibitor im Monomer METAC wurde zunächst über eine kurze Aluminiumoxid-Säule entfernt. Es wurden 3,040 g METAC (11,72 mmol, DP<sub>target</sub> = 200, 80%-Lsg. in H<sub>2</sub>O) sowie 237,7 µL (0,87 mmol) HMTETA hinzugefügt und die Reaktionsmischung durch drei *Freeze-Pump-Thaw*-Zyklen entgast. Das Schlenkrohr wurde mit Argon geflutet und 125 mg (0,87 mmol) CuBr hinzugegeben. Nach 18 h Reaktionsdauer bei RT wurden die Partikel abzentrifugiert, der Überstand abpipettiert und die Partikel durch Aufschlännen mit frischer MeOH/H<sub>2</sub>O-Mischung (4:1, v:v) dreimal, sowie zur Entfernung des überschüssigen Kupfers einmal mit Na<sub>2</sub>EDTA-Lösung gewaschen und anschließend im Vakuumtrockenschrank bei 80 °C getrocknet.

Ausbeute: 175 mg.

### 5.6.2 Polymerisationen von ungeladenen Monomeren auf Partikeln

Verschiedene ungeladene Polymerrückgrate wurden durch *grafting-from*-Polymerisation auf die Partikeloberfläche gebracht. Durch weitere Reaktionen wie Sulfonierung oder Alkylierung wurden ionische funktionelle Gruppen in diese Polymere eingeführt, sodass sich wieder geladene Polyelektrolyte auf der Partikeloberfläche befinden. Als ungeladene Monomere wurden eingesetzt: *N,N*-Diethylaminoethylmethacrylat (DEAEMA, Quaternisierung mit Ethylbromid und Methyljodid) und Glycidylmethacrylat (GMA, Sulfonierung mit NaHSO<sub>3</sub>).

#### 5.6.2.1 SI-ATRP von DEAEMA auf ZrO<sub>2</sub>-Partikeln, Optimierung der Bedingungen

Isotrop sowie anisotrop mit dem Initiator 11-(2-Brompropanyloxy)-undecenylphosphonsäure (BrPA) modifizierte Partikel wurden in einer SI-ATRP von DEAEMA eingesetzt. Dabei wurde zur Optimierung der Versuchsbedingungen in Anlehnung an Fielding *et al.* die Versuchstemperatur variiert.<sup>[201]</sup> Unter Argon wurden 100 mg isotrope bzw. anisotrope Partikel in ein Schlenkrohr gegeben und zusammen mit 400 mg (2,6 mmol) 2,2'-Bipyridin in 10 mL einer Mischung aus MeOH und H<sub>2</sub>O (4:1, v:v) im Ultraschallbad für 10 min dispergiert. Die Menge an Starter auf der Partikeloberfläche wurde zuvor durch TG-Analyse bestimmt und betrug

0,51 mmol/g für isotrope und 0,23 mmol/g für anisotrop modifizierte Partikel. Anschließend wurde eine entsprechende Menge des Monomers DEAEMA für eine gewünschte Kettenlänge ( $DP_{\text{target}} = 200$ ) hinzugegeben und die Reaktionsmischung drei *Freeze-Pump-Thaw*-Zyklen unterworfen. Nach dem Entgasen wurde das Schlenkrohr mit Argon geflutet und 129 mg (0,9 mmol) CuBr hinzugegeben. Die Reaktion wurde für 12 h bei RT, 55 °C bzw. 75 °C durchgeführt. Anschließend wurden die Partikel abzentrifugiert, der Überstand abpipettiert und die Partikel durch Aufschlännen mit frischem MeOH dreimal, sowie zur Entfernung des restlichen Kupfers einmal mit Na<sub>2</sub>EDTA-Lösung gewaschen und bei 80 °C im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Eine Übersicht der eingesetzten Mengen der verwendeten Reagenzien sowie der Reaktionsbedingungen ist in Tabelle 33 zu finden.

**Tabelle 33: Eingesetzte Reagenzien und Reaktionsbedingungen der SI-ATRP von DEAEMA an isotrop und anisotrop mit Initiator modifizierten ZrO<sub>2</sub>-Partikeln.**

Partikel	DP <sub>target</sub>	m (Partikel)	m (CuBr) n (CuBr)	m (bpy) n (bpy)	m (DEAEMA) n (DEAEMA)	Temperatur	Ausbeute
ZrO <sub>2</sub> , isotrop $\sigma = 0,51$ mmol/g	200	100 mg	129 mg 0,9 mmol	400 mg 2,6 mmol	474 mg 2,56 mmol	RT	109 mg
ZrO <sub>2</sub> , anisotrop $\sigma = 0,23$ mmol/g	200	100 mg	129 mg 0,9 mmol	400 mg 2,6 mmol	211 mg 1,14 mmol	RT	106 mg
ZrO <sub>2</sub> , isotrop $\sigma = 0,51$ mmol/g	200	100 mg	129 mg 0,9 mmol	400 mg 2,6 mmol	474 mg 2,56 mmol	55 °C	97 mg
ZrO <sub>2</sub> , anisotrop $\sigma = 0,23$ mmol/g	200	100 mg	129 mg 0,9 mmol	400 mg 2,6 mmol	211 mg 1,14 mmol	55 °C	93 mg
ZrO <sub>2</sub> , isotrop $\sigma = 0,51$ mmol/g	200	100 mg	129 mg 0,9 mmol	400 mg 2,6 mmol	474 mg 2,56 mmol	75 °C	102 mg
ZrO <sub>2</sub> , anisotrop $\sigma = 0,23$ mmol/g	200	100 mg	129 mg 0,9 mmol	400 mg 2,6 mmol	211 mg 1,14 mmol	75 °C	96 mg

#### 5.6.2.2 SI-ATRP von DEAEMA auf SiO<sub>2</sub>-Partikeln - Studie zu Lösungsmitteln, Liganden, Temperaturen

Isotrop mit dem ATRP-Initiator 10-Dimethylethoxysilyl-undec-1-yl-2-brompropanoat modifizierte SiO<sub>2</sub>-Partikel wurden verwendet, um die Versuchsbedingungen für die *grafting-from*-Polymerisation von DEAEMA auf Partikeloberflächen weiter zu optimieren. Einerseits wurde das Lösungsmittel variiert, wobei MeOH/ H<sub>2</sub>O -Gemische im Volumenverhältnis 4:1 und 1:1 sowie reines MeOH zum Einsatz kamen. Andererseits wurden die Liganden für das Kupfer zwischen bpy, PMDETA und HMTETA variiert und die Reaktionstemperaturen an die Liganden angepasst (75 °C für bpy, 55 °C für PMDETA, RT für HMTETA). Generell kann der

Versuchsablauf wie folgt beschrieben werden: 200 mg der Initiator-modifizierten Partikel wurden in 20 mL des entsprechenden Lösungsmittel(-gemisches) in einem Schlenkrohr vorgelegt und durch Behandlung im Ultraschallbad für 10 min dispergiert. Die Menge an Starter auf der Partikeloberfläche wurde zuvor durch TG-Analyse bestimmt und betrug 0,44 mmol/g. Es wurden der Ligand (0,87 mmol PMDETA/HMTETA bzw. 2,62 mmol bpy) und 3,239 g (17,48 mmol) DEAEMA hinzugefügt ( $DP_{\text{target}} = 200$ ), sodass sich folgende molare Verhältnisse ergaben: Starter/bpy/DEAEMA/Cu(I) = 1/30/200/10, Starter/HMTETA/DEAEMA/Cu(I) = 1/10/200/10 bzw. Starter/PMDETA/DEAEMA/Cu(I) = 1/10/200/10. Das Reaktionsgemisch wurde durch drei *Freeze-Pump-Thaw*-Zyklen entgast, anschließend das Schlenkrohr mit Argon geflutet und 125 mg (0,87 mmol) CuBr hinzugegeben. Nach einer Reaktionsdauer von 18 h wurden die Partikel abzentrifugiert, der Überstand abpipettiert und die Partikel durch Aufschlämmen mit frischem MeOH dreimal, sowie zur Entfernung des restlichen Kupfers einmal mit Na<sub>2</sub>EDTA-Lösung gewaschen und bei 80 °C im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Eine Übersicht der eingesetzten Mengen der verwendeten Reagenzien sowie der Reaktionsbedingungen ist in Tabelle 34 zu finden.

**Tabelle 34: Verwendete Reagenzien und Reaktionsbedingungen der SI-ATRP von DEAEMA an Initiator-modifizierten SiO<sub>2</sub>-Partikeln.**

Partikel	Lösungs- mittel	Ligand	Tempe- ratur	m (CuBr) n (CuBr)	m (Ligand) n (Ligand)	m (DEAEMA) n (DEAEMA)	Aus- beute
SiO <sub>2</sub> $\sigma = 0,44$ mmol/g	MeOH:H <sub>2</sub> O (4:1)	HMTETA	RT	125 mg 0,87 mmol	201 mg 0,87 mmol	3,239 g 17,48 mmol	265 mg
SiO <sub>2</sub> $\sigma = 0,44$ mmol/g	MeOH:H <sub>2</sub> O (1:1)	HMTETA	RT	125 mg 0,87 mmol	201 mg 0,87 mmol	3,239 g 17,48 mmol	447 mg
SiO <sub>2</sub> $\sigma = 0,44$ mmol/g	MeOH	HMTETA	RT	125 mg 0,87 mmol	201 mg 0,87 mmol	3,239 g 17,48 mmol	227 mg
SiO <sub>2</sub> $\sigma = 0,44$ mmol/g	MeOH:H <sub>2</sub> O (4:1)	PMDETA	55°C	125 mg 0,87 mmol	151 mg 0,87 mmol	3,239 g 17,48 mmol	188 mg
SiO <sub>2</sub> $\sigma = 0,44$ mmol/g	MeOH:H <sub>2</sub> O (1:1)	PMDETA	55°C	125 mg 0,87 mmol	151 mg 0,87 mmol	3,239 g 17,48 mmol	540 mg
SiO <sub>2</sub> $\sigma = 0,44$ mmol/g	MeOH	PMDETA	55°C	125 mg 0,87 mmol	151 mg 0,87 mmol	3,239 g 17,48 mmol	194 mg
SiO <sub>2</sub> $\sigma = 0,44$ mmol/g	MeOH:H <sub>2</sub> O (4:1)	bpy	75°C	125 mg 0,87 mmol	410 mg 2,62 mmol	3,239 g 17,48 mmol	180 mg
SiO <sub>2</sub> $\sigma = 0,44$ mmol/g	MeOH:H <sub>2</sub> O (1:1)	bpy	75°C	125 mg 0,87 mmol	410 mg 2,62 mmol	3,239 g 17,48 mmol	265 mg

### 5.6.2.3 SI-ATRP von DEAEMA auf ZrO<sub>2</sub>-Partikeln nach optimierten Bedingungen

Isotrope und anisotrope initiatorfunktionalisierte BrPA@ZrO<sub>2</sub>-Partikel wurden in einer SI-ATRP nach den in Abschnitt 3.4.2.2 optimierten Reaktionsbedingungen mit dem Polymer DEAEMA modifiziert. 400 mg der entsprechenden Partikel wurden in einem Lösungsmittelgemisch aus MeOH und H<sub>2</sub>O (4:1, v:v) im Ultraschallbad für 10 min dispergiert. Die Initiatordichte wurde durch TGA-Messungen mit 0,51 mmol/g für isotrope und 0,23 mmol/g für anisotrope BrPA@ZrO<sub>2</sub>-Partikel bestimmt. Es wurde HMTETA als Komplexlignand und das Monomer DEAEMA für einen angestrebten Polymerisationsgrad von DP<sub>target</sub> = 200 zugegeben und die Reaktionsmischung durch drei *Freeze-Pump-Thaw*-Zyklen entgast. Anschließend wurde CuBr hinzugegeben und die Reaktion für 12 h bei RT gerührt. Die Aufreinigung der Partikel erfolgte durch Zentrifugation und Waschen mit H<sub>2</sub>O. Die Partikel wurden bei 80 °C im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Eine Übersicht der verwendeten Reagenzien zeigt Tabelle 35.

**Tabelle 35** Eingesetzte Mengen und Reagenzien für die SI-ATRP von DEAEMA an isotrop und anisotrop mit Initiator modifizierten ZrO<sub>2</sub>-Partikeln nach optimierten Bedingungen.

Partikel	DP <sub>target</sub>	m (Partikel)	m (CuBr) n (CuBr)	V (HMTETA) n (HMTETA)	m (DEAEMA) n (DEAEMA)	Ausbeute
ZrO <sub>2</sub> , isotrop σ = 0,51 mmol/g	200	400 mg	144 mg 1,00 mmol	230 mg 1,00 mmol	945 mg 6,65 mmol	787 mg
ZrO <sub>2</sub> , anisotrop σ = 0,23 mmol/g	200	400 mg	144 mg 1,00 mmol	230 mg 1,00 mmol	133 mg 0,93 mmol	653 mg

### 5.6.2.4 SI-ATRP von GMA auf ZrO<sub>2</sub>-Partikeln

Isotrop sowie anisotrop mit dem Initiator 11-(2-Brompropanyloxy)-undecenylphosphonsäure (BrPA) modifizierte Partikel wurden in einer SI-ATRP von GMA eingesetzt. Die Versuchsbedingungen wurden dabei in Anlehnung an Liu *et al.* gewählt.<sup>[190]</sup> 100 mg isotrope bzw. anisotrope Partikel wurden in ein Schlenkrohr gegeben und in 15 mL DMF unter Behandlung im Ultraschallbad für 10 min dispergiert. Die Menge an Starter auf der Partikeloberfläche wurde zuvor durch TG-Analyse bestimmt und betrug 0,67 mmol/g für isotrope und 0,23 mmol/g für anisotrop modifizierte Partikel. Anschließend wurde eine entsprechende Menge des Monomers GMA für eine gewünschte Kettenlänge (DP<sub>target</sub> = 100) sowie 139 µL (0,67 mmol) PMDETA hinzugegeben und die Reaktionsmischung drei *Freeze-Pump-Thaw*-Zyklen unterworfen. Nach dem Entgasen wurde CuBr zugefügt und die Reaktion bei 30 °C für 18 h gerührt. Anschließend wurden die Partikel abzentrifugiert, der Überstand abpipettiert und die Partikel durch

AufschlÄmmen mit DCM dreimal, sowie zur Entfernung des restlichen Kupfers einmal mit Na<sub>2</sub>EDTA-Lösung gewaschen und bei 80 °C im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

**Tabelle 36: Eingesetzte Mengen und Reagenzien für die SI- ATRP von GMA an isotrop und anisotrop mit Initiator modifizierten ZrO<sub>2</sub>-Partikeln.**

Partikel	DP <sub>target</sub>	m (Partikel)	m (CuBr) n (CuBr)	V (PMDETA) n (PMDETA)	m (GMA) n (GMA)	Ausbeute
ZrO <sub>2</sub> , isotrop $\sigma = 0,67 \text{ mmol/g}$	100	100 mg	95 mg 0,67 mmol	139 mg 0,67 mmol	945 mg 6,65 mmol	126 mg
ZrO <sub>2</sub> , anisotrop $\sigma = 0,23 \text{ mmol/g}$	100	90 mg	22 mg 0,16 mmol	29 mg 0,16 mmol	225 mg 1,58 mmol	116 mg

### 5.6.2.5 SI-ARGET-ATRP von GMA auf ZrO<sub>2</sub>-Partikeln

Isotrop mit dem Initiator 11-(2-Brompropoxy)-undecenylphosphonsäure (BrPA) modifizierte Partikel wurden in einer SI-ARGET-ATRP mit GMA modifiziert. Die Reaktionsbedingungen wurden dabei in Anlehnung an Jonsson *et al.* gewählt, wobei jedoch Hydrazin statt Ascorbinsäure als Reduktionsmittel zum Einsatz kam.<sup>[19]</sup> 100 mg Partikel wurden in einem Schlenkrohr in 10 mL Toluol unter Behandlung im Ultraschallbad für 10 min dispergiert. Die Menge an Starter auf der Partikeloberfläche wurde zuvor durch TG-Analyse bestimmt und betrug 0,67 mmol/g. Anschließend wurde eine entsprechende Menge des Monomers GMA (945 mg, 6,65 mmol) für eine gewünschte Kettenlänge (DP<sub>target</sub> = 100) hinzugegeben. Es wurden eine PMDETA-CuBr<sub>2</sub>-Stammlösung angesetzt, bestehend aus 200 mg (0,9 mmol) CuBr<sub>2</sub> und 1,88 mL (9 mmol) PMDETA in 50 mL MeOH. Von dieser Stammlösung wurden 0,8 mL (entsprechend 0,014 mmol CuBr<sub>2</sub> und 0,144 mmol PMDETA) zur Reaktionsmischung zugegeben. Nach einem *Freeze-Pump-Thaw*-Durchgang wurden dann 25  $\mu$ L Hydrazin hinzugefügt und die Reaktion für 12 h bei 30 °C gerührt. Die Partikel wurden abzentrifugiert, dreimal mit DCM gewaschen und bei 80 °C im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

Ausbeute: 295 mg.

### 5.6.3 Funktionalisierung der Polymerketten am Partikel

#### 5.6.3.1 Quaternisierung von pDEAEMA@ZrO<sub>2</sub> mit Ethylbromid

Zur Erzeugung positiv geladener funktioneller Gruppen wurden die Amin-Gruppen des am Partikel gebundenen Polymers pDEAEMA durch Quaternisierung mit Ethylbromid in Tetraalkylammonium-Gruppen überführt<sup>[202]</sup> Dazu wurden isotrop sowie anisotrop durch ATRP mit pDEAEMA modifizierte ZrO<sub>2</sub>-Partikel verwendet. Es wurden 50 mg Partikel in 5 mL

Isopropanol durch Behandlung im Ultraschallbad dispergiert. Dann wurden 5 mL Ethylbromid hinzugegeben und die Reaktionsmischung für 24 h bei RT gerührt. Die Partikel wurden durch Zentrifugation isoliert, dreimal mit Isopropanol gewaschen und im Vakuumtrockenschrank bei 80 °C getrocknet.

### 5.6.3.2 Quaternisierung von pDEAEMA@ZrO<sub>2</sub> mit Methylidid

Alternativ zur Quaternisierung der Aminogruppen des am Partikel gebundenen Polymers pDEAEMA mit Ethylbromid wurde in einem weiteren Versuch Methylidid als Alkylierungsreagenz verwendet.<sup>[203]</sup> Isotrop sowie anisotrop durch ATRP mit pDEAEMA modifizierte ZrO<sub>2</sub>-Partikel kamen zum Einsatz. 300 mg Partikel wurden in 30 mL Isopropanol im Ultraschallbad dispergiert. 10 mL Methylidid wurden hinzugegeben und für 48 h bei RT gerührt. Die Partikel wurden durch Zentrifugation isoliert und dreimal mit einer 1:1 (v:v) Mischung aus H<sub>2</sub>O und MeOH gewaschen, wobei das Polymer stark aufquoll. Anschließend wurden die Partikel im Vakuumtrockenschrank bei 80 °C getrocknet.

### 5.6.3.3 Sulfonierung von pGMA@ZrO<sub>2</sub>-Partikeln

Isotrop sowie anisotrop mit pGMA modifizierte ZrO<sub>2</sub>-Partikel wurden verwendet, um durch Ringöffnung der Epoxygruppen mit Natriumhydrogensulfit eine Sulfonierung der Polymerketten zu erreichen. Die Reaktionsbedingungen wurden nach Bondar *et al.* gewählt.<sup>[195]</sup> Die Partikel wurden in 10 mL einer Lösung aus NaHSO<sub>3</sub>, DMF und H<sub>2</sub>O im Verhältnis 10:30:70 Gew.-% für 10 min im Ultraschallbad dispergiert und anschließend bei 70 °C für 72 h gerührt. Die Aufarbeitung erfolgte durch Abzentrifugieren der Partikel, Abpipetieren des Überstands und dreimaliges Waschen durch Aufschlännen mit H<sub>2</sub>O und erneutem Abzentrifugieren. Die Partikel wurden anschließend bei 80 °C im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Eine Übersicht der eingesetzten Mengen der verwendeten Reagenzien sowie der Reaktionsbedingungen ist in Tabelle 37 zu finden.

**Tabelle 37: Verwendete Mengen und Reagenzien für die Sulfonierung von isotropen und anisotropen pGMA@ZrO<sub>2</sub>-Partikeln.**

Partikel	m (Partikel)	NaHSO <sub>3</sub>	DMF	H <sub>2</sub> O	Ausbeute
pGMA@ZrO <sub>2</sub> isotrop	100 mg	10 Gew.-%	30 Gew.-%	70 Gew.-%	91 mg
J-pGMA@ZrO <sub>2</sub> anisotrop	80 mg	10 Gew.-%	30 Gew.-%	70 Gew.-%	67 mg

### 5.6.3.4 Endgruppentransformation mit Natriumazid

Zur Deaktivierung der Endgruppen der Polymerketten wurden die Brom-Endgruppen durch nukleophile Substitution mit Natriumazid ausgetauscht. Dabei wurde der Halogengehalt ausgehend von der ursprünglich auf die Partikel aufgebrauchten Initiatormenge angenommen, um auch Brom-Gruppen auszutauschen, die nicht am Start einer Polymerkette beteiligt waren. Nach Coessens *et al.* ist ein 10facher Überschuss an Natriumazid nötig, um eine nahezu quantitative Umsetzung der Halogen-Endgruppen zum Azid zu erreichen.<sup>[402]</sup> 100 mg anisotrop mit DEAEMA modifizierte ZrO<sub>2</sub>-Partikel wurden in 10 mL DMF für 10 min im Ultraschallbad dispergiert und anschließend mit 10 äq. NaN<sub>3</sub> (0,23 mmol, 14,8 mg) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 12h bei RT gerührt. Die Partikel wurden abzentrifugiert, dreimal mit EtOH gewaschen und dann im Vakuumtrockenschrank bei 80 °C getrocknet.

### 5.6.4 Copolymerisation von DEAEMA mit MMA und anschließende Quaternisierung

Für die oberflächeninitiierte Copolymerisation von DEAEMA mit MMA wurden isotrop mit dem Initiator BrPA modifizierte ZrO<sub>2</sub>-Partikel verwendet. 100 mg der Partikel wurden in einem Lösungsmittelgemisch aus MeOH und H<sub>2</sub>O (4:1, v:v) im Ultraschallbad für 10 min dispergiert. Die Initiatordichte wurde durch TGA-Messungen mit 0,51 mmol/g bestimmt. HMTETA (58 mg, 0,25 mmol) wurde als Komplexligand für Cu(I) verwendet. Es wurde ein Polymerisationsgrad insgesamt DP<sub>target</sub> = 200 angestrebt und die Monomere DEAEMA und MMA in molaren Verhältnissen von 1:3, 1:1, 3:1 und 0:1 zugegeben.

**Tabelle 38: Verwendete Mengen und Reagenzien für die Copolymerisation von DEAEMA und MMA an isotropen BrPA@ZrO<sub>2</sub>-Partikeln.**

Partikel	m (Partikel)	m (CuBr) n (CuBr)	V (HMTETA) n (HMTETA)	m (DEAEMA) n (DEAEMA)	m (MMA) n (MMA)	Ausbeute
ZrO <sub>2</sub> , isotrop $\sigma = 0,51 \text{ mmol/g}$	100 mg	36 mg 0,25 mmol	58 mg 0,25 mmol	474 mg 2,56 mmol	769 mg 7,68 mmol	413 mg
ZrO <sub>2</sub> , isotrop $\sigma = 0,51 \text{ mmol/g}$	100 mg	36 mg 0,25 mmol	58 mg 0,25 mmol	949 mg 5,12 mmol	513 mg 5,12 mmol	296 mg
ZrO <sub>2</sub> , isotrop $\sigma = 0,51 \text{ mmol/g}$	100 mg	36 mg 0,25 mmol	58 mg 0,25 mmol	1443 mg 7,68 mmol	256 mg 2,56 mmol	254 mg
ZrO <sub>2</sub> , isotrop $\sigma = 0,51 \text{ mmol/g}$	100 mg	36 mg 0,25 mmol	58 mg 0,25 mmol	-	1025 mg 10,24	384 mg

Die Reaktionsmischung wurde durch drei *Freeze-Pump-Thaw*-Zyklen entgast und anschließend CuBr hinzugegeben. Nach 12 h bei RT wurde die Polymerisation abgebrochen und die Partikel durch Zentrifugation und Waschen mit Aceton/MeOH (1:1, v:v) aufgereinigt. Die Partikel wurden bei 80 °C im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Eine Übersicht der verwendeten

Reagenzien zeigt Tabelle 38. Die anschließende Quaternisierung der Aminogruppen des DEAEMA-Anteils wurde analog zu Abschnitt 5.6.3.2 mit MeI durchgeführt.

### 5.6.5 Copolymerisation von GMA mit MMA und anschließende Sulfonierung

Für die Copolymerisation von GMA und MMA auf isotropen BrPA@ZrO<sub>2</sub>-Partikeln wurden 100 mg der Partikel in ein Schlenkrohr gegeben und in 15 mL DMF unter Behandlung im Ultraschallbad für 10 min dispergiert. Die Menge an Initiator auf der Partikeloberfläche wurde zuvor durch TG-Analyse bestimmt und betrug 0,67 mmol/g. PMDETA wurde als Kupferkomplexligand hinzugegeben (115 mg, 0,67 mmol). Es sollte eine Kettenlänge von insgesamt DP<sub>target</sub> = 100 erreicht werden. Die Monomere GMA und MMA wurden in den molaren Verhältnissen 1:3, 1:1, 3:1 und 0:1 eingesetzt und die Reaktionsmischung drei *Freeze-Pump-Thaw*-Zyklen unterworfen. Nach dem Entgasen wurde CuBr (95 mg, 0,67 mmol) hinzugegeben und die Reaktion bei 30 °C für 18 h gerührt. Anschließend wurden die Partikel abzentrifugiert, der Überstand abpipettiert und die Partikel durch Aufschlännen mit DCM dreimal, sowie zur Entfernung des restlichen Kupfers einmal mit Na<sub>2</sub>EDTA-Lösung gewaschen und bei 80 °C im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Eine Übersicht der eingesetzten Mengen der verwendeten Reagenzien sowie der Reaktionsbedingungen ist in Tabelle 39 zu finden.

**Tabelle 39: Eingesetzte Mengen und Reagenzien für die Copolymerisation von GMA und MMA an isotropen BrPA@ZrO<sub>2</sub>-Partikeln.**

Partikel	m (Partikel)	m (CuBr) n (CuBr)	V (PMDETA) n (PMDETA)	m (GMA) n (GMA)	m (MMA) n (MMA)	Ausbeute
ZrO <sub>2</sub> , isotrop $\sigma = 0,51 \text{ mmol/g}$	100 mg	36 mg 0,25 mmol	115 mg 0,67 mmol	236 mg 1,66 mmol	499 mg 4,99 mmol	160 mg
ZrO <sub>2</sub> , isotrop $\sigma = 0,51 \text{ mmol/g}$	100 mg	36 mg 0,25 mmol	115 mg 0,67 mmol	473 mg 3,33 mmol	333 mg 3,33 mmol	284 mg
ZrO <sub>2</sub> , isotrop $\sigma = 0,51 \text{ mmol/g}$	100 mg	36 mg 0,25 mmol	115 mg 0,67 mmol	709 mg 4,99 mmol	1,66 mg 1,66 mmol	186 mg
ZrO <sub>2</sub> , isotrop $\sigma = 0,51 \text{ mmol/g}$	100 mg	36 mg 0,25 mmol	115 mg 0,67 mmol	-	1025 mg 10,24	283 mg

## 5.7 Selbstanordnungsprozesse geladener Partikel

### 5.7.1 Partikelschichten auf Glas- oder Si-Substraten (Layer-by-Layer)

#### 5.7.1.1 Vorbereitung der Glas- und Si-Substrate

Glasobjektträger (Thermo Scientific Menzel-Gläser 1,0-1,2mm) und Si-Wafer wurden mit einem Diamantstift angeritzt und in etwa 1 x 2 cm große Stücke gebrochen. Diese wurden in Piranha-

Lösung (konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2 = 3:1$ , v:v) für 30 min erhitzt und anschließend dreimal mit  $\text{H}_2\text{O}$  und zweimal mit EtOH gewaschen. Die Substrate wurden bis zu Verwendung in EtOH gelagert, dann erneut zweimal mit EtOH gewaschen und im Argonstrom getrocknet.

#### 5.7.1.2 Abscheidung von Partikeln auf Glas- und Si-Substraten

Zur Abscheidung einzelner Partikelschichten auf Glas- und Si-Substrate wurde ein selbstgebauter Tauchbeschichter (Dip Coater DC150 von Stefan Blank) verwendet. Es wurden jeweils 1 mg/mL Suspensionen der positiv  $\text{A}^+\text{C}_6\text{PA}$ -funktionalisierten bzw. negativ geladenen  $\text{NaSO}_3\text{C}_6\text{PA}$ -modifizierten Partikel hergestellt. Dabei kamen als Kernpartikel  $\text{ZrO}_2$  und  $\text{TiO}_2$  zum Einsatz. Als Lösungsmittel wurde eine Mischung aus  $\text{H}_2\text{O}$  und EtOH im Volumenverhältnis 1:4 verwendet. Neben reinen Partikel-Partikel-Schichten wurden auch Partikel-Polyelektrolyt-Schichten abgeschieden. Dafür wurden Polystyrolsulfonat (PSS) und Polyethylenimin-Hydrochlorid (PEI)-Lösungen der Konzentration 1 mg/mL in  $\text{H}_2\text{O}:\text{EtOH}$  (1:4, v:v) hergestellt. Begonnen wurde jeweils mit einer Schicht positiv geladener Partikel oder Polyelektrolyten. Die Substrate wurden für jeweils 10 min in die entsprechende Suspension eingetaucht und mit einer Geschwindigkeit von 60 mm/min herausgezogen. Anschließend folgten zwei Waschschrte von jeweils 1 min in  $\text{H}_2\text{O} / \text{EtOH}$  (1:4, v:v), wobei mit 60 mm/min herausgezogen wurde. Die Charakterisierung der verschiedenen Schichten erfolgte bei den Glassubstraten per UV/VIS-Spektroskopie, bei den Si-Substraten wurden ellipsometrisch die Schichtdicken bestimmt.

#### 5.7.2 Partikel-Partikel-Wechselwirkungen

Zur Untersuchung von Wechselwirkungen zwischen Partikeln mit gegensätzlichen Ladungen wurden  $\text{SiO}_2$ -Partikel mit einem Durchmesser von 500 nm und  $\text{ZrO}_2$ -Partikel mit einem Durchmesser von 9 nm verwendet. Die Silicapartikel wurden wie in Abschnitt 5.5.7.1 beschrieben mit Mercaptopropyltrimethoxysilan modifiziert und die Thiolgruppen anschließend mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  oxidiert. Durch Rühren der Partikel in wässriger NaCl-Lösung (1 M) für 2 h wurde ein Ionenaustausch an der Sulfonsäure durchgeführt. Die Zirkoniumdioxidpartikel wurden wie in Abschnitt 5.5.2 beschrieben mit *N,N,N*-Trimethyl-6-phosphonohexan-1-ammoniumbromid ( $\text{A}^+\text{C}_6\text{PA}$ ) modifiziert. Von beiden Partikelsorten wurden jeweils 1 Gew.-%ige Suspensionen in  $\text{H}_2\text{O}$  durch Behandlung im Ultraschallbad hergestellt. Diese wurden dann im Verhältnis  $\text{SiO}_2:\text{ZrO}_2 = 1:3$  (v:v) zusammengegeben und 5 min im Ultraschallbad behandelt. Anschließend wurden 30  $\mu\text{L}$  der Mischung auf ein TEM-Netz aufgetropft und nach dem Trocknen elektronenmikroskopisch untersucht. Als Blindprobe zum Vergleich wurden

sulfonatfunktionalisierte SiO<sub>2</sub>-Partikel mit TODS-modifizierten ZrO<sub>2</sub>-Partikeln in analoger Weise zusammengegeben und ebenfalls im TEM untersucht.

Zusätzlich wurden auf negativ modifizierte SiO<sub>2</sub>-Partikel eine Schicht mit der Folge A<sup>+</sup>C<sub>6</sub>PA@ZrO<sub>2</sub>/PSS/A<sup>+</sup>C<sub>6</sub>PA@ZrO<sub>2</sub> aufgebracht. Dazu wurden die mit einer Lage A<sup>+</sup>C<sub>6</sub>PA@ZrO<sub>2</sub> bedeckten SiO<sub>2</sub>-Partikel durch Zentrifugation abgetrennt und dreimal durch Aufschlänmen und Abzentrifugieren mit dest. H<sub>2</sub>O gewaschen. Anschließend wurden die beschichteten Partikel in 2,5 mL H<sub>2</sub>O dispergiert und mit 2,5 mL einer wässrigen Polystyrolsulfonat-Lösung (1 mg/mL) versetzt und für 5 min im Ultraschallbad behandelt. Nach erneutem Aufreinigen der Probe (Zentrifugation, Waschen mit H<sub>2</sub>O) wurden die Partikel in 2,5 mL H<sub>2</sub>O dispergiert und mit 2,5 mL einer 1 Gew.-%igen A<sup>+</sup>C<sub>6</sub>PA@ZrO<sub>2</sub>-Suspension versetzt. Nach 5-minütiger Behandlung im Ultraschallbad wurden die Partikel durch Zentrifugation und Aufschlänmen mit H<sub>2</sub>O gereinigt. 30 µL einer 1 Gew.-%igen Suspension der so beschichteten Partikel in H<sub>2</sub>O wurden auf ein TEM-Netz gegeben und nach dem Trocknen elektronenmikroskopisch untersucht.

## 6 Literaturverzeichnis

- [1] W. Ostwald, *Die Welt der vernachlässigten Dimensionen. Eine Einführung in die moderne Kolloidchemie mit besonderer Berücksichtigungen ihrer Anwendungen*, Theodor Steinkopff, Dresden, **1914**.
- [2] *Global Markets for Nanocomposites, Nanoparticles, Nanoclays and Nanotubes*, BCC Research, Wellesley, Massachusetts, USA, **2016**.
- [3] G. Schmid *Nanoparticles: From Theory to Application*, (Ed. G. Schmid), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2004**.
- [4] M. Vert, Y. Doi, K.-H. Hellwich, M. Hess, P. Hodge, P. Kubisa, M. Rinaudo, F. Schué, *Pure Appl. Chem.* **2012**, *84*, 377-410.
- [5] H. Weller, *Adv. Mater.* **1993**, *5*, 88-95.
- [6] H. Gleiter, *Prog. Mater. Sci.* **1989**, *33*, 223-315.
- [7] C. B. Murray, D. J. Norris, M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8706-8715.
- [8] Z. X. Tang, C. M. Sorensen, K. J. Klabunde, G. C. Hadjipanayis, *J. Appl. Phys.* **1991**, *69*, 5279-5281.
- [9] G. W. Nieman, J. R. Weertman, R. W. Siegel, *J. Mater. Res.* **1991**, *6*, 1012-1027.
- [10] R. Gadow, A. Killinger, N. Stiegler, *Surf. Coat. Technol.* **2010**, *205*, 1157-1164.
- [11] H. W. Sarkas, S. T. Arnold, J. H. Hendricks, L. H. Kidder, C. A. Jones, K. H. Bowen, *Z. Phys. D: At., Mol. Clusters* **1993**, *26*, 46-50.
- [12] H. Hahn, R. S. Averback, *J. Am. Ceram. Soc.* **1991**, *74*, 2918-2921.
- [13] G. Kickelbick, *Hybrid Materials: Synthesis, Characterization and Application*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2007**.
- [14] G. Kickelbick, U. Schubert *Organic functionalization of metal oxide nanoparticles*, in *Synthesis, Functionalization and Surface Treatment of Nanoparticles*, (Ed. M.-I. Baraton), American Scientific Publishers, Stevenson Ranch, CA, USA, **2003**, pp. 91-102.
- [15] M.-A. Neouze, U. Schubert, *Monatsh. Chem.* **2008**, *139*, 183-195.
- [16] S. P. Pujari, L. Scheres, A. T. M. Marcelis, H. Zuilhof, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 6322-6356.
- [17] P. M. Ajayan, L. S. Schadler, P. V. Braun, *Nanocomposite Science and Technology*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [18] M. D. Hernandez-Alonso, F. Fresno, S. Suarez, J. M. Coronado, *Energy Environ. Sci.* **2009**, *2*, 1231-1257.

- [19] R. Liu, R. Rallo, S. George, Z. Ji, S. Nair, A. E. Nel, Y. Cohen, *Small* **2011**, 7, 1118-1126.
- [20] U. Diebold, *Surf. Sci. Rep.* **2003**, 48, 53-229.
- [21] S.-D. Mo, W. Y. Ching, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **1995**, 51, 13023-13032.
- [22] K. Okada, N. Yamamoto, Y. Kameshima, A. Yasumori, K. J. D. MacKenzie, *J. Am. Ceram. Soc.* **2001**, 84, 1591-1596.
- [23] K.-N. P. Kumar, K. Keizer, A. J. Burggraaf, T. Okubo, H. Nagamoto, S. Morooka, *Nature* **1992**, 358, 48-51.
- [24] O. Carp, C. L. Huisman, A. Reller, *Prog. Solid State Chem.* **2004**, 32, 33-177.
- [25] L. G. Phillips, D. M. Barbano, *J. Dairy Sci.* **1997**, 80, 2726-2731.
- [26] 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.
- [27] R. Bestak, R. C. St Barnetson, M. R. Nearn, G. M. Halliday, *J. Invest. Dermatol.* **1995**, 105, 345-351.
- [28] J. Augustynski, *Electrochim. Acta* **1993**, 38, 43-46.
- [29] D. D. Beck, R. W. Siegel, *J. Mater. Res.* **1992**, 7, 2840-2845.
- [30] G. F. Gaertner, H. Lydtin, *Nanostruct. Mater.* **1994**, 4, 559-568.
- [31] R. Beranek, H. Tsuchiya, T. Sugishima, J. M. Macak, L. Taveira, S. Fujimoto, H. Kisch, P. Schmuki, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 87, 243114.
- [32] H. Kazuhito, I. Hiroshi, F. Akira, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2005**, 44, 8269.
- [33] K. Sunada, Y. Kikuchi, K. Hashimoto, A. Fujishima, *Environ. Sci. Technol.* **1998**, 32, 726-728.
- [34] R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi, T. Watanabe, *Nature* **1997**, 388, 431-432.
- [35] B. O'Regan, M. Gratzel, *Nature* **1991**, 353, 737-740.
- [36] J. F. Banfield, D. R. Veblen, *Am. Mineral.* **1991**, 76, 343-353.
- [37] H. Cheng, J. Ma, Z. Zhao, L. Qi, *Chem. Mater.* **1995**, 7, 663-671.
- [38] P. Li, I. W. Chen, J. E. Penner-Hahn, *Phys. Rev. B* **1993**, 48, 10063-10073.
- [39] B. Bondars, G. Heidemane, J. Grabis, K. Laschke, H. Boysen, J. Schneider, F. Frey, *J. Mater. Sci.* **1995**, 30, 1621-1625.
- [40] E. L. Sham, M. A. G. Aranda, E. M. Farfan-Torres, J. C. Gottifredi, M. a. Martínez-Lara, S. Bruque, *J. Solid State Chem.* **1998**, 139, 225-232.
- [41] J. Chevalier, L. Gremillard, A. V. Virkar, D. R. Clarke, *J. Am. Ceram. Soc.* **2009**, 92, 1901-1920.
- [42] P. Bouvier, E. Djurado, G. Lucazeau, T. Le Bihan, *Phys. Rev. B* **2000**, 62, 8731-8737.

- [43] D. G. Lamas, A. M. Rosso, M. S. Anzorena, A. Fernández, M. G. Bellino, M. D. Cabezas, N. E. Walsøe de Reca, A. F. Craievich, *Scr. Mater.* **2006**, *55*, 553-556.
- [44] P. O. L. Duwez, F. Odell, F. H. Brown, *J. Am. Ceram. Soc.* **1952**, *35*, 107-113.
- [45] P. Li, I. W. Chen, J. E. Penner-Hahn, *J. Am. Ceram. Soc.* **1994**, *77*, 118-128.
- [46] C. Piconi, G. Maccauro, *Biomaterials* **1999**, *20*, 1-25.
- [47] N. Beck, F. Graef, M. Wichmann, M. Karl, *J. Prosthet. Dent.* **2010**, *103*, 40-44.
- [48] V. V. Plashnitsa, P. Elumalai, Y. Fujio, N. Miura, *Electrochim. Acta* **2009**, *54*, 6099-6106.
- [49] I. C. Cosentino, E. N. S. Muccillo, R. Muccillo, *Sens. Actuators, B* **2003**, *96*, 677-683.
- [50] W. C. Maskell, *Solid State Ionics* **2000**, *134*, 43-50.
- [51] J. Wang, M. Y. Su, J. Q. Qi, L. Q. Chang, *Sens. Actuators, B* **2009**, *139*, 418-424.
- [52] H. Koide, Y. Someya, T. Yoshida, T. Maruyama, *Solid State Ionics* **2000**, *132*, 253-260.
- [53] D. Yoon, J. J. Lee, H. G. Park, S. H. Hyun, *J. Electrochem. Soc.* **2010**, *157*, B455-B462.
- [54] Y. Mizutani, K. Hisada, K. Ukai, H. Sumi, M. Yokoyama, Y. Nakamura, O. Yamamoto, *J. Alloys Compd.* **2006**, *408-412*, 518-524.
- [55] F. T. Vieira, M. A. S. Baldanza, M. Schmal, *Catal. Today* **2010**, *149*, 304-308.
- [56] W. P. Dow, Y. P. Wang, T. J. Huang, *J. Catal.* **1996**, *160*, 155-170.
- [57] J. Kašpar, P. Fornasiero, *J. Solid State Chem.* **2003**, *171*, 19-29.
- [58] T. S. Wu, K. X. Wang, L. Y. Zou, X. H. Li, P. Wang, D. J. Wang, J. S. Chen, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 9114-9120.
- [59] B. Feichtenschlager, *Chemical Tailoring of Metal Oxide Nanoparticle Surfaces to Control Structure and Properties of Polymer Nanocomposites*, Dissertation, Technische Universität Wien, **2011**.
- [60] G. Garnweitner, L. M. Goldenberg, O. V. Sakhno, M. Antonietti, M. Niederberger, J. Stumpe, *Small* **2007**, *3*, 1626-1632.
- [61] A. F. W. Stöber, E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.* **1968**, 62-69.
- [62] S. M. Moghimi, A. C. Hunter, J. C. Murray, *FASEB J.* **2005**, *19*, 311-330.
- [63] L. R. Hirsch, R. J. Stafford, J. A. Bankson, S. R. Sershen, B. Rivera, R. E. Price, J. D. Hazle, N. J. Halas, J. L. West, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2003**, *100*, 13549-13554.
- [64] M. Erol, O. Sancakoglu, M. Yurddaskal, S. Yildirim, E. Celik, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **2013**, *10*, 931-938.
- [65] C.-T. Dinh, T.-D. Nguyen, F. Kleitz, T.-O. Do, *ACS Nano* **2009**, *3*, 3737-3743.
- [66] S. Eiden-Assmann, J. Widoniak, G. Maret, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 6-11.
- [67] R. Mueller, L. Mädler, S. E. Pratsinis, *Chem. Eng. Sci.* **2003**, *58*, 1969-1976.
- [68] D. Boldridge, *Aerosol Sci. Technol.* **2010**, *44*, 182-186.

- [69] A. K. Ganguli, T. Ahmad, S. Vaidya, J. Ahmed, *Pure Appl. Chem.* **2009**, *80*, 2451-2477.
- [70] F. J. Arriagada, K. Osseo-Asare, *Colloids Surf., A* **1999**, *154*, 311-326.
- [71] D. Carrière, M. Moreau, P. Barboux, J.-P. Boilot, O. Spalla, *Langmuir* **2004**, *20*, 3449-3455.
- [72] F. Chen, Q. Hong, G.-Q. Xu, T. S. Andy Hor, S. Shen, *J. Am. Ceram. Soc.* **2005**, *88*, 2649-2651.
- [73] D. Qin, H. Chen, *J. Mater. Sci.* **2006**, *41*, 7059-7063.
- [74] A. Bachinger, *Organophosphonates on Titanium Dioxide Photocatalysts: Isotropic and Anisotropic Modification and Photocatalytic Properties*, Dissertation, Technische Universität Wien, **2011**.
- [75] J. Soria, J. Sanz, I. Sobrados, J. M. Coronado, M. D. Hernández-Alonso, F. Fresno, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 16534-16540.
- [76] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, *Prog. Solid State Chem.* **1988**, *18*, 259-341.
- [77] H. K. Schmidt, *Chem. unserer Zeit* **2001**, *35*, 176-184.
- [78] L. L. Hench, J. K. West, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 33-72.
- [79] J. Fricke, J. Livage, C. Sanchez, *J. Non-Cryst. Solids* **1992**, *145*, 11-19.
- [80] H. Giesche, *J. Eur. Ceram. Soc.* **1994**, *14*, 189-204.
- [81] M. Yoshimura, K. Byrappa, *J. Mater. Sci.* **2007**, *43*, 2085-2103.
- [82] A. Rabenau, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1985**, *24*, 1026-1040.
- [83] N.-C. Wu, E.-W. Shi, Y.-Q. Zheng, W.-J. Li, *J. Am. Ceram. Soc.* **2002**, *85*, 2462-2468.
- [84] T. Adschiri, K. Kanazawa, K. Arai, *J. Am. Ceram. Soc.* **1992**, *75*, 1019-1022.
- [85] R. P. Bagwe, L. R. Hilliard, W. Tan, *Langmuir* **2006**, *22*, 4357-4362.
- [86] S. Laurent, D. Forge, M. Port, A. Roch, C. Robic, L. Vander Elst, R. N. Muller, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2064-2110.
- [87] Y. Wang, J. Zhang, X. Shen, C. Shi, J. Wu, L. Sun, *Mater. Chem. Phys.* **2006**, *98*, 217-224.
- [88] W. Wu, Q. He, C. Jiang, *Nanoscale Res. Lett.* **2008**, *3*, 397-415.
- [89] R. C. Doty, T. R. Tshikhudo, M. Brust, D. G. Fernig, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 4630-4635.
- [90] D. Margolese, J. A. Melero, S. C. Christiansen, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 2448-2459.
- [91] J. Li, L. Wang, B. C. Benicewicz, *Langmuir* **2013**, *29*, 11547-11553.
- [92] C. Huang, T. Tassone, K. Woodberry, D. Sunday, D. L. Green, *Langmuir* **2009**, *25*, 13351-13360.
- [93] L. H. Tan, H. Xing, H. Chen, Y. Lu, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 17675-17678.
- [94] M. Szekeres, O. Kamalin, R. A. Schoonheydt, K. Wostyn, K. Clays, A. Persoons, I. Dekany, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 3268-3274.

- [95] A. Zabet-Khosousi, A.-A. Dhirani, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 4072-4124.
- [96] I. O. Benítez, B. Bujoli, L. J. Camus, C. M. Lee, F. Odobel, D. R. Talham, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4363-4370.
- [97] B. Xu, G. Gonella, B. G. DeLacy, H.-L. Dai, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 5454-5461.
- [98] E. Ramirez, S. Jansat, K. Philippot, P. Lecante, M. Gomez, A. M. Masdeu-Bultó, B. Chaudret, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 4601-4610.
- [99] A. Ulman, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1533-1554.
- [100] Fan, Z. Chen, C. J. Brinker, J. Clawson, T. Alam, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13746-13747.
- [101] G. H. Woehrle, J. E. Hutchison, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6149-6158.
- [102] J. J. Gooding, F. Mearns, W. Yang, J. Liu, *Electroanalysis* **2003**, *15*, 81-96.
- [103] M. Raza, A. Bachinger, N. Zahn, G. Kickelbick, *Materials* **2014**, *7*, 2890.
- [104] B. R. A. Neves, M. E. Salmon, P. E. Russell, E. B. Troughton, *Langmuir* **2001**, *17*, 8193-8198.
- [105] J. T. Woodward, A. Ulman, D. K. Schwartz, *Langmuir* **1996**, *12*, 3626-3629.
- [106] R. Lushtinetz, G. Seifert, E. Jaehne, H.-J. P. Adler, *Macromol. Symp.* **2007**, *254*, 248-253.
- [107] W. Gao, L. Dickinson, C. Grozinger, F. G. Morin, L. Reven, *Langmuir* **1996**, *12*, 6429-6435.
- [108] C. J. Lomoschitz, B. Feichtenschlager, N. Moszner, M. Puchberger, K. Mueller, M. Abele, G. Kickelbick, *Langmuir* **2011**, *27*, 3534-3540.
- [109] C. Viornerly, Y. Chevolut, D. Léonard, B.-O. Aronsson, P. Péchy, H. J. Mathieu, P. Descouts, M. Grätzel, *Langmuir* **2002**, *18*, 2582-2589.
- [110] P. H. Mutin, G. Guerrero, A. Vioux, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 3761-3768.
- [111] F. Brodard-Severac, G. Guerrero, J. Maquet, P. Florian, C. Gervais, P. H. Mutin, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 5191-5196.
- [112] S. Pawsey, K. Yach, L. Reven, *Langmuir* **2002**, *18*, 5205-5212.
- [113] G. Mani, D. M. Johnson, D. Marton, V. L. Dougherty, M. D. Feldman, D. Patel, A. A. Ayon, C. M. Agrawal, *Langmuir* **2008**, *24*, 6774-6784.
- [114] H. G. Hong, D. D. Sackett, T. E. Mallouk, *Chem. Mater.* **1991**, *3*, 521-527.
- [115] V. Lafond, C. Gervais, J. Maquet, D. Prochnow, F. Babonneau, P. H. Mutin, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 4098-4103.
- [116] 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.
- [117] B. C. Barja, M. I. Tejedor-Tejedor, M. A. Anderson, *Langmuir* **1999**, *15*, 2316-2321.
- [118] S. Marcinko, A. Y. Fadeev, *Langmuir* **2004**, *20*, 2270-2273.
- [119] J.-J. Li, X.-Y. Xu, Z. Jiang, Z.-P. Hao, C. Hu, *Environ. Sci. Technol.* **2005**, *39*, 1319-1323.
- [120] E. Péré, H. Cardy, V. Latour, S. Lacombe, *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, *281*, 410-416.

- [121] F. Chi, B. Guan, B. Yang, Y. Liu, Q. Huo, *Langmuir* **2010**, *26*, 11421-11426.
- [122] L.-H. Lee, *J. Colloid Interface Sci.* **1968**, *27*, 751-760.
- [123] H.-I. Hsiang, C.-Y. Chen, *J. Am. Ceram. Soc.* **2008**, *91*, 387-390.
- [124] S. Onclin, B. J. Ravoo, D. N. Reinhoudt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6282-6304.
- [125] R. Helmy, A. Y. Fadeev, *Langmuir* **2002**, *18*, 8924-8928.
- [126] R. Tian, O. Seitz, M. Li, W. Hu, Y. J. Chabal, J. Gao, *Langmuir* **2010**, *26*, 4563-4566.
- [127] F. Bauer, H.-J. Gläsel, U. Decker, H. Ernst, A. Freyer, E. Hartmann, V. Sauerland, R. Mehnert, *Prog. Org. Coat.* **2003**, *47*, 147-153.
- [128] R. D. Lowe, M. A. Pellow, T. D. P. Stack, C. E. D. Chidsey, *Langmuir* **2011**, *27*, 9928-9935.
- [129] R. M. Pasternack, S. Rivillon Amy, Y. J. Chabal, *Langmuir* **2008**, *24*, 12963-12971.
- [130] C. P. Tripp, M. L. Hair, *Langmuir* **1992**, *8*, 1961-1967.
- [131] K. D. Behringer, J. Blümel, *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol.* **1996**, *19*, 2753-2765.
- [132] G. E. Maciel, D. W. Sindorf, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7606-7607.
- [133] J. Mijatovic, H. W. Binder, H. Gruber, *Microchim. Acta* **2000**, *133*, 175-181.
- [134] D. Derouet, S. Forgeard, J.-C. Brosse, J. Emery, J.-Y. Buzare, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1998**, *36*, 437-453.
- [135] A. Michaelis, R. Kaehne, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1898**, *31*, 1048-1055.
- [136] B. A. Arbuzov, *Pure Appl. Chem.* **1964**, *9*, 307-335.
- [137] C. E. McKenna, M. T. Higa, N. H. Cheung, M.-C. McKenna, *Tetrahedron Lett.* **1977**, *18*, 155-158.
- [138] A. N. Pudovik, I. V. Konovalova, *Synthesis* **1979**, *1979*, 81-96.
- [139] D. Enders, A. Saint-Dizier, M.-I. Lannou, A. Lenzen, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, *2006*, 29-49.
- [140] D. Semenzin, G. Etemad-Moghadam, D. Albouy, O. Diallo, M. Koenig, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 2414-2422.
- [141] D. Francová, G. Kickelbick, *Monatsh Chem* **2008**, *140*, 413-422.
- [142] G. Imokawa, H. Tsutsumi, T. Kurosaki, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1978**, *55*, 839-843.
- [143] G. Guerrero, P. H. Mutin, A. Vioux, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 4367-4373.
- [144] C. Schmidt, N. Stock, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 3108-3118.
- [145] S.-M. He, Y. Luo, B. Hove-Jensen, D. L. Zechel, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2009**, *19*, 5954-5957.
- [146] L. Mercklé, A. de Andrés-Gómez, B. Dick, R. J. Cox, C. R. A. Godfrey, *ChemBioChem* **2005**, *6*, 1866-1874.
- [147] D. L. Jakeman, A. J. Ivory, M. P. Williamson, G. M. Blackburn, *J. Med. Chem.* **1998**, *41*, 4439-4452.

- [148] J. P. Guthrie, *Can. J. Chem.* **1978**, *56*, 2343-2354.
- [149] *CRC Handbook of Chemistry and Physics, Internet Version 2005*, CRC Press, Boca Raton, Florida, **2005**.
- [150] Z. Xu, X. Ma, Y. Ma, Q. Wang, J. Zhou, *Catal. Commun.* **2009**, *10*, 1261-1266.
- [151] A. Sonnauer, M. Feyand, N. Stock, *Cryst. Growth Des.* **2009**, *9*, 586-592.
- [152] D. Taffa, M. Kathiresan, L. Walder, *Langmuir* **2009**, *25*, 5371-5379.
- [153] B. Marciniak, J. Gulinski, W. Urbaniak, Z. W. Kornetka, *Comprehensive Handbook on Hydrosilylation*, Pergamon Press, Oxford, **1992**.
- [154] C. A. Burkhard, R. H. Kriebel, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 2687-2689.
- [155] F. W. Pietrusza, L. H. Sommer, F. C. Whitmore, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 484-486.
- [156] A. J. Barry, L. DePree, J. W. Gilkey, D. E. Hook, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 2916-2916.
- [157] J. L. Speier, J. A. Webster, G. H. Barnes, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 974-979.
- [158] B. Karstedt, *Platinum-vinylsiloxanes*, General Electric, US 3715334 A, **1973**.
- [159] X. Zhang, L. W. Chung, Y.-D. Wu, *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 1302-1310.
- [160] A. J. Chalk, J. F. Harrod, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 16-21.
- [161] D. Troegel, J. Stohrer, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 1440-1459.
- [162] M. P. Bowman, C. L. Schilling, *Process for making chloroorganosilicon compounds*, Witco Corporation, EP0669338 B1, **2000**.
- [163] M. D. Westmeyer, M. R. Powell, F. D. Mendicino, *Process for making haloorganoalkoxysilanes*, General Electric Company, WO2005118598 A1, **2005**.
- [164] N. Itoda, Y. Kimae, T. Matsuo, N. Noda, S. Yoshimatsu, *A method for manufacturing acryloxypropylsilane*, Chisso Corporation, EP0786464 B1, **2001**.
- [165] A. V. Delgado, F. González-Caballero, R. J. Hunter, L. K. Koopal, J. Lyklema, *Pure Appl. Chem.* **2005**, *77*, 1573-1805.
- [166] H.-J. Jacobasch, F. Simon, C. Werner, C. Bellmann, *Tech. Mess.* **1996**, *63*, 447-452.
- [167] M. Gouy, *J. Phys. Theor. Appl.* **1910**, *9*, 457-468.
- [168] D. L. Chapman, *Philos. Mag. A* **1913**, *25*, 475-481.
- [169] O. Stern, *Z. Elektrochem. Angew. P.* **1924**, *30*, 508-516.
- [170] D. C. Grahame, *Chem. Rev.* **1947**, *41*, 441-501.
- [171] P. J. Anderson, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1958**, *54*, 130-138.
- [172] G. A. Parks, *Chem. Rev.* **1965**, *65*, 177-198.
- [173] P. Johansen, A. Buchanan, *Aust. J. Chem.* **1957**, *10*, 398-403.
- [174] J. A. Yopps, D. W. Fuerstenau, *J. Colloid. Sci.* **1964**, *19*, 61-71.
- [175] A. Bachinger, S. Ivanovici, G. Kickelbick, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2011**, *11*, 8599-8608.

- [176] A. D. Jenkins, P. Kratochvíl, R. F. T. Stepto, U. W. Suter, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 2287-2311.
- [177] B. J. Krister Holmberg, Bengt Kronberg, Björn Lindman, *Surfactants and polymers in aqueous solution*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, **2003**.
- [178] S. K. Joachim Koetz, *Polyelectrolytes and Nanoparticles*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, **2007**.
- [179] M. Dauben, K.-H. Reichert, P. Huang, J. Fock, *Polymer* **1996**, *37*, 2827-2830.
- [180] B. Schwarz, M. Schonhoff, *Colloids Surf., A* **2002**, *198-200*, 293-304.
- [181] F. Hoffmann, J. Cinatl, Jr., H. Kabickova, J. Cinatl, J. Kreuter, F. Stieneker, *Int. J. Pharm.* **1997**, *157*, 189-198.
- [182] K. Langer, C. Marburger, A. Berthold, J. Kreuter, F. Stieneker, *Int. J. Pharm.* **1996**, *137*, 67-74.
- [183] S. Labala, P. K. Mandapalli, A. Kurumaddali, V. V. K. Venuganti, *Mol. Pharm.* **2015**, *12*, 878-888.
- [184] P. L. Golas, S. Louie, G. V. Lowry, K. Matyjaszewski, R. D. Tilton, *Langmuir* **2010**, *26*, 16890-16900.
- [185] X. Chen, D. P. Randall, C. Perruchot, J. F. Watts, T. E. Patten, T. von Werne, S. P. Armes, *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, *257*, 56-64.
- [186] C. Li, J. Yang, P. Wang, J. Liu, Q. Yang, *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *123*, 228-233.
- [187] G. Masci, D. Bontempo, N. Tiso, M. Diociaiuti, L. Mannina, D. Capitani, V. Crescenzi, *Macromolecules* **2004**, *37*, 4464-4473.
- [188] F. Wan, X. Pei, B. Yu, Q. Ye, F. Zhou, Q. Xue, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4*, 4557-4565.
- [189] I. Llarena, G. Romero, R. F. Ziolo, S. E. Moya, *Nanotechnology* **2010**, *21*, 055605.
- [190] J. Liu, N. Feng, S. Chang, H. Kang, *Appl. Surf. Sci.* **2012**, *258*, 6127-6135.
- [191] M. Jonsson, D. Nyström, O. Nordin, E. Malmström, *Eur. Polym. J.* **2009**, *45*, 2374-2382.
- [192] M. Ilčíková, M. Mrlík, T. Sedláček, D. Chorvát, I. Krupa, M. Šlouf, K. Koynov, J. Mosnáček, *Polymer* **2014**, *55*, 211-218.
- [193] R. D. Lundberg, H. S. Makowski, G. H. Singhal, *Flexible polymeric compositions comprising a normally plastic polymer sulfonated to about 0.2 to about 10 mole % sulfonate*, Exxon Research and Engineering Company, US 3870841 A, **1975**.
- [194] M. Boehme, *Synthesis and characterization of proton exchange membranes by radiation-induced grafting on basis of sulfonic, phosphoric and phosphonic acid*, Dissertation, Technische Universität Clausthal, **2005**.

- [195] Y. V. Bondar, H. J. Kim, Y. J. Lim, *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *104*, 3256-3260.
- [196] I. E. Dunlop, W. H. Briscoe, S. Titmuss, R. M. J. Jacobs, V. L. Osborne, S. Edmondson, W. T. S. Huck, J. Klein, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 3947-3956.
- [197] V. L. Osborne, D. M. Jones, W. T. S. Huck, *Chem. Commun.* **2002**, 1838-1839.
- [198] J. I. Ramos, S. E. Moya, *Macromol. Chem. Phys.* **2012**, *213*, 549-556.
- [199] B. T. Cheesman, A. J. G. Neilson, J. D. Willott, G. B. Webber, S. Edmondson, E. J. Wanless, *Langmuir* **2013**, *29*, 6131-6140.
- [200] P. D. Topham, A. Glidle, D. T. W. Toolan, M. P. Weir, M. W. A. Skoda, R. Barker, J. R. Howse, *Langmuir* **2013**, *29*, 6068-6076.
- [201] L. A. Fielding, S. Edmondson, S. P. Armes, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 11773-11780.
- [202] H. Dong, J. Huang, R. R. Koepsel, P. Ye, A. J. Russell, K. Matyjaszewski, *Biomacromolecules* **2011**, *12*, 1305-1311.
- [203] A. Kirillova, G. Stoychev, L. Ionov, A. Synytska, *Langmuir* **2014**, *30*, 12765-12774.
- [204] V. Sashuk, R. Holyst, T. Wojciechowski, M. Fialkowski, *J. Colloid Interface Sci.* **2012**, *375*, 180-186.
- [205] K. D. Dobson, A. D. Roddick-Lanzilotta, A. J. McQuillan, *Vib. Spectrosc.* **2000**, *24*, 287-295.
- [206] L. L. Rouhana, M. D. Moussallem, J. B. Schlenoff, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 16080-16091.
- [207] M. Rooth, A. M. Shaw, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 15363-15369.
- [208] L. Netzer, J. Sagiv, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 674-676.
- [209] N. Balachander, C. N. Sukenik, *Langmuir* **1990**, *6*, 1621-1627.
- [210] L. A. Wenzler, G. L. Moyes, G. N. Raikar, R. L. Hansen, J. M. Harris, T. P. Beebe, L. L. Wood, S. S. Saavedra, *Langmuir* **1997**, *13*, 3761-3768.
- [211] M. H. Lim, C. F. Blanford, A. Stein, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 467-470.
- [212] Y.-F. Feng, X.-Y. Yang, Y. Di, Y.-C. Du, Y.-L. Zhang, F.-S. Xiao, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 14142-14147.
- [213] I. Díaz, C. Márquez-Alvarez, F. Mohino, J. n. Pérez-Pariente, E. Sastre, *J. Catal.* **2000**, *193*, 283-294.
- [214] B. Zhao, W. J. Brittain, *Prog. Polym. Sci.* **2000**, *25*, 677-710.
- [215] M. Husseman, E. E. Malmström, M. McNamara, M. Mate, D. Mecerreyes, D. G. Benoit, J. L. Hedrick, P. Mansky, E. Huang, T. P. Russell, C. J. Hawker, *Macromolecules* **1999**, *32*, 1424-1431.
- [216] J. Pyun, T. Kowalewski, K. Matyjaszewski, *Macromol. Rapid Commun.* **2003**, *24*, 1043-1059.
- [217] O. Prucker, J. Rühle, *Macromolecules* **1998**, *31*, 592-601.
- [218] O. Prucker, J. Rühle, *Macromolecules* **1998**, *31*, 602-613.

- [219] M. Szwarc, *Nature* **1956**, *178*, 1168-1169.
- [220] H. Höcker, *Macromol. Symp.* **1996**, *101*, 1-9.
- [221] O. W. Webster, *Science* **1991**, *251*, 887-893.
- [222] S. K. Varshney, C. Jacobs, J. P. Hautekeer, P. Bayard, R. Jerome, R. Fayt, P. Teyssie, *Macromolecules* **1991**, *24*, 4997-5000.
- [223] K. Matyjaszewski, *Cationic Polymerizations: Mechanisms, Synthesis and Application*, Marcel Dekker Inc, New York, **1996**.
- [224] K. J. Ivin, J. C. Mol, *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization*, Academic Press, London, **1996**.
- [225] R. Advincula, Q. Zhou, M. Park, S. Wang, J. Mays, G. Sakellariou, S. Pispas, N. Hadjichristidis, *Langmuir* **2002**, *18*, 8672-8684.
- [226] B. Zhao, W. J. Brittain, *Macromolecules* **2000**, *33*, 342-348.
- [227] M. Husemann, D. Mecerreyes, C. J. Hawker, J. L. Hedrick, R. Shah, N. L. Abbott, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 647-649.
- [228] N. Y. Kim, N. L. Jeon, I. S. Choi, S. Takami, Y. Harada, K. R. Finnie, G. S. Girolami, R. G. Nuzzo, G. M. Whitesides, P. E. Laibinis, *Macromolecules* **2000**, *33*, 2793-2795.
- [229] G. Moad, E. Rizzardo, D. H. Solomon, *Macromolecules* **1982**, *15*, 909-914.
- [230] M. K. Georges, R. P. N. Veregin, P. M. Kazmaier, G. K. Hamer, *Macromolecules* **1993**, *26*, 2987-2988.
- [231] J.-S. Wang, K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5614-5615.
- [232] J.-S. Wang, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1995**, *28*, 7901-7910.
- [233] M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, T. Higashimura, *Macromolecules* **1995**, *28*, 1721-1723.
- [234] T. Ando, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules* **1997**, *30*, 4507-4510.
- [235] C. J. Hawker, A. W. Bosman, E. Harth, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3661-3688.
- [236] J. Chiefari, Y. K. Chong, F. Ercole, J. Krstina, J. Jeffery, T. P. T. Le, R. T. A. Mayadunne, G. F. Meijs, C. L. Moad, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Macromolecules* **1998**, *31*, 5559-5562.
- [237] Y. K. Chong, T. P. T. Le, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Macromolecules* **1999**, *32*, 2071-2074.
- [238] M. Baum, W. J. Brittain, *Macromolecules* **2002**, *35*, 610-615.
- [239] K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2012**, *45*, 4015-4039.
- [240] T. Sarbu, K.-Y. Lin, J. Spanswick, R. R. Gil, D. J. Siegwart, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2004**, *37*, 9694-9700.
- [241] F. di Lena, K. Matyjaszewski, *Prog. Polym. Sci.* **2010**, *35*, 959-1021.

- [242] K. Matyjaszewski, J. Xia, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2921-2990.
- [243] D. A. Shipp, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2000**, *33*, 1553-1559.
- [244] K. Matyjaszewski, A. K. Nanda, W. Tang, *Macromolecules* **2005**, *38*, 2015-2018.
- [245] J.-L. Wang, T. Grimaud, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1997**, *30*, 6507-6512.
- [246] N. V. Tsarevsky, K. Matyjaszewski, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2270-2299.
- [247] K. Matyjaszewski, H. Dong, W. Jakubowski, J. Pietrasik, A. Kusumo, *Langmuir* **2007**, *23*, 4528-4531.
- [248] H. Chen, L. Yang, Y. Liang, Z. Hao, Z. Lu, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2009**, *47*, 3202-3207.
- [249] T. Pintauer, K. Matyjaszewski, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1087-1097.
- [250] Y. Yamamura, K. Matyjaszewski, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2008**, *46*, 2015-2024.
- [251] W. Jakubowski, K. Min, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2006**, *39*, 39-45.
- [252] W. Jakubowski, K. Matyjaszewski, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4482-4486.
- [253] K. Min, H. Gao, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2007**, *40*, 1789-1791.
- [254] Y. Gnanou, G. Hizal, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2004**, *42*, 351-359.
- [255] K. Matyjaszewski, W. Jakubowski, K. Min, W. Tang, J. Huang, W. A. Braunecker, N. V. Tsarevsky, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2006**, *103*, 15309-15314.
- [256] H. Dong, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2008**, *41*, 6868-6870.
- [257] M. Ejaz, S. Yamamoto, K. Ohno, Y. Tsujii, T. Fukuda, *Macromolecules* **1998**, *31*, 5934-5936.
- [258] M. Ejaz, Y. Tsujii, T. Fukuda, *Polymer* **2001**, *42*, 6811-6815.
- [259] M. R. Leduc, W. Hayes, J. M. J. Fréchet, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1998**, *36*, 1-10.
- [260] J.-B. Kim, W. Huang, M. L. Bruening, G. L. Baker, *Macromolecules* **2002**, *35*, 5410-5416.
- [261] S. Balamurugan, S. Mendez, S. S. Balamurugan, M. J. O'Brien, G. P. López, *Langmuir* **2003**, *19*, 2545-2549.
- [262] M. Manuszak Guerrini, B. Charleux, J.-P. Vairon, *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, *21*, 669-674.
- [263] D. Bontempo, N. Tirelli, G. Masci, V. Crescenzi, J. A. Hubbell, *Macromol. Rapid Commun.* **2002**, *23*, 417-422.
- [264] K. L. Beers, S. G. Gaynor, K. Matyjaszewski, S. S. Sheiko, M. Möller, *Macromolecules* **1998**, *31*, 9413-9415.
- [265] A. Carlmark, E. Malmström, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 900-901.
- [266] T. von Werne, T. E. Patten, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7409-7410.
- [267] S. Nuß, H. Böttcher, H. Wurm, M. L. Hallensleben, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4016-4018.

- [268] C. R. Vestal, Z. J. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14312-14313.
- [269] B. Gu, A. Sen, *Macromolecules* **2002**, *35*, 8913-8916.
- [270] Y. Tran, P. Auroy, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3644-3654.
- [271] Y. Jiao, J. Parra, P. Akcora, *Macromolecules* **2014**, *47*, 2030-2036.
- [272] C. Casagrande, P. Fabre, E. Raphaël, M. Veyssié, *Europhys. Lett.* **1989**, *9*, 251.
- [273] P. G. de Gennes, *Rev. Mod. Phys.* **1992**, *64*, 645-648.
- [274] G. Wissowa, *Religion und Kultus der Römer*, C. H. Beck, München, **1902**.
- [275] F. Wurm, A. F. M. Kilbinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8412-8421.
- [276] H. J. Hektor, K. Scholtmeijer, *Curr. Opin. Biotechnol.* **2005**, *16*, 434-439.
- [277] A. Walther, A. H. E. Mueller, *Soft Matter* **2008**, *4*, 663-668.
- [278] A. Perro, S. Reculosa, S. Ravaine, E. Bourgeat-Lami, E. Duguet, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 3745-3760.
- [279] V. N. Paunov, O. J. Cayre, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 788-791.
- [280] J. R. Howse, R. A. L. Jones, A. J. Ryan, T. Gough, R. Vafabakhsh, R. Golestanian, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *99*, 048102.
- [281] L. Hong, S. Jiang, S. Granick, *Langmuir* **2006**, *22*, 9495-9499.
- [282] A. Perro, F. Meunier, V. Schmitt, S. Ravaine, *Colloids Surf., A* **2009**, *332*, 57-62.
- [283] A. Synytska, C. Bellmann, S. Ripperger, C. Schnitzler, C. Cherif, B. Lehmann, *Functionalizing of porous textiles by treating textile substrates with optionally surface-modified particles*, Leibniz-Institut fuer Polymerforschung Dresden e.V., Germany; Technische Universitaet Dresden; Technische Universitaet Kaiserslautern . DE 102010028662 A1, **2011**.
- [284] A. Synytska, R. Khanum, L. Ionov, C. Cherif, C. Bellmann, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2011**, *3*, 1216-1220.
- [285] A. Zenerino, C. Peyratout, A. Aimable, *J. Colloid Interface Sci.* **2015**, *450*, 174-181.
- [286] S. Berger, A. Synytska, L. Ionov, K.-J. Eichhorn, M. Stamm, *Macromolecules* **2008**, *41*, 9669-9676.
- [287] A. Kirillova, C. Schliebe, G. Stoychev, A. Jakob, H. Lang, A. Synytska, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 21218-21225.
- [288] W. Li, X. Cai, S. Ma, X. Zhan, F. Lan, Y. Wu, Z. Gu, *RSC Advances* **2016**, *6*, 40450-40458.
- [289] D. Mendez-Gonzalez, P. Alonso-Cristobal, E. Lopez-Cabarcos, J. Rubio-Retama, *Eur. Polym. J.* **2016**, *75*, 363-370.
- [290] J. Ji, M. Fuji, H. Watanabe, T. Shirai, *Colloids Surf., A* **2012**, *393*, 6-10.
- [291] N. Zahn, G. Kickelbick, *Colloids Surf., A* **2014**, *461*, 142-150.

- [292] D. M. Andala, S. H. R. Shin, H.-Y. Lee, K. J. M. Bishop, *ACS Nano* **2012**, *6*, 1044-1050.
- [293] A. Bachinger, G. Kickelbick, *Monatsh. Chem.* **2010**, *141*, 685-690.
- [294] D. Suzuki, S. Tsuji, H. Kawaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8088-8089.
- [295] B. Liu, W. Wei, X. Qu, Z. Yang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3973-3975.
- [296] N. Zahn, *Isotrope und anisotrope Oberflächenfunktionalisierungen von Titandioxidnanopartikeln mit Organophosphonsäuren*, Dissertation, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, **2015**.
- [297] L. Hong, A. Cacciuto, E. Luijten, S. Granick, *Nano Lett.* **2006**, *6*, 2510-2514.
- [298] S. Granick, S. Jiang, Q. Chen, *Physics Today* **2009**, *62*, 68.
- [299] N. Glaser, D. J. Adams, A. Böker, G. Krausch, *Langmuir* **2006**, *22*, 5227-5229.
- [300] B. P. Binks, P. D. I. Fletcher, *Langmuir* **2001**, *17*, 4708-4710.
- [301] A. Walther, M. Hoffmann, A. H. E. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 711-714.
- [302] T. Nisisako, T. Torii, T. Takahashi, Y. Takizawa, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1152-1156.
- [303] A. Ghosh, N. K. Sheridan, P. Fischer, *eprint arXiv:0708.1126* **2007**.
- [304] K. B. Blodgett, *Langmuir*, *Physical Review* **1937**, *51*, 964-982.
- [305] K. B. Blodgett, *J. Am. Chem. Soc.* **1934**, *56*, 495-495.
- [306] G. Cao, H. G. Hong, T. E. Mallouk, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 420-427.
- [307] G. Decher, *Science* **1997**, *277*, 1232-1237.
- [308] R. K. Iler, *J. Colloid Interface Sci.* **1966**, *21*, 569-594.
- [309] D. Lee, M. F. Rubner, R. E. Cohen, *Nano Lett.* **2006**, *6*, 2305-2312.
- [310] D. G. Peiffre, T. J. Corley, G. M. Halpern, B. A. Brinker, *Polymer* **1981**, *22*, 450-460.
- [311] E. Donath, G. B. Sukhorukov, F. Caruso, S. A. Davis, H. Möhwald, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2201-2205.
- [312] F. Caruso, R. A. Caruso, H. Möhwald, *Science* **1998**, *282*, 1111-1114.
- [313] P. Ott, K. Trenkenschuh, J. Gensel, A. Fery, A. Laschewsky, *Langmuir* **2010**, *26*, 18182-18188.
- [314] N. G. Hoogeveen, M. A. Cohen Stuart, G. J. Fleer, M. R. Böhmer, *Langmuir* **1996**, *12*, 3675-3681.
- [315] J. J. Richardson, M. Björnmalm, F. Caruso, *Science* **2015**, *348*.
- [316] X. Zhang, H. Chen, H. Zhang, *Chem. Commun.* **2007**, 1395-1405.
- [317] X. Li, L. Wang, Y. Pei, J. Jiang, *Thin Solid Films* **2014**, *571*, 127-133.
- [318] G. L. Gaines Jr, *Thin Solid Films* **1983**, *99*, 243-248.
- [319] L. Escobar-Ferrand, D. Li, D. Lee, C. J. Durning, *Langmuir* **2014**, *30*, 5545-5556.
- [320] I. Shakir, Z. Ali, D. J. Kang, *J. Alloys Compd.* **2014**, *617*, 707-712.
- [321] A. Lesniewski, M. Paszewski, M. Opallo, *Electrochem. Commun.* **2010**, *12*, 435-437.

- [322] E. Hao, B. Yang, J. Zhang, X. Zhang, J. Sun, J. Shen, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 1327-1328.
- [323] A. Kumar, A. B. Mandale, M. Sastry, *Langmuir* **2000**, *16*, 6921-6926.
- [324] F. Caruso, H. Möhwald, *Langmuir* **1999**, *15*, 8276-8281.
- [325] F. Caruso, H. Lichtenfeld, M. Giersig, H. Möhwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8523-8524.
- [326] F. Caruso, M. Spasova, A. Susha, M. Giersig, R. A. Caruso, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 109-116.
- [327] F. Ito, Y. Uchida, Y. Murakami, *Colloids Surf., A* **2010**, *361*, 109-117.
- [328] T.-Y. Chen, P. Somasundaran, *J. Am. Ceram. Soc.* **1998**, *81*, 140-144.
- [329] M. Retsch, A. Walther, K. Loos, A. H. E. Müller, *Langmuir* **2008**, *24*, 9421-9429.
- [330] S. Berger, A. Synytska, L. Ionov, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 2338-2344.
- [331] W. Choi, A. Termin, M. R. Hoffmann, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 13669-13679.
- [332] S. Pabisch, B. Feichtenschlager, G. Kickelbick, H. Peterlik, *Chem. Phys. Lett.* **2012**, *521*, 91-97.
- [333] G. H. Bogush, M. A. Tracy, C. F. Zukoski Iv, *J. Non-Cryst. Solids* **1988**, *104*, 95-106.
- [334] H. Schmidt, K. P. Schmitt, K. Schmitt, F. Tabellion, *Verfahren zur Herstellung von Nanopartikeln mit massgeschneiderter Oberflächenchemie und entsprechenden Kolloiden*, Leibniz-Institut für neue Materialien, EP 1797006 A2, **2007**.
- [335] J. Adam, R. Drumm, G. Klein, M. Veith, *J. Am. Ceram. Soc.* **2008**, *91*, 2836-2843.
- [336] T. Finke, D. Lingenfeller, K. Bindler, U. Eisele, H. Bockhorn, G. Brunklaus, *J. Am. Ceram. Soc.* **2009**, *92*, 1823-1830.
- [337] W. Gao, L. Dickinson, C. Grozinger, F. G. Morin, L. Reven, *Langmuir* **1997**, *13*, 115-118.
- [338] G. M. Kosolapoff, *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, *66*, 1511-1512.
- [339] M.-Y. Tsai, J.-C. Lin, *J. Biomed. Mater. Res.* **2001**, *55*, 554-565.
- [340] E. M. Kavelius, *Synthese von oberflächenfunktionalisierten Titandioxid Janus Nanopartikeln durch Pfropfpolymerisation*, Diplomarbeit, Universität des Saarlandes, **2011**.
- [341] I. Lukes, M. Borbaruah, L. D. Quin, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1737-1741.
- [342] R. Hofer, M. Textor, N. D. Spencer, *Langmuir* **2001**, *17*, 4014-4020.
- [343] P. H. Mutin, V. Lafond, A. F. Popa, M. Granier, L. Markey, A. Dereux, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 5670-5675.
- [344] P. Finkle, H. D. Draper, J. H. Hildebrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1923**, *45*, 2780-2788.
- [345] B. P. Binks, S. O. Lumsdon, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 3007-3016.
- [346] A. Synytska, M. S. A. Kirillova, L. Isa, *ChemPlusChem* **2014**, *79*, 656-661.
- [347] R. De Palma, S. Peeters, M. J. Van Bael, H. Van den Rul, K. Bonroy, W. Laureyn, J. Mullens, G. Borghs, G. Maes, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 1821-1831.

- [348] B. L. Frankamp, N. O. Fischer, R. Hong, S. Srivastava, V. M. Rotello, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 956-959.
- [349] C. A. Traina, J. Schwartz, *Langmuir* **2007**, *23*, 9158-9161.
- [350] D. Q. Vo, E.-J. Kim, S. Kim, *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, *337*, 75-80.
- [351] N. Aissaoui, L. Bergaoui, J. Landoulsi, J.-F. Lambert, S. Boujday, *Langmuir* **2012**, *28*, 656-665.
- [352] R. L. Jones, N. C. Pearsall, J. D. Batteas, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 4507-4514.
- [353] M. Kosmulski, *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, *337*, 439-448.
- [354] L. D. Freedman, G. O. Doak, *Chem. Rev.* **1957**, *57*, 479-523.
- [355] M. V. Mathieu, M. Primet, P. Pichat, *J. Phys. Chem.* **1971**, *75*, 1221-1226.
- [356] M. Herrmann, H. P. Boehm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1969**, *368*, 73-86.
- [357] D. Y. Goswami, D. M. Trivedi, S. S. Block, *J. Sol. Energy Eng.* **1997**, *119*, 92-96.
- [358] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, D. W. Bahnemann, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 69-96.
- [359] A. Fujishima, T. N. Rao, D. A. Tryk, *J. Photochem. Photobiol. C* **2000**, *1*, 1-21.
- [360] H. Y. Lee, Y. H. Park, K. H. Ko, *Langmuir* **2000**, *16*, 7289-7293.
- [361] M. Cichomski, K. Kośła, J. Grobelny, W. Kozłowski, W. Szmaja, *Appl. Surf. Sci.* **2013**, *273*, 570-577.
- [362] R. Chitrakar, S. Tezuka, A. Sonoda, K. Sakane, K. Ooi, T. Hirotsu, *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *298*, 602-608.
- [363] A. Genz, A. Kornmüller, M. Jekel, *Water Res.* **2004**, *38*, 3523-3530.
- [364] J. S. Geelhoed, T. Hiemstra, W. H. Van Riemsdijk, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1997**, *61*, 2389-2396.
- [365] S. Hamoudi, S. Kaliaguine, *Microporous Mesoporous Mater.* **2003**, *59*, 195-204.
- [366] R. B. Viana, A. B. F. da Silva, A. S. Pimentel, *Adv. Phys. Chem.* **2012**, *2012*, 14.
- [367] W. A. Schafer, P. W. Carr, E. F. Funkenbusch, K. A. Parson, *J. Chromatogr. A* **1991**, *587*, 137-147.
- [368] K. Ohno, T. Morinaga, K. Koh, Y. Tsujii, T. Fukuda, *Macromolecules* **2005**, *38*, 2137-2142.
- [369] T. von Werne, T. E. Patten, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7497-7505.
- [370] P. Atkins, J. de Paula, *Physical Chemistry* Oxford University Press, **2006**.
- [371] R. J. Hunter, *Zeta potential in colloid science: principles and application*, Academic Press, London, New York, **1981**.
- [372] L. Hong, A. Cacciuto, E. Luijten, S. Granick, *Langmuir* **2008**, *24*, 621-625.
- [373] H. Takei, N. Shimizu, *Langmuir* **1997**, *13*, 1865-1868.
- [374] S. Jiang, S. Granick, *Langmuir* **2008**, *24*, 2438-2445.

- [375] R. H. Cole, *J. Chem. Phys.* **1941**, *9*, 251-257.
- [376] T. Engel, G. Kickelbick, *Polym. Int.* **2014**, *63*, 915-923.
- [377] S. Minko *Grafting on Solid Surfaces: "Grafting to" and "Grafting from" Methods*, in *Polymer Surfaces and Interfaces: Characterization, Modification and Applications*, (Ed. M. Stamm), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2008**, pp. 215-234.
- [378] S. Yoshikawa, N. Tsubokawa, *Polym. J.* **1996**, *28*, 317-322.
- [379] T. E. Patten, K. Matyjaszewski, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 901-915.
- [380] Y. Xie, R. Sougrat, S. P. Nunes, *J. Appl. Polym. Sci.* **2015**, *132*, 41368.
- [381] X. S. Wang, Armes, S. P., *Polym. Prepr.* **2000**, *41*, 413-414.
- [382] K. Matyjaszewski, M. Wei, J. Xia, S. G. Gaynor, *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, *199*, 2289-2292.
- [383] D. A. Shipp, J.-L. Wang, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1998**, *31*, 8005-8008.
- [384] K. Matyjaszewski, D. A. Shipp, G. P. McMurtry, S. G. Gaynor, T. Pakula, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2000**, *38*, 2023-2031.
- [385] Y. Qian, Q. Zhang, X. Qiu, S. Zhu, *Green Chem.* **2014**, *16*, 4963-4968.
- [386] W. Tang, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2006**, *39*, 4953-4959.
- [387] N. V. Tsarevsky, T. Pintauer, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2004**, *37*, 9768-9778.
- [388] H.-G. Elias, *Makromoleküle - Band 1 Grundlagen*, Hülthig & Wepf Verlag Basel, Heidelberg, New York, **1990**.
- [389] J. Stachetzki, *Untersuchungen zu mechanischen Eigenschaften und Quellung von mit Schwefelverbindungen vernetzten Stärkemaleaten* Dissertation, Universität Stuttgart, **2003**.
- [390] A. Pikabea, J. Ramos, J. Forcada, *Part. Part. Syst. Char.* **2014**, *31*, 101-109.
- [391] M. Geoghegan, L. Ruiz-Perez, C. C. Dang, A. J. Parnell, S. J. Martin, J. R. Howse, R. A. L. Jones, R. Golestanian, P. D. Topham, C. J. Crook, A. J. Ryan, D. S. Sivia, J. R. P. Webster, A. Menelle, *Soft Matter* **2006**, *2*, 1076-1080.
- [392] F. E. Friedli *Rate of Quaternization as a Function of the Alkylating Agent*, *Proc. World Conf. Oleochem*, (Ed. T. H. Applewhite), **1990**, pp. 296-297.
- [393] F. E. Friedli, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1990**, *67*, 469-471.
- [394] P. Tundo, M. Selva, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 706-716.
- [395] S. Memoli, M. Selva, P. Tundo, *Chemosphere* **2001**, *43*, 115-121.
- [396] B. T. Koziara, N. Akkilig, K. Nijmeijer, N. E. Benes, *J. Mater. Sci.* **2015**, *51*, 1074-1082.
- [397] Z. Wang, H. Liu, H. Cui, M. Zhang, Z. Zhang, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2015**, *54*, 7219-7225.
- [398] S. Doodoo, B. N. Balzer, T. Hugel, A. Laschewsky, R. v. Klitzing, *Soft Mater.* **2013**, *11*, 157-164.
- [399] H.-H. Chu, X.-C. Hsu, *J. Appl. Polym. Sci.* **1994**, *51*, 1653-1658.

- [400] J. M. Cornejo-Bravo, R. A. Siegel, *Biomaterials* **1996**, *17*, 1187-1193.
- [401] D. Neugebauer, K. Bury, M. Wlazlo, *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, *124*, 2209-2215.
- [402] V. Coessens, K. Matyjaszewski, *J. Macromol. Sci. A* **1999**, *36*, 667-679.
- [403] F. Guo-Dong, Y. Fang, L. Zhigang, L. Xinsong, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 859-867.
- [404] C. Ren, X. Jiang, G. Lu, X. Jiang, X. Huang, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2014**, *52*, 1478-1486.
- [405] C. Kaewsaneha, A. Bitar, P. Tangboriboonrat, D. Polpanich, A. Elaissari, *J. Colloid Interface Sci.* **2014**, *424*, 98-103.
- [406] K.-H. Roh, D. C. Martin, J. Lahann, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6796-6797.
- [407] K. J. Seu, A. P. Pandey, F. Haque, E. A. Proctor, A. E. Ribbe, J. S. Hovis, *Biophys. J.* **2007**, *92*, 2445-2450.
- [408] H. Jiang, R. I. Gomez-Abal, P. Rinke, M. Scheffler, *Phys. Rev. B* **2010**, *81*, 085119.
- [409] F. Ungaro, G. De Rosa, A. Miro, F. Quaglia, *J. Pharm. Biomed. Anal.* **2003**, *31*, 143-149.
- [410] M. F. Bedard, S. Sadasivan, G. B. Sukhorukov, A. Skirtach, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 2226-2233.
- [411] R. Seemann, S. Herminghaus, C. Neto, S. Schlagowski, D. Podzimek, R. Konrad, H. Mantz, K. Jacobs, *J. Phys.: Condens. Matter* **2005**, *17*, S267.
- [412] S. Frank, R. G. Winkler, *Europhys. Lett.* **2008**, *83*, 38004.
- [413] X. Xin, Y. Wang, W. Liu, *Eur. Polym. J.* **2005**, *41*, 1539-1545.