

Hybrid-Materialien von Aramid mit Kohlenstoffnanoröhren sowie mit SiO₂-Nanopartikeln

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

Thomas Prangenberg

aus

Altenkirchen

Bonn, März 2014

Angefertigt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn.

1. Gutachter: Prof. Dr. Werner Mader

2. Gutachter: Prof. Dr. Johannes Beck

Tag der Promotion: 10.10.2014

Erscheinungsjahr: 2014

Meinen Eltern

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	1
Einleitung und Motivation	4
Allgemeiner Teil	6
1 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM).....	6
1.1 Aufbau des Transmissionselektronenmikroskops	6
1.2 Elektronenquelle.....	7
1.3 Kondensorsystem	9
1.4 Elektromagnetische Linsen	9
1.5 Auflösungsvermögen.....	11
1.6 Wechselwirkungsquerschnitt und mittlere freie Weglänge.....	12
1.7 Kontrast	13
1.8 Probenhalter.....	14
1.9 Betriebsmodi des TEM.....	14
2 Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) und Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)	16
2.1 Elektronenenergieverlustspektren	16
2.2 Aufbau des Elektronen-Spektrometers.....	19
2.3 Aufnahme von Elementverteilungskarten	21
2.4 Energiedispersive Röntgenspektren	24
3 Hybrid-Materialien	25
4 Diskussion der Ausgangsverbindungen	29
4.1 Sol-Gel-Prozess	29
4.2 Silicium-Alkoxide	30
4.2.1 Monomer-Cluster Wachstum	36
4.2.2 Cluster-Cluster Wachstum	40
4.3 Stöber-Partikel.....	41

Inhaltsverzeichnis

4.4	Carbon Nanotubes	47
4.5	Aramide	53
4.6	Polymeranalytik.....	59
5	Silica-Hybrid-Materialien	62
6	CNT-Hybrid-Materialien.....	66
	Spezieller Teil	70
7	Chemikalien und Materialien	70
8	Arbeitsgeräte, Allgemeine Arbeitsweise und EFTEM-Aufnahmen.....	71
9	Polymersynthese.....	76
9.1	Synthese Poly(<i>p</i> -phenylenterephthalamid).....	76
9.2	Synthese Poly(<i>m</i> -phenylenisophthalamid).....	77
10	Synthese Silica-Partikel.....	81
10.1	Synthese der Silica-Primärpartikel	82
10.2	Stufenweises weiteres Wachstum der Primärpartikel	84
10.3	Funktionalisierung der Primärpartikel.....	86
10.4	SiO ₂ -Core-Shell-Partikel	87
10.4.1	Core-Shell-Partikel mit Tetrabutyltitanat.....	89
10.4.2	Core-Shell-Partikel mit <i>p</i> -Aminophenyltrimethoxysilan	94
10.4.3	Core-Shell-Partikel mit Aminopropyltriethoxysilan	110
10.4.4	Funktionalisierung mit Tetrachlorsilan	124
11	Funktionalisierung Carbon Nanotubes	128
11.1	Ausgangsmaterial	128
11.2	Funktionalisierung der CNTs mit der Billups-Reaktion	131
11.3	Funktionalisierung der CNTs durch Oxidation	136
11.4	Funktionalisierung der CNTs mit Tetrachlorsilan.....	140
12	Silica-Poly(<i>m</i> -phenylenisophthalamid)-Hybrid-Materialien.....	143
12.1	Hybrid-Materialien nach der <i>grafting from</i> Strategie.....	143

12.2	Silica-Hybrid-Materialien nach der <i>grafting onto</i> Strategie.....	159
12.2.1	Hybrid-Materialien nach Weg A1a - <i>in situ</i> Synthese des SiO ₂ -Netzwerkes	161
12.2.2	Hybrid-Materialien nach Weg A1b - Reaktion mit SiO ₂ -Partikeln	168
12.2.3	Hybrid-Materialien nach Weg A2 - Reaktion mit Silica-Core-Shell-Partikeln ..	176
12.2.4	Hybrid-Materialien nach Weg B	185
12.3	MWNT-Poly(<i>m</i> -phenylenisophthalamid)-Hybrid-Materialien	194
12.3.1	Hybrid-Materialien nach Weg A	194
12.3.2	Hybrid-Materialien nach Weg B	202
	Zusammenfassung	210
	Ausblick	214
	Abkürzungsverzeichnis	215
	Literaturverzeichnis	216
	Anhang	1
A	SiO ₂ -Primärpartikel und Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV-S)	1
B	SiO ₂ -Partikel Aktivierung und Oberflächenfunktionalisierung	5
C	Synthese SiO ₂ @TiO ₂ -Core-Shell-Partikel	7
D	Synthese SiO ₂ @SiO _{3/2} -C ₆ H ₄ -NH ₂ -Core-Shell-Partikel	9
E	Synthese SiO ₂ @SiO _{3/2} -(CH ₂) ₃ -NH ₂ -Core-Shell-Partikel.....	21
F	MWNTs.....	44
G	Hybrid-Synthesen.....	46

Einleitung und Motivation

Seit Mitte der 90er Jahre rücken Hybrid-Materialien in der Materialchemie verstärkt in den Fokus der Forschung und gehören zu einem der am stärksten expandierenden Forschungsfelder ^[1]. Hybrid-Materialien bestehen aus einer Kombination von bekannten anorganischen Festkörpern und Molekülverbindungen mit organischen Polymeren oder auch biologischen Verbindungen. Die enormen Fortschritte im Bereich der Nanopartikel führen zu einer Vielzahl weiterer Bausteine, welche aufgrund ihrer Größenordnung eine weitaus bessere Basis für eine Kombination mit z.B. Polymeren bieten, da auf diese Weise die Synthese „homogener“ Hybrid-Materialien möglich ist. Durch die entsprechende Auswahl von Ausgangsmaterialien mit gleichartigen oder unterschiedlichen Eigenschaften können Hybrid-Materialien hergestellt werden, welche diese Eigenschaften in kombinierter Art und Weise aufweisen oder in Form von multifunktionellen Eigenschaften enthalten, was zu einer enormen Vielfalt an Kombinationsmöglichkeiten führt. So kann eine anorganische Komponente mit z.B. optischen, magnetischen oder elektronischen Eigenschaften in Form von Clustern oder Partikeln mit einer organischen Komponente wie z.B. einem Polymer mit maßgeschneiderten Eigenschaften hinsichtlich Materialhärte, Flexibilität oder Beständigkeit kombiniert werden. Je nach Art der Verknüpfung der Bausteine, d.h. über kovalente, ionische, koordinative Bindungen und Van-der-Waals-Wechselwirkungen, kann ein breites Einstellen der Eigenschaften des Hybrid-Materials erfolgen ^[1]. So kann z.B. eine Verbesserung von mechanischen Eigenschaften am besten durch eine kovalente Verknüpfung erreicht werden, da ein möglichst wirkungsvoller Transfer der jeweiligen Kräfte zwischen der organischen und der anorganischen Komponente erfolgen muss.

In der vorliegenden Arbeit liegt der Fokus auf der Realisierung von kovalenten Bindungen zwischen den jeweiligen Komponenten und den damit verbundenen unterschiedlichen Synthesewegen. Für eine Verknüpfung müssen die organischen und anorganischen Verbindungen in geeigneter Weise synthetisiert und funktionalisiert werden. Als organische Komponente werden thermisch und mechanisch stabile Polymere eingesetzt. Dabei handelt es sich um die aromatischen Polyamide Poly(*m*-phenylenisophthalamid) sowie Poly(*p*-phenylen-terephthalamid). Die aus den beiden Polymeren hergestellten Fasern besitzen eine hohe Zugfestigkeit, hohe Zersetzungstemperaturen, sind schwer entflammbar, schmelzen nicht und sind chemisch äußerst beständig ^[2,3]. Für die Synthese von kovalenten Hybrid-Materialien müssen die Polymere entsprechend synthetisiert und mit geeigneten Gruppen funktionalisiert werden. Als anorganische Komponenten werden SiO₂-Nanopartikel und Multi-Walled

Carbon Nanotubes (MWNTs) eingesetzt. Die Synthese von monodispersen SiO₂-Partikeln ist bereits seit langem bekannt ^[4], und folglich ist das System optimal hinsichtlich einer Größensteuerung der Partikel sowie der Funktionalisierung der Partikeloberflächen geeignet. Zudem sind die Partikel temperatur- und säurebeständig und werden bereits als verstärkende Füllstoffe in Autoreifen sowie in großem Maße als Zuschlagsstoff zu Beton (Microsilica) ^[5] eingesetzt. Die Partikel bewirken eine Steigerung der Dichtigkeit, der Festigkeit und der Dauerhaftigkeit von Betonen, weshalb sie in Hochleistungsbetonen für mechanisch und chemisch stark beanspruchte Objekte wie z.B. Seebrücken oder Wolkenkratzer verwendet werden. Neuerdings wird auch der Einsatz von SiO₂-Nanopartikeln als Klebstoff zur Verbindung von Gelen untersucht ^[6]. Dabei werden die Polymerketten an der Oberfläche von den Partikeln adsorbiert und wirken somit als Verbinder zwischen zwei Materialien. Für die Synthese von Hybrid-Materialien werden in der vorliegenden Arbeit Synthesewege für entsprechend funktionalisierte SiO₂-Partikel erarbeitet und durchgeführt.

Multi-Walled Carbon Nanotubes zeichnen sich durch ihre geringe Dichte, chemische Inertheit, hohe Wärmeleitfähigkeit sowie ihre elektrischen und herausragenden mechanischen Eigenschaften wie Zugfestigkeit und Elastizität aus ^[7 - 9]. Mögliche Fasern aus Carbon Nanotubes werden aufgrund dieser mechanischen Eigenschaften als Alternative für Poly(*p*-phenylenterephthalamid)-Fasern angesehen ^[9]. Im Verbund mit anderen Materialien finden sie bereits Einsatz im Bereich von Teilen in der Automobilindustrie, Sportartikeln, Beschichtungen gegen elektrostatische Entladungen und in Wasserfiltern. Als Additiv in polymeren Werkstoffen und sogar Metallen werden sie vorwiegend zur Verbesserung der mechanischen, thermischen und/oder elektronischen Eigenschaften eingesetzt ^[10, 11]. Für die Synthese von kovalenten Hybrid-Materialien werden in der vorliegenden Arbeit geeignete Reaktionswege zur Funktionalisierung der Nanotubes genutzt.

Nach erfolgreicher Synthese und Funktionalisierung der jeweiligen Komponenten werden unterschiedliche Synthesestrategien für die Herstellung entsprechender kovalenter Hybrid-Materialien erarbeitet und durchgeführt. Dazu müssen geeignete Synthesebedingungen gefunden und die verschiedenen möglichen Reaktionswege miteinander verglichen werden. Zum Nachweis einer erfolgreichen kovalenten Verbindung zwischen den Komponenten müssen dazu auch geeignete Aufarbeitungsschritte zur Entfernung nicht kovalent miteinander verknüpfter Reaktanden erarbeitet werden.

Allgemeiner Teil

1 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Für die transmissionselektronenmikroskopischen Untersuchungen der hergestellten Materialien wird ein Transmissionselektronenmikroskop der Fa. Philips (heute FEI) verwendet: CM300 UT FEG mit Ultratwin-Linse, betrieben bei 297 kV Beschleunigungsspannung, mit NSS-EDX-System (Thermo, HP-Ge-Detektor) und Energiefilter (GATAN-GIF) für Elektronenenergieverlust-Spektroskopie (EELS) und energiegefilterte Abbildungen.

1.1 Aufbau des Transmissionselektronenmikroskops

In Abbildung 1.1 ist der schematische Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops gezeigt.

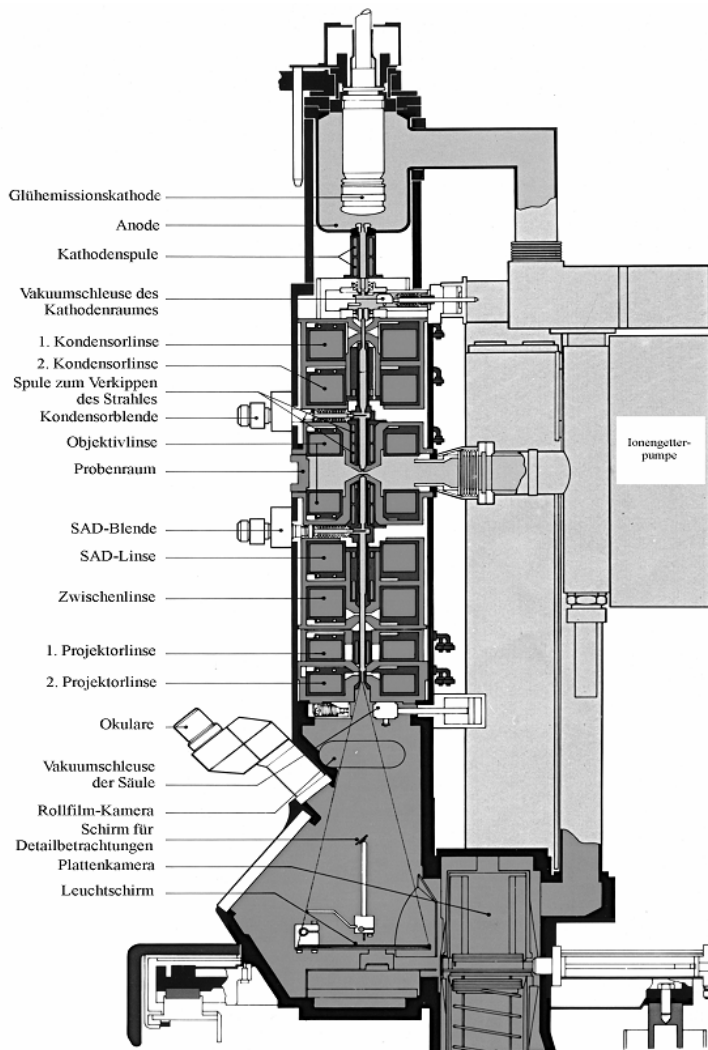


Abbildung 1.1: Schematischer Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops ^[12].

Das Mikroskop lässt sich grob in die drei Bereiche Strahlerzeugung, Vergrößerungseinheit und Abbildungssystem einteilen. Als Elektronenquelle werden in der Regel Glühemissionskathoden verwendet. Die Elektronen werden durch eine angelegte Beschleunigungsspannung von 300 kV von der Glühkathode zur ringförmigen Anode hin beschleunigt. Ein System von elektromagnetischen Linsen (Kondensoren) und Blenden bündelt und fokussiert den Elektronenstrahl auf die zu untersuchende, von der Seite in das Mikroskop einschiebbare Probe. Unmittelbar nach der Probe befindet sich die Objektivlinse, welche entscheidenden Einfluss auf die zu erreichende Auflösung besitzt. Theoretisch sollte eine Auflösung von bis zu 2 pm möglich sein. In der Praxis reduzieren allerdings Linsenfehler die Auflösung auf etwa 1,6 Å. Die Probe befindet sich in einem Probenhalter, der zusammen mit einem Kühlfinger in der Probenkammer untergebracht ist. Das abbildende System schließt sich an, wobei die Objektivlinse mit nachgeschalteter Aperturblende die erste Abbildung erzeugt.

Bei der Abbildung erzeugt das Feld der Objektivlinse das erste Beugungsbild in der hinteren Brennebene und in der ersten Bildebene ein Zwischenbild der transmittierten Elektronenwelle. Durch die Apertur kann der Primärstrahl und eine variable Anzahl gebeugter Reflexe für die Abbildung gewählt werden. In der Zwischenbildebene lassen sich mit verschiedenen Sektorblenden gezielt Probenbereiche für die Beugung auswählen (Feinbereichsbeugung). Das vergrößerte Abbild (bis zu 1.000.000-facher Vergrößerung) der Probe oder das Beugungsbild werden mit Hilfe eines Leuchtschirms mit Zinksulfidbeschichtung oder mit einer Plattenkamera bzw. einer CCD-Kamera betrachtet und aufgezeichnet. Die Mikroskopsäule und die Beobachtungskammer werden mit einer Öldrehschieberpumpe für das Vorvakuum und einer Öldiffusionspumpe mit nachgeschalteter Titan-Ionengetterpumpe für das Endvakuum evakuiert (10^{-8} mbar). Eine komplette Bleiverkleidung der Mikroskopsäule und Bleiglasfenster halten die entstehende Röntgenstrahlung zurück.

1.2 Elektronenquelle

Im oberen Teil der Säule wird der Elektronenstrahl erzeugt, wobei verschiedene Methoden zur Auswahl stehen. Zum einen die thermische Elektronenemission und zum anderen die Feldemission. Bei der thermischen Elektronenemission werden meist Glühkathoden aus Wolfram (W) oder Lanthanhexaborid (LaB_6) verwendet, die bei hohen Temperaturen freie Elektronen emittieren (W bei 2700 K und LaB_6 bei 1700 K) ^[13]. Wolframkathoden sind V-förmig angeordnet (*hairpin* Filamente) und LaB_6 Kristalle werden in $\langle 110 \rangle$ Orientierung

1.3 Kondensorsystem

Nach dem Durchtritt durch die axiale Bohrung der Anode wird der Elektronenstrahl mit Hilfe eines zweistufigen Kondensorsystems auf die Probe gelenkt. Das Kondensorsystem dient dazu, einen parallelen oder in Spezialfällen auch konvergenten Elektronenstrahl zur Beleuchtung des Probenbereichs zu erhalten. Die zweistufige Ausführung mit Blende ermöglicht es außerdem, die Größe des Strahls zu kontrollieren. Die zwischen den beiden Blenden befindliche Kondensorblende sorgt für die Ausblendung von Randstrahlen. Verschieden große Kondensorblenden ermöglichen das Bestrahlen kleinster Probenbereiche, wie es z.B. bei konvergenter Beugung oder bei punktuellen EDX-Untersuchungen erforderlich ist.

1.4 Elektromagnetische Linsen

Die verwendeten elektromagnetischen Linsen bestehen aus rotationssymmetrisch gewickelten Spulen mit Eisenpolschuhen. Durch Regulierung des Stromflusses in den Spulen werden die Magnetfelder der einzelnen Linsen variiert, was zu einer Änderung der Brennweite der Linsen führt. Sie wirken als rotationssymmetrische Elektromagnete mit einem inhomogenen Magnetfeld in Strahlrichtung. Ein in einem Magnetfeld bewegtes Elektron erfährt die Lorentzkraft F_L :

$$\vec{F}_L = e_0 \cdot \vec{v} \times \vec{B},$$

mit e_0 = Elementarladung,

\vec{v} = Geschwindigkeit,

\vec{B} = magnetische Kraftflussdichte.

Die Lorentzkraft bewirkt, dass die Elektronen aus ihrer ursprünglichen Flugbahn in eine schraubenförmige Bahn abgelenkt werden, wobei die Schraubenachse der optischen Achse des Mikroskops entspricht. Eine Änderung des Linsenstroms geht mit einer Änderung des magnetischen Feldes einher und bewirkt eine unterschiedliche Ablenkung der Elektronen, d.h. eine Veränderung der schraubenförmigen Bahn. Durch Hintereinanderschalten von Objektiv- und Projektorlinsen wird eine 1.000.000-fache Vergrößerung erreicht. Im Gegensatz zu optischen Linsensystemen besitzen elektromagnetische Linsen jedoch zwei Nachteile. Zum einen sind alle magnetischen Linsen stets Sammellinsen, rotationssymmetrische Streulinsen sind nicht möglich ^[13]. Zum anderen besitzen magnetische Linsen wie alle Linsen einen

physikalisch bedingten Öffnungsfehler, welcher durch Korrektur Elemente behoben werden muss. Die elektromagnetischen Linsen können nicht exakt rotationssymmetrisch realisiert werden, d.h. es liegt kein perfekt homogenes Magnetfeld vor. Dies führt zu sphärischer Aberration, chromatischer Aberration und Astigmatismus.

Sphärische Aberration wirkt sich dadurch aus, dass die Linsen radial inhomogen wirken^[13]. Dies äußert sich darin, dass Elektronen je weiter sie von der optischen Achse entfernt sind umso stärker fokussiert werden. Dadurch wird ein punktförmiges Objekt als Scheibchen abgebildet.

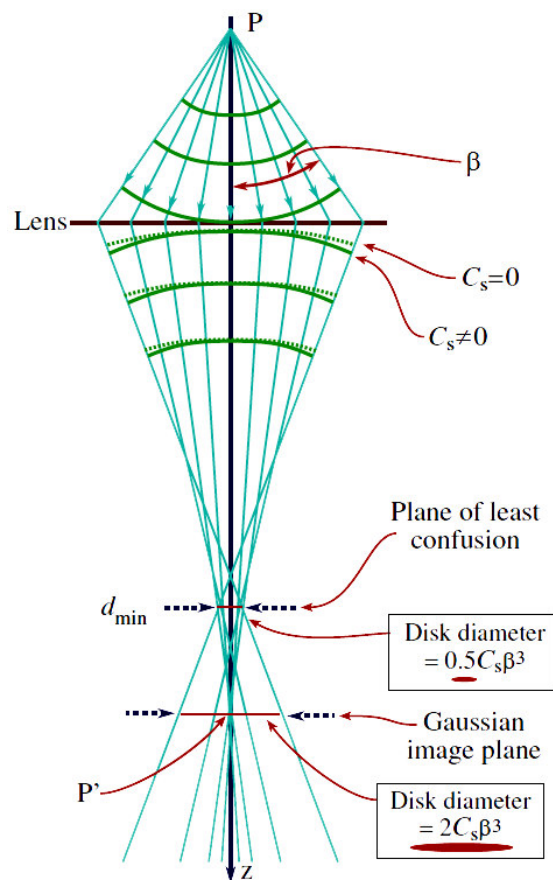


Abbildung 1.3: Sphärische Aberration durch die elektromagnetischen Linsen^[14].

Abbildung 1.3 zeigt einen Punkt P, welcher aufgrund der sphärischen Aberration in der Bildebene als Scheibchen P' abgebildet wird. Idealerweise sollte die Elektronenwelle nach Linsendurchtritt die als gestrichelte Kurve ($C_S = 0$) gezeigte Krümmung aufweisen. Durch die Aberration werden die äußeren Bereiche aber stärker gekrümmt, sodass real die durchgezogene Kurve ($C_S \neq 0$) als Wellenfront resultiert.

Chromatische Aberration entsteht dadurch, dass der Elektronenstrahl nicht monochromatisch ist, sondern eine gewisse Energieverteilung aufweist. Elektronen mit geringerer Energie

werden durch die Objektivlinse stärker abgelenkt, sodass aus einem punktförmigen Objekt in der Abbildung ebenfalls eine Scheibe wird.

Astigmatismus ist das Resultat nicht perfekt symmetrischer Linsen und dadurch azimuthal inhomogener Magnetfelder. Dies führt zu verzerrten Abbildungen, was durch die Verwendung von Stigmatoren (zwei zusätzliche Spulenpaare) entsprechend korrigiert werden kann.

1.5 Auflösungsvermögen

Definiert ist das Auflösungsvermögen a als der geringste Abstand zweier noch getrennt abbildbarer Gegenstandspunkte. Gemäß des Rayleigh-Kriteriums gilt für eine ideale, nur durch den Öffnungswinkel begrenzte Linse:

$$a = 0,6 \cdot \frac{\lambda}{\sin \alpha} ,$$

mit λ = Wellenlänge der verwendeten Strahlung,

α = Aperturwinkel.

Der Zusammenhang zwischen Energie und Wellenlänge wird durch die *de-Broglie*-Beziehung beschrieben:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{2m_0E} ,$$

mit h = Plancksches Wirkungsquantum,

p = Impuls,

m_0 = Ruhemasse des Elektrons,

E = kinetische Energie.

Damit ist es möglich aus der angelegten Beschleunigungsspannung die Wellenlänge der Elektronen zu bestimmen, welche im Bereich weniger Pikometer liegt. Aufgrund der bereits genannten Linsenfehler ist eine solch hohe Auflösung allerdings nicht erreichbar. Die Objektivlinse erzeugt das erste vergrößerte Bild und ist daher entscheidend für die Auflösung. Der Zusammenhang zwischen dem Öffnungsfehler γ und dem erreichbaren Auflösungsvermögen ist durch folgende Gleichung gegeben:

$$\gamma = C_S \cdot \alpha^3 ,$$

mit C_S = Koeffizient der sphärischen Aberration,
 γ = Radius des Öffnungsfehlerscheibchens.

Für einen kleinen Öffnungsfehler γ muss der Aperturwinkel α um die optische Achse klein gehalten werden. Das bedingt allerdings auch einen kleinen Wert für den Nenner im Rayleigh-Kriterium, was ein verschlechtertes Auflösungsvermögen bedeutet. Daher wird in der Praxis trotz der kleinen Wellenlänge der Elektronen nur ein Auflösungsvermögen von maximal 1 Å erreicht.

1.6 Wechselwirkungsquerschnitt und mittlere freie Weglänge

Die Wahrscheinlichkeit, dass ein eingestrahltes Elektron eine Wechselwirkung mit der Probe eingeht, wird mit dem Wechselwirkungsquerschnitt (Q bzw. σ , auch *interaction cross section*) beschrieben. Jede Wechselwirkung besitzt einen spezifischen Wechselwirkungsquerschnitt, der u.a. von der Energie der Elektronen abhängt. Nach Heidenreich ergibt sich die *total cross section* Q_T für die jeweilige Probe, welche N Atome pro Volumeneinheit enthält zu

$$Q_T = N\sigma_T = \frac{N_0\sigma_T\rho}{A},$$

mit N_0 = Avogadrozahl (in cm^{-3} oder m^{-3}), A = Gewicht der Atome in der Probe mit der Dichte ρ (d.h. $NA = N_0\rho$). Damit ist Q die Anzahl der Streuprozesse pro Einheitsabstand, die das Elektron beim Durchtritt durch die Probe vollzieht. Mit der Dicke t der Probe ergibt sich die Wahrscheinlichkeit für die jeweilige Probe zu

$$Q_T t = \frac{N_0\sigma_T(\rho t)}{A}.$$

Der Term (ρt) wird auch als Massendicke bzw. *mass-thickness* der Probe bezeichnet. Neben der Flächenangabe zur Beschreibung der Wechselwirkungswahrscheinlichkeit kann man auch den Abstand wählen, den ein Elektron zwischen zwei Wechselwirkungen durchläuft. Damit erhält man die mittlere freie Weglänge λ gemäß

$$\lambda = \frac{1}{Q} = \frac{A}{N_0\sigma_T\rho}.$$

Typische Werte für λ liegen im Bereich einiger zehn Nanometer, sodass für TEM-Untersuchungen, bei denen nur ein Streueignis erwünscht ist, Proben entsprechend dünn sein müssen.

1.7 Kontrast

Als Kontrast (C) wird die Differenz der Intensität (ΔI) zwischen zwei benachbarten Flächen definiert ^[13]

$$C = \frac{I_1 - I_2}{I_2} = \frac{\Delta I}{I_2}$$

Die Kontrastunterschiede in den TEM Abbildungen werden durch lokal unterschiedliche Wechselwirkungen der Elektronen mit der Probe hervorgerufen. Der *Mass-Thickness* Kontrast stammt von inkohärenter (Rutherford) elastischer Streuung der Elektronen. Unterschiedlich starke Streuzentren (unterschiedliche Ordnungszahl Z) führen bei gleicher Probendicke t zu unterschiedlichen mittleren freien Weglängen λ . Der Mechanismus der Kontrastentstehung ist in Abbildung 1.7.1 gezeigt.

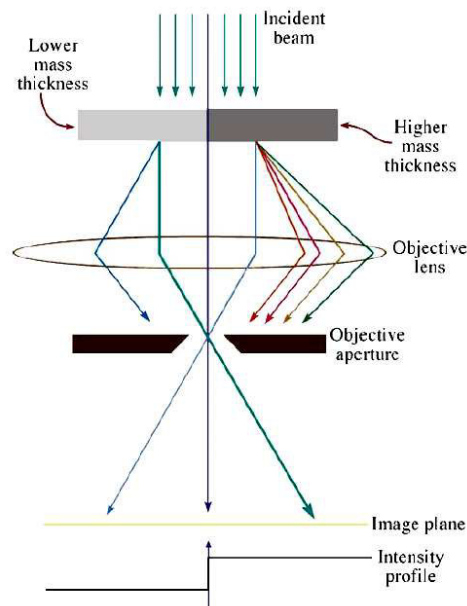


Abbildung 1.7.1: Entstehung des *mass-thickness* Kontrastes anhand eines inhomogenen Materials mit dickeren Bereichen bzw. Bereichen höherer Ordnungszahl (schwarz) und dünneren Bereichen bzw. Bereichen geringerer Ordnungszahl (grau) ^[14].

Regionen von Elementen mit hohem Z streuen mehr Elektronen als Regionen mit kleinem Z und erscheinen dadurch in der Abbildung dunkler. Der Kontrast kann durch Verwendung einer Apertur-Blende verändert werden. Bei einer großen Blende gelangen mehr der

gestreuten Elektronen in die Abbildungsebene, wodurch der Kontrast zwischen gestreuten und nichtgestreuten Regionen geringer wird, obwohl die Intensitäten größer werden. Kontrastunterschiede entstehen auch durch unterschiedlich dicke Probenbereiche (Dickenkontrast). Dickere Probenstellen enthalten mehr Streuzentren als dünnere Bereiche, bei identischer mittlerer freier Weglänge λ . Damit finden in dicken Probenbereichen mehr Streuprozesse statt, wodurch diese Regionen dunkler erscheinen. Wird ein Objekt nicht genau im Fokus abgebildet, so ist häufig ein heller Saum um dieses herum zu erkennen. Dabei handelt es sich um das Phänomen der Fresnel-Beugung, welche auch als Nahfeld-Beugung bekannt ist und auftritt, wenn das innere Potential sich abrupt ändert. Sie unterscheidet sich damit von der Fraunhofer Beugung, bekannt als Fernfeld-Beugung, die zu Beugungsphänomenen führt.

1.8 Probenhalter

Das CM300 ist ein so genanntes „*side-entry*“-Gerät, d.h. die Probe wird seitlich eingeführt. Der Probenhalter wird dabei seitlich durch das Goniometer in eine Vakuumschleuse geschoben. Bei gegebenem Vorvakuum wird der Halter dann weiter zwischen die Polschuhe der Objektivlinse geschoben, wobei ein in Probennähe befindlicher Kühlfinger eine mögliche Kontamination der Probe verhindert. Befindet sich die Probe in einem Doppelkipphalter, kann sie um zwei zum Elektronenstrahl senkrechte Achsen gekippt werden. Der jeweils maximal erreichbare Kippwinkel ist dabei abhängig von der Art der Objektivlinse und dem Aufbau des Probenhalters.

1.9 Betriebsmodi des TEM

Das optische System des Transelektronenmikroskops ermöglicht verschiedene Funktionsweisen: Der Abbildungsmodus mit Hellfeld- (*bright field*, BF) und hochaufgelöster Abbildung (*high resolution transmission electron microscopy*, HRTEM) liefert ein reales Bild der Probe. Durch den Beugungsmodus mit ortsaufgelöster Beugung, Mikrobeugung und konvergenter Beugung gewinnt man kristallographische Informationen hinsichtlich der Metrik und der Symmetrie des Kristallgitters. Die Unterschiede von Beugungs- und Abbildungsmodus zeigt Abbildung 1.7.2.

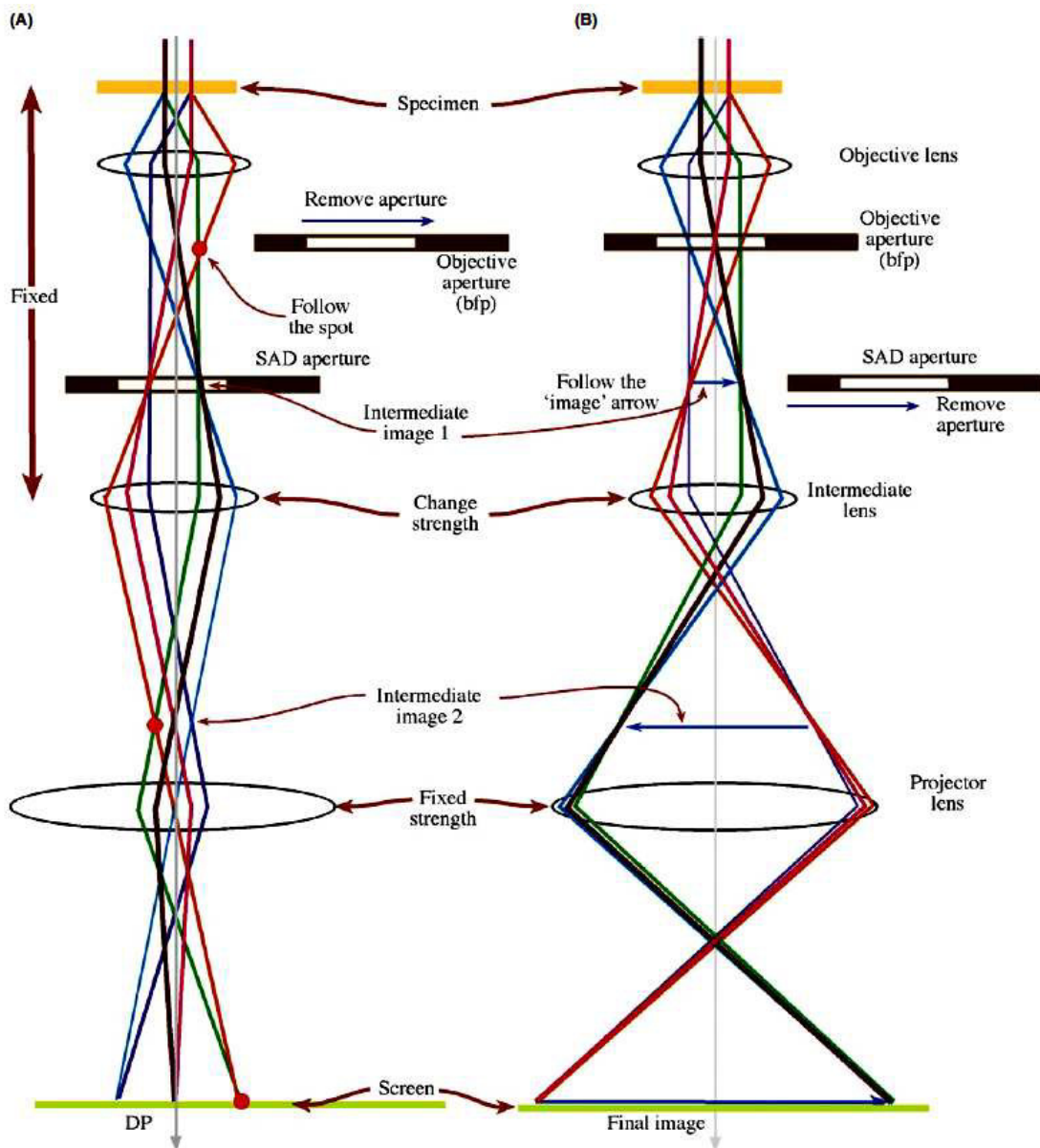


Abbildung 1.7.2: Strahlengänge in den verschiedenen Betriebsarten Beugungs- (A) und Abbildungsmodus (B) ^[14].

Das Umschalten zwischen den Modi erfolgt, indem die Brennweite der ersten Linse des Projektorsystems (Zwischenlinse) verändert wird, wobei wahlweise die hintere Brennebene der Objektivlinse (Abbildung A) oder die Ebene des ersten Zwischenbildes (Abbildung B) vergrößert abgebildet wird. Im Abbildungsmodus entsteht durch die Objektivlinse das erste Zwischenbild. Dieses besitzt eine Vergrößerung von 20:1 bis 50:1. Die Objektivapertur blendet die zu größeren Raumwinkeln gestreuten Elektronen aus und sorgt dadurch für einen erhöhten Kontrast. Das kontrastreichere Zwischenbild wird anschließend durch die nachfolgenden Projektiv- und Zwischenlinsen weiter vergrößert.

2 Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) und Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

2.1 Elektronenenergieverlustspektren

Die Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) basiert auf der Wechselwirkung der „schnellen“, monoenergetischen Elektronen des Primärstrahls mit der Probe, wobei die Elektronen beim Durchtritt durch die Probe aufgrund von Wechselwirkungen mit dieser teilweise an Energie verlieren und so eine probenspezifische Energieverteilung aufweisen ^[15]. Die Wechselwirkung zwischen den bei der Transmissionselektronenmikroskopie mit bis zu 300 kV beschleunigten Elektronen und der Probenmaterie führt zu elastischen und inelastischen Streuprozessen (Abbildung 2.1.1). Elastische Streuung bezeichnet die Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen mit den hoch geladenen Atomkernen. Kommt ein Elektron nahe genug an den Kern heran, so wird es durch die Coulomb-Wechselwirkung angezogen und abgelenkt. Bei Ablenkungswinkeln über 90° werden die Elektronen zurück gestreut (*backscattered electrons*) und treten wieder auf ihrer Eintrittsseite von der Probe aus. Inelastische Streuung entsteht durch Wechselwirkung der eintretenden Elektronen mit den Elektronen der Atomhüllen. Dabei wird ein Innerschalen- oder Valenzelektron in einen angeregten Zustand versetzt. Die kinetische Energie des eintretenden Elektrons wird dabei um den dazu benötigten Energiebetrag verringert ^[16].

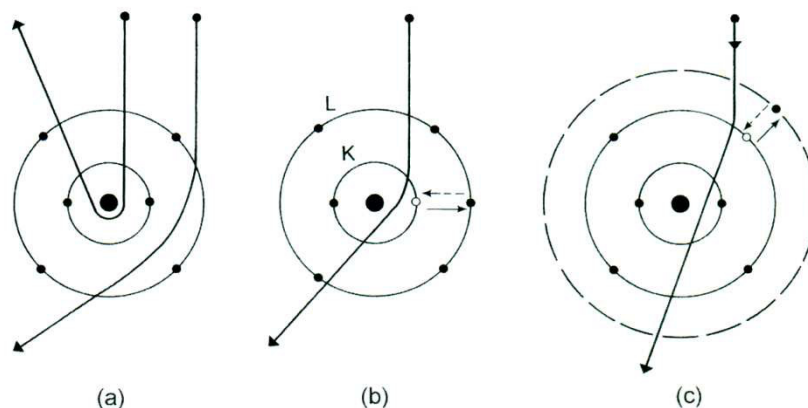


Abbildung 2.1.1: Elektronenstreuung an einem Kohlenstoffatom, a) elastische Wechselwirkung und *backscattered electron*, b und c) inelastische Wechselwirkung mit Innerschalen- und Außenschalenelektronen inklusive Abregungsprozesse (gestrichelte Pfeile) ^[15].

Unbesetzte Elektronenzustände existieren nur über dem Fermi-Niveau, sodass mindestens die Bindungsenergie des Elektrons zur Überführung in einen angeregten Zustand aufgebracht werden muss. Nach der Wechselwirkung befindet sich das Atom in einem angeregten oder

meist ionisierten Zustand, welcher rasch einen Abregungsprozess zur Folge hat. Dabei kann ein Elektron aus einer äußeren Schale in den freien Platz der inneren Schale wechseln und die dabei freiwerdende überschüssige Energie kann entweder als elektromagnetische Strahlung (Röntgenstrahlung), oder in Form von kinetischer Energie eines Außenschalenelektrons (Auger Emission) abgegeben werden (Abbildung 2.1.2). Wenn der Elektronenstrahl ein Elektron aus der Atomhülle herausschlägt, treten Sekundärelektronen auf. Befinden sich die herausgeschlagenen Elektronen vorher im Valenzband, wird nur ein geringer Energiebetrag benötigt um das Atom zu ionisieren. Diese Elektronen besitzen Energien unter 50 eV und werden als langsame Sekundärelektronen bezeichnet. Stammen die Elektronen aus inneren Schalen, besitzen sie eine weitaus größere Energie und werden als schnelle Sekundärelektronen bezeichnet.

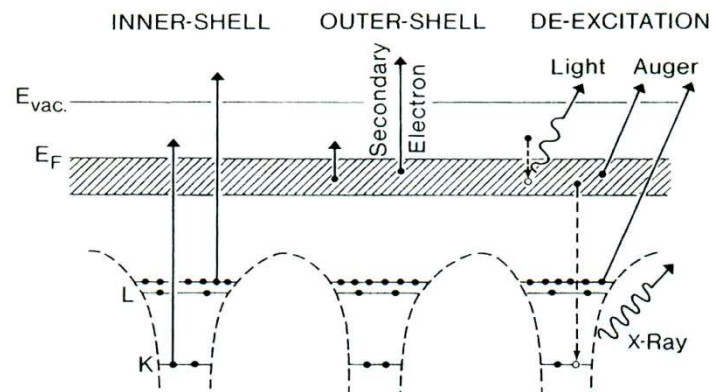


Abbildung 2.1.2: Potentialtopf-Darstellung mit Fermi Grenze E_F und Vakuumgrenze E_{vac} , links) Primärprozess der Inner- und Außenschalen Anregung, mitte und rechts) Sekundärprozess der Photonen- und Elektronenemission ^[15].

Neben der Wechselwirkung mit einzelnen Atomen, kann das Primärelektron auch mit vielen Außenschalen-Elektronen inelastische Streuprozesse durchlaufen. Dies wird als Plasma-Resonanz (Oszillation der Valenzelektronendichte) bezeichnet und kann gemäß der Quantentheorie mit der Erzeugung eines Pseudoteilchens, dem Plasmon, erklärt werden. Dessen Energie ist $E_p = \hbar\omega_p$ (mit \hbar = Plancksches Wirkungsquantum und ω_p = Plasmonfrequenz in Bogenmaß pro Sekunde). Für die meisten Festkörper liegt E_p im Bereich von 5 - 30 eV ^[15].

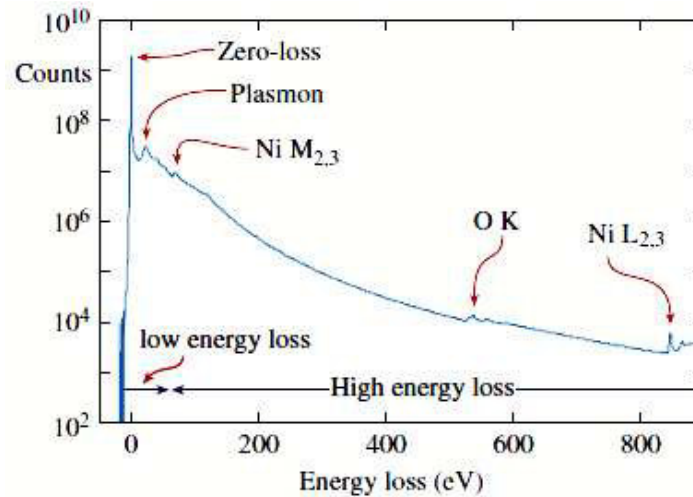


Abbildung 2.1.3: Beispiel für ein EELS Spektrum ^[14].

Abbildung 2.1.3 zeigt ein Elektronenenergieverlustspektrum, welches sich in drei Bereiche unterteilt: das Signal bei 0 eV Energieverlust (*zero-loss* oder „elastic“ peak) stammt vom Primärstrahl, d.h. von Elektronen welche keine bzw. nur elastische Wechselwirkung mit der Probe erfahren, oder Phononen angeregt haben. Der Bereich von 2 bis ca. 100 eV ist der Plasmonenbereich und stammt von inelastisch an den äußeren Atomhüllen gestreuten Elektronen. Ab ca. 50 eV beginnt der Bereich der Elektronen, welche in der Probe innerschaligen Anregungen hervorgerufen haben. Die Signale weisen einen unmittelbaren Intensitätsanstieg auf und werden als Ionisationskanten bezeichnet. Da die Bindungsenergien von der Ordnungszahl anhängen, sind die Kanten elementspezifisch. Das Profil der Ionisationskanten weist darüber hinaus eine Feinstruktur im Bereich von etwa 50 eV hinter der jeweiligen Kante auf. Der Bereich wird als ELNES (*energy-loss near-edge structure*) bezeichnet und erlaubt Rückschlüsse auf die Bindungssituation. Die ELNES entsteht durch Mehrfachstreuung der eingestrahlten Elektronen an der Koordinationssphäre des ionisierten Atoms. Durch Korrelation von ELNES mit der Zustandsdichte der energieärmsten unbesetzten Zustände und Vergleich mit Standardproben sind auch Aussagen über den Oxidationszustand möglich.

2.2 Aufbau des Elektronen-Spektrometers

Der transmittierte Elektronenstrahl wird in ein hochaufgelöstes Elektronen-Spektrometer (Abbildung 2.2.1) gelenkt, welches die Elektronen nach ihrer kinetischen Energie separiert und so ein Elektronenenergieverlustspektrum generiert. Das Spektrometer besteht aus einem magnetischen Prisma, in welches die Elektronen mit der Geschwindigkeit \vec{v} in z -Richtung eintreten und in ein magnetisches Feld \vec{B} senkrecht zur Einstrahlrichtung gelangen. In diesem Feld werden die Elektronen auf eine Kreisbahn gelenkt, deren Radius R gegeben ist durch

$$R = \frac{\gamma m_0}{eB} v,$$

mit: relativistischem Faktor $\gamma = \sqrt{\frac{c^2}{1-v^2}}$ (c = Lichtgeschwindigkeit) und der Ruhemasse m_0 eines Elektrons. Die Ablenkung des Elektrons ist abhängig von dessen Geschwindigkeit v , d.h. der kinetischen Energie innerhalb des magnetischen Feldes. Elektronen, die in der Probe zuvor einen Energieverlust erlitten haben, besitzen eine geringere Geschwindigkeit und damit ein kleineres R , sodass sie zu größeren Winkeln hin abgelenkt werden. Dem magnetischen Prisma folgt ein Linsensystem, welches der Vergrößerung und Fokussierung dient.

Elektronen, die im Punkt O in Abbildung 2.2.1a in das Spektrometer eintreten und von der optischen Achse um den Winkel γ_x in radialer Richtung abweichen, werden nach Durchtritt durch das magnetische Feld auf den Punkt I_x fokussiert. Dies geschieht, da diese Elektronen einen längeren Weg im magnetischen Feld zurücklegen und einen größeren Ablenkungswinkel besitzen, sodass sie in die optische Achse zurückgelangen. Im Gegensatz dazu durchlaufen Elektronen mit einem negativen Eintrittswinkel γ_x einen kürzeren Weg im magnetischen Feld und werden schwächer abgelenkt. Nach Durchtritt durch das Spektrometer werden sie dadurch ebenfalls auf den Punkt I_x fokussiert.

Wenn der Elektronenstrahl nicht senkrecht in das Prisma eintritt ($\epsilon_1 \neq 0 \neq \epsilon_2$), weist das magnetische Feld B_n am Spektrometereingang zusätzlich zu B_z in Richtung der optischen Achse eine radiale Komponente B_x in x -Richtung auf. Wenn ϵ_1 und ϵ_2 positive Werte besitzen, sodass der Winkel ω kleiner als der Ablenkungswinkel Φ ist, dann ist $B_x > 0$ für $y > 0$ und die magnetischen Kräfte am Anfang und am Ende des Prismas üben eine Kraft in negativer y -Richtung aus. Das lenkt die Elektronen auf den Punkt I_y auf der optischen Achse ab. Jedes Ende des magnetischen Prismas wirkt dadurch als eine konvexe Linse für die Elektronen in der y - z Ebene (Abbildung 2.2.1b). Die Fokussierung in x - und y -Richtung ist

somit ungleich, sodass die Foki I_x und I_y bei unterschiedlichen Abständen v_x und v_y liegen, was zu axialem Astigmatismus führt. Zusätzlich dazu bedingt das magnetische Prisma auch Aberrationen.

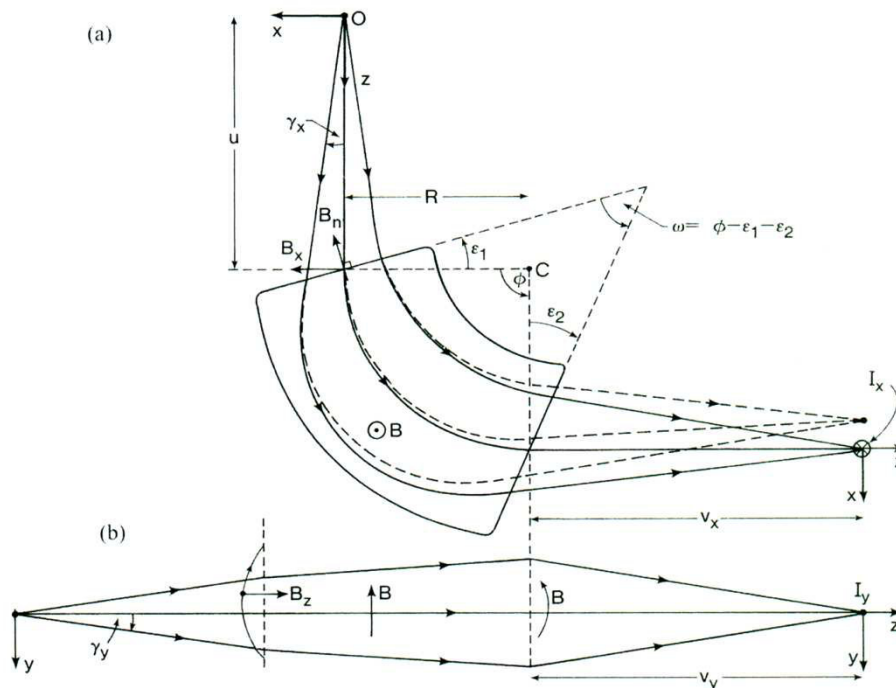


Abbildung 2.2.1: Fokussierung und energiedispersive Eigenschaften des magnetischen Prismas. a) Flugbahn der Elektronen mit (gestrichelte Linien) und ohne Energieverlust, b) axiale Fokussierung in der y-z-Ebene ^[15].

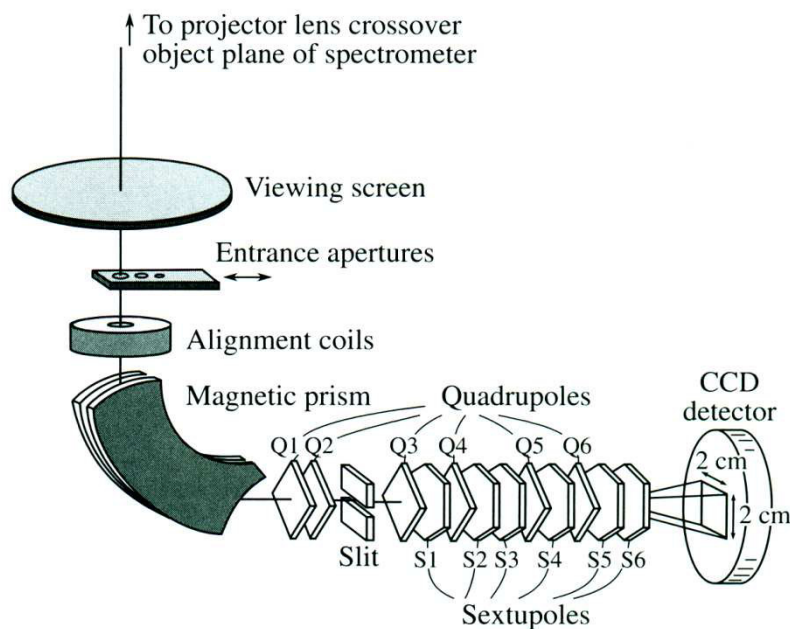


Abbildung 2.2.2: Aufbau des abbildenden Elektronenspektrometers ^[13].

Das energiegefilterte Bild besitzt daher eine unterschiedliche Vergrößerung in x- und y-Richtung und damit axialen Astigmatismus. Der *Gatan Imaging Filter* (GIF) (Abbildung 2.2.2) nutzt einen Quadrupol und einen Sextupol zur Bildkorrektur nach dem magnetischen

Prisma. Die ersten beiden Quadrupole erhöhen die Energiedispersion und fokussieren das Spektrum auf die Ebene des energiewählenden Schlitzes. Die weiteren Quadrupole fokussieren das energiegefilterte Bild auf die CCD-Kamera und vergrößern das Bild um das 15-fache. Fünf Sextupole (S1 - S5) korrigieren die Aberrationen und geometrische Verzerrungen. Die Anregung der Quadrupole Q3 - Q6 kann so eingestellt werden, dass die Schlitz-Ebene und damit das Verlustspektrum auf die CCD-Kamera projiziert wird. Je nachdem ob der Schlitz eingefahren ist und je nach Schlitzbreite kann so das Spektrum, oder ein ausgewählter Energieverlustbereich des Spektrums aufgenommen werden. Zur Verringerung der chromatischen Aberration der Quadrupole und Sextupole und aufgrund von Hystereseinstabilitäten des magnetischen Prismas wird der ausgewählte Energiebereich durch Veränderung der Beschleunigungsspannung des Mikroskops eingestellt. Daher wird das Mikroskop mit einer Beschleunigungsspannung von 297 kV betrieben, sodass ein Offset von bis zu 3 kV für diese Energieänderungen der Elektronen zur Verfügung steht. Am Ende des Spektrometers befindet sich eine einfahrbare TV Kamera zur schnellen Bildjustierung und dahinter eine CCD-Kamera für die Aufnahme der Bilder bzw. Spektren.

2.3 Aufnahme von Elementverteilungskarten

Im Abbildungsmodus gelingt durch die Wahl von Fenstern auf und vor einer Ionisationskante die Berechnung von Elementverteilungskarten durch diese energiegefilterte TEM-Methode (EFTEM). Hierbei wird für jeden Bildpunkt aus Vorkantenbildern der Verlauf der exponentiell abfallenden EEL-Kurve berechnet und für den Nachkantenbereich extrapoliert. Nach Abzug des Untergrundes vom Bild im Energiebereich der Ionisationskante erhält man die Elementverteilungskarte. Durch den exponentiellen Abfall der Intensität der inelastisch gestreuten Elektronen sind für die Aufnahme von EFTEM-Bildern mit Energieverlusten ab 500 eV lange Belichtungszeiten notwendig. Durch eine „Drift“ der Probe während dieser Belichtungszeiten werden Details in energiegefilterten Bildern daher häufig lateral verschmiert.

Der Untergrundabzug der *post-edge* Bilder kann auf etwas unterschiedliche Weisen durchgeführt werden. Am besten eignet sich die Drei-Fenster-Methode, bei der zwei Vorkantenbilder (*pre-edge*) und ein Nachkantenbild (*post-edge*) aufgenommen werden (Abbildung 2.3.1). Der Untergrundabfall wird mit einer Exponentialfunktion ($F(E)=AE^{-r}$) beschrieben und die Parameter A und r werden durch die Messung der Integrale I_1 und I_2 erhalten. Dabei ergibt sich r zu

$$r \approx 2 \frac{\log \frac{I_1}{I_2}}{\log \frac{E_2}{E_1}},$$

und A zu

$$A = \frac{(1-r)I_2}{E_2^{1-r} - E_3^{1-r}}.$$

Mit Hilfe dieser Parameter kann I_b berechnet werden und von dem *post-edge* Bild abgezogen werden ^[15].

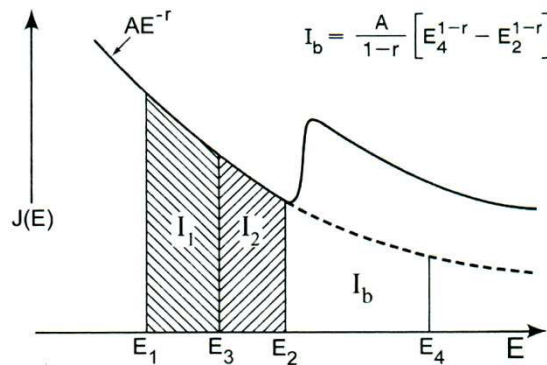


Abbildung 2.3.1: Drei-Fenster-Methode zum Untergrundabzug. Die Werte von A, r und I_b werden durch die Flächen I_1 und I_2 vor der Ionisationskante erhalten ^[15].

Die Bestimmung der Probendicke erfolgt durch Aufnahme eines Spektrums bzw. Bildes im Niederenergieverlustbereich (*low-loss*) und Vergleich der Fläche I_0 unter dem *zero-loss* Bereich mit der Fläche I_t unter dem gesamten Spektrum (Abbildung 2.3.2). Nach der Poisson-Statistik ergibt sich die Dicke t gemäß

$$t = \lambda \cdot \ln \frac{I_t}{I_0},$$

mit $\lambda =$ mittlere freie Weglänge für inelastische Streuung ^[15].

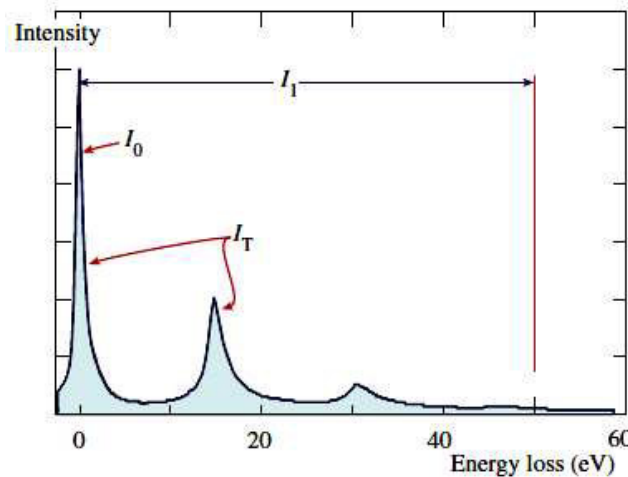


Abbildung 2.3.2: Definition der *zero-loss* Intensität I_0 , der Gesamtintensität I_T und des für die Extrapolation der Gesamtintensität benötigten Bereichs I_1 ^[14].

Die “*compute thickness*” Prozedur von Gatan reduziert den Bedarf der Aufnahme eines großen Energiebereichs durch Extrapolation des Spektrums zu höheren Energieverlusten hin. Zum Erhalt der absoluten Dicke ist ein Wert für λ erforderlich. Eine erste grobe Abschätzung in nm ist gegeben durch $\lambda \approx (0.8)E_0$ mit $E_0 =$ Energiewert der eingestrahnten Elektronen in keV ^[15]. Realistische Werte für die mittlere freie Weglänge λ erhält man durch die Beugungstheorie. Hierbei wird λ unter Einbeziehung des Einfanghalbwinkels β , der Energie der eingestrahnten Elektronen E_0 und mit einem materialspezifischem Parameter E_m berechnet. Dabei gilt die Annahme, dass $\beta \ll \left(\frac{E}{E_0}\right)^{\frac{1}{2}}$ bei $\beta < 15$ mrad ist ^[15].

$$\lambda \approx \frac{106F \left(\frac{E_0}{E_m}\right)}{\ln\left(\frac{2\beta E_0}{E_m}\right)},$$

mit $F =$ relativistischem Faktor, gemäß

$$F = \frac{T}{E_0} = \frac{m_0 v^2}{2E_0} = \frac{1 + \frac{E_0}{1022\text{keV}}}{\left(1 + \frac{E_0}{511\text{keV}}\right)^2}.$$

Die Probe ist ausreichend dünn, wenn das Plasmonensignal weniger als $\frac{1}{10}$ der Intensität des *zero-loss* Peaks besitzt. Das Signal zu Untergrund Verhältnis wird als *jump ratio* bezeichnet und sollte größer als 5 betragen (Abbildung 2.3.3).

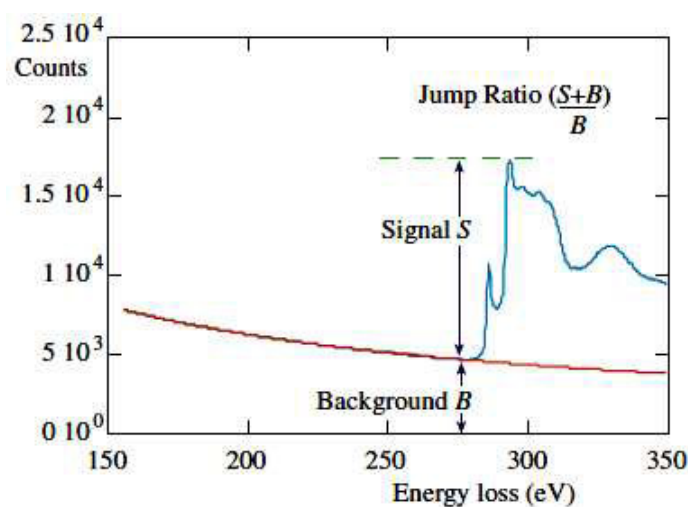


Abbildung 2.3.3: Definition der *jump-ratio* anhand der Kohlenstoff K-Kante ^[14].

2.4 Energiedispersive Röntgenspektren

Wie zu Beginn des Kapitels aufgeführt, können die durch den Elektronenstrahl hervorgerufenen Innerschalenionisationen der Atome in der Probe und die daraus folgenden angeregten Zustände durch Aussenden von Röntgenquanten in den Grundzustand relaxieren. Die Erfassung der Intensität der Röntgenquanten und Auftragung gegen die Energie ergibt das EDX-Spektrum. Eine Zuordnung zu Elementen erfolgt durch die Energie der Linien im Spektrum, welche elementcharakteristisch ist. Es werden Röntgenspektren erhalten, welche aus Liniengruppen unterschiedlicher Energie bestehen. Diese Gruppen werden auch als K-, L-, M-, ... Serie bezeichnet. Abbildung 2.4.1 verdeutlicht ihre Entstehung.

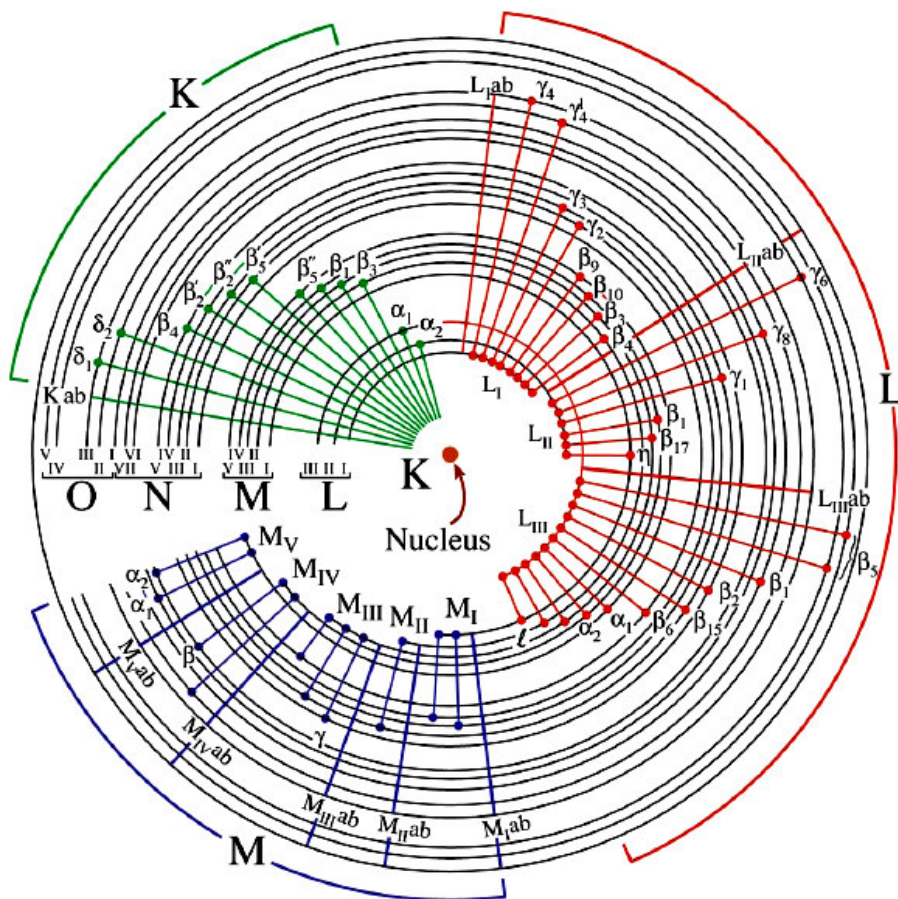


Abbildung 2.4.1: Energieniveauschema der charakteristischen Elektronenübergänge ^[14].

Eine quantitative aber relative Auswertung gelingt durch den Vergleich der integralen Intensitäten der jeweiligen Linien von zwei oder mehr Elementen unter Einbeziehung einer systemspezifischen Kalibrierung. Der EDX-Detektor besteht aus einem lithiumdotierten Silicium- bzw. Germaniumkristall, welcher mit flüssigem Stickstoff gekühlt wird, um den thermisch bedingten Rauschhintergrund zu reduzieren. Trifft ein Röntgenquant auf den dotierten Halbleiterkristall, so hat dies die Bildung eines Elektronen-Loch-Paares zur Folge.

Je nach Energie des Röntgenquants werden mehr oder weniger Elektronen-Loch-Paare erzeugt. Der Kristall ist über auf die Oberfläche aufgebrachte Goldkontakte leitend mit einem Signalverstärker verbunden. Eine angelegte Bias-Spannung führt zur Trennung der Elektronen-Loch-Paare und geht mit einem Strom einher. Die Linienintensitäten sind nach Cliff und Lorimer proportional zur Konzentration der jeweiligen Elemente:

$$\frac{C_A}{C_B} = K_{A,B} \cdot \frac{I_A}{I_B},$$

mit $C_{A,B}$ = Konzentration von Element A bzw. B,

$I_{A,B}$ = integrierte Intensität des jeweiligen Röntgensignals,

$K_{A,B}$ = Cliff-Lorimer-Konstante des Systems inklusive der molaren Massen $\left(\frac{M_B}{M_A}\right)$.

3 Hybrid-Materialien

Hybrid-Materialien rücken in den letzten Jahren, besonders seit den großen Fortschritten im Bereich der Synthese von Nanopartikeln, mehr und mehr in den Fokus der Forschung und gehören zu den am stärksten expandierenden Forschungsfeldern in der Materialchemie ^[1]. Dabei geht es um die Kombination von bekannten Materialien wie Polymeren, Keramiken, Nanopartikeln, Festkörpern oder auch biologischen Verbindungen miteinander zu neuen Materialien mit völlig neuen Eigenschaften im Hinblick auf Funktionalität und Anwendung. Oftmals können die bekannten „reinen“ Verbindungen nicht die an sie gestellten Anforderungen erfüllen. Für Keramiken gibt es ein breites Spektrum an Anwendungsbereichen, aber oftmals ist die Sprödigkeit dieser Materialien ein großes Problem. Die Kombination von Keramiken mit z.B. Polymeren führt dagegen zu neuen Materialien, welche die Vorteile beider Verbindungsklassen miteinander kombinieren und zu neuen Lösungsansätzen führen. Die Natur nutzt dieses Prinzip (Stichwort Biomineralisation) schon seit langem, z.B. in Form von Knochen, dem Gerüst von Radiolarien, oder auch Perlmutter. Knochen bestehen aus Mikrokristallen (vornehmlich Hydroxylapatit), welche in geordneter Art und Weise in Kollagenfasern eingebettet sind. Durch diese Kombination sind Knochen in Belastungsrichtung sehr kompressionsstabil und gleichzeitig zugelastisch bei geringem Gewicht. Perlmutter besteht aus regelmäßig angeordneten Aragonit-Plättchen mit einer Dicke von etwa 500 nm, welche in ca. 40 nm dicke Kreatin- und Chitinschichten eingebettet sind. Der organische Anteil macht nur etwa 3 % des Gesamtgewichts aus, ist aber entscheidend für die Eigenschaften, denn diese Verbundkeramik ist mechanisch weitaus

stabiler als die Einzelkomponenten. Zudem ist sie auch noch korrosionsresistent gegenüber Meerwasser. Die biokompatible Oberflächenanbindung entsprechender Biomoleküle auf anorganischen Verbindungen wie sie z.B. in künstlichen Gelenken aus speziellen Legierungen zu finden sind, ermöglicht das Verwachsen dieser Gelenke mit dem Gewebe, verhindert die Abstoßung und hebt teilweise die Toxizität auf. Daher besteht ein enormer Bedarf an solchen Materialien in der Medizintechnik.

Die großen Vorteile von Hybrid-Materialien liegen in der Kombination von verschiedenartigen Materialien mit teils gegensätzlichen Eigenschaften zu neuen Verbunden mit teils multifunktionellen Eigenschaften. Dabei zeigt die Natur bereits, dass dazu nicht klassische Hochtemperatursynthesen notwendig sind und die Materialien eine gute Formbarkeit aufweisen. Dies führt zu ungeahnten Kombinationsmöglichkeiten. Durch die Auswahl einer anorganischen Komponente wie Cluster, Partikel, oder poröse Materialien können z.B. optische, magnetische oder elektronische Eigenschaften vorgegeben werden. Durch entsprechende organische Materialien wie Polymere oder Biomoleküle können Eigenschaften z.B. im Hinblick auf Materialhärte, Flexibilität oder Beständigkeit eingestellt werden. Und die Kombination der anorganischen mit der organischen Komponente in einer geeigneten Synthesestrategie führt dann zu neuen multifunktionellen Materialien, mit einem enorm großen Spielraum für eine Feintuning der jeweiligen Eigenschaften. Die Eigenschaften des Hybrid-Materials können auch maßgeblich durch die Art der Verknüpfung der Bausteine miteinander vorgegeben werden. So können die Bausteine entweder ohne Bindungen, über Van-der-Waals-Wechselwirkungen, Wasserstoffbrückenbindungen, ionische Bindungen, koordinative Bindungen, oder auch kovalente Bindungen miteinander verknüpft werden (Abbildung 3.1).

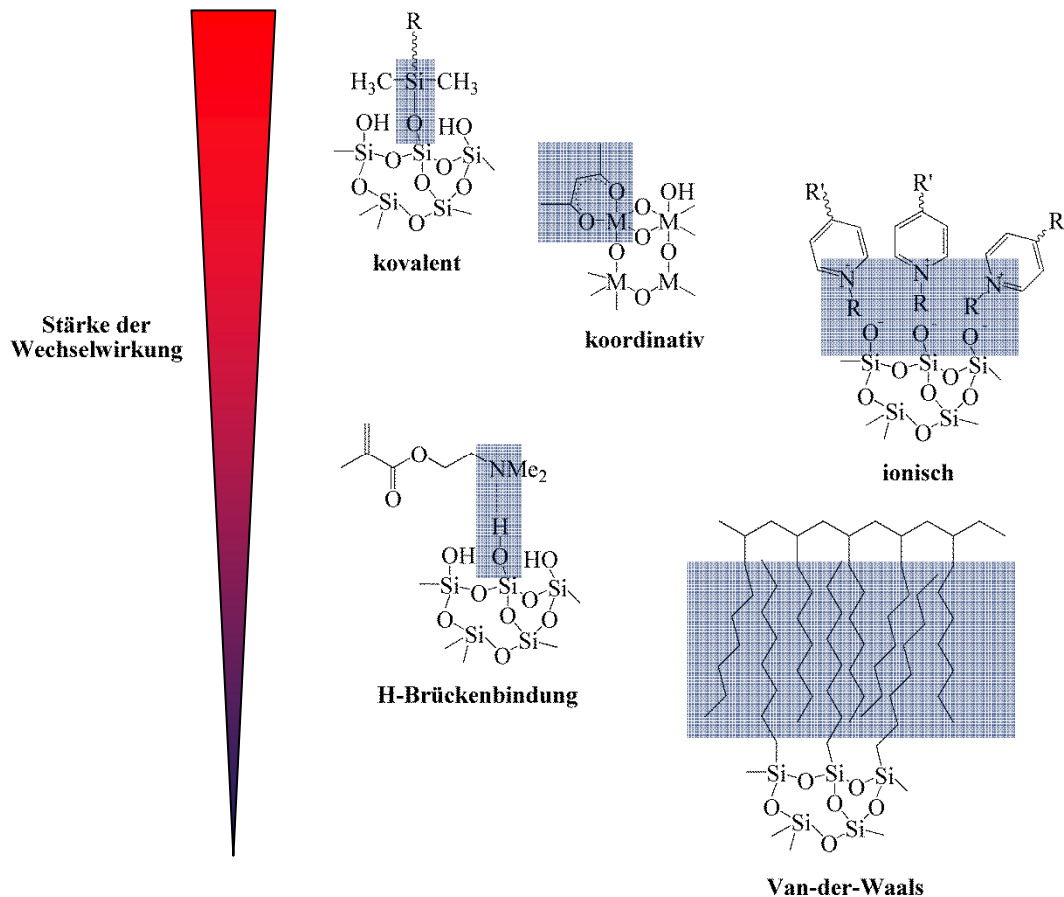


Abbildung 3.1: Mögliche Wechselwirkungen zwischen organischer und anorganischer Komponente ^[1].

Für die Synthese von Hybrid-Materialien gibt es zwei generelle Synthesestrategien. Zum einen den *building block approach*, bei dem die jeweiligen Blöcke vorher synthetisiert werden und ihre Eigenschaften im Wesentlichen im späteren Material behalten. Dies ermöglicht eine gute Vorhersage des strukturellen Aufbaus und der späteren Eigenschaften. Zum anderen gibt es den *in situ approach*, bei dem Precursor-Moleküle vorgegeben werden und mittels Polymerisation oder auch Sol-Gel-Verfahren zu einem Hybrid-Material umgesetzt werden. Dabei haben die Reaktionsbedingungen einen großen Einfluss auf das Material und der große Vorteil besteht darin, dass durch Variation der Syntheseparameter verschiedenste Materialien zugänglich sind. Allerdings ist dabei eine Vorhersage von Struktur und Eigenschaften deutlich schwieriger.

Dies sei anhand des Beispiels partikulärer Hybrid-Systeme in Abbildung 3.2 veranschaulicht.

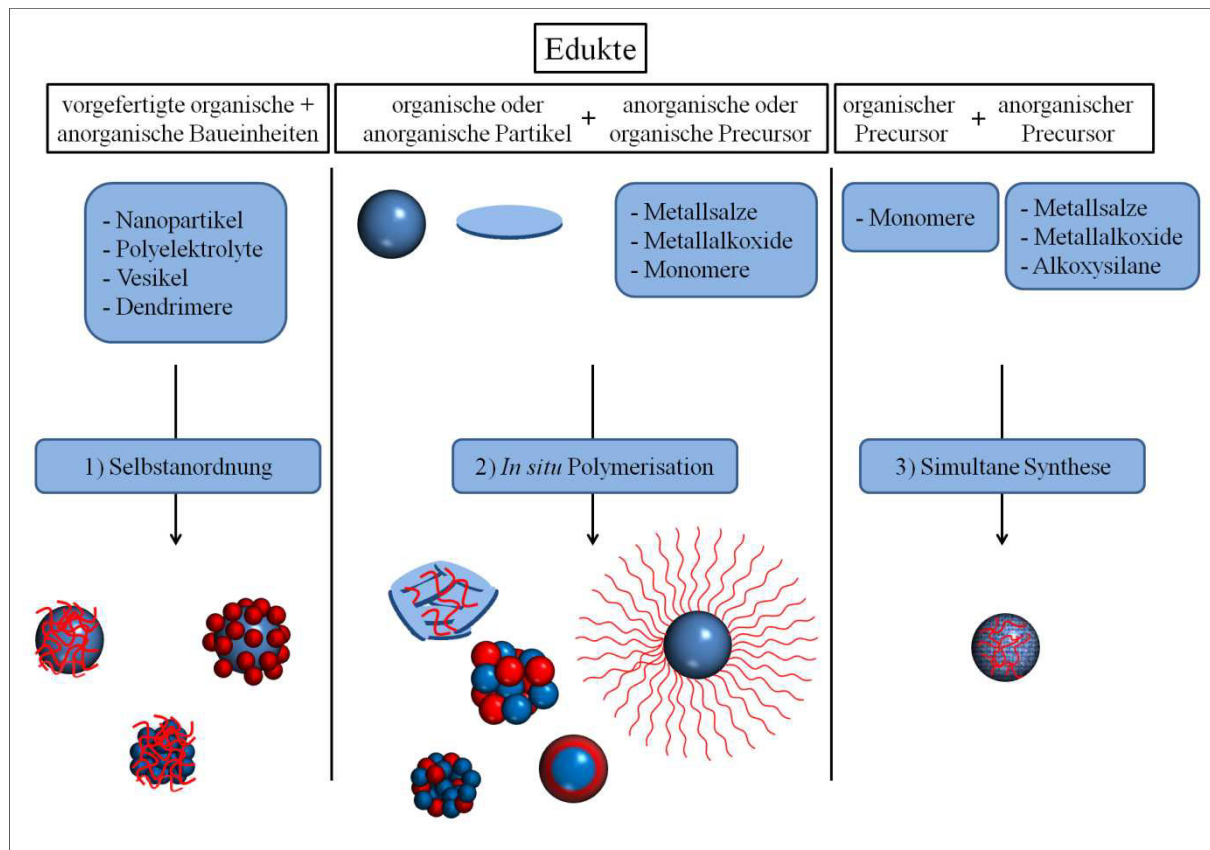


Abbildung 3.2: Die drei Hauptwege zur Synthese eines organisch-anorganischen Hybrid-Materials ^[1].

Beispiele für Hybrid-Materialien sind z.B. Intercalationsverbindungen von Proteinen oder Polymeren in Schichtsilikate ^[17, 18], die Verankerung von hochverzweigten Polymeren auf Silicium-Oberflächen ^[19], mikroporöse Materialien für Molekularsiebe, chemische Sensoren, neuartige Membransysteme oder auch Katalysatoren ^[20], neuartige Aero- und Xerogele ^[21], oder auch spezielle Filme zur Oberflächenfunktionalisierung ^[22]. Die Synthese von organisch-anorganischen Nanokompositen durch den Einbau von verschiedensten funktionalen Nanobaueinheiten ermöglicht ein breites Spektrum an neuartigen Verbindungen mit großen Tuningmöglichkeiten ^[23 - 26]. Breite Anwendung finden bereits spezielle Beschichtungen von Glasscheiben, wodurch die behandelten Oberflächen z.B. wasserabweisend und antireflexiv wirken ^[27].

4 Diskussion der Ausgangsverbindungen

4.1 Sol-Gel-Prozess

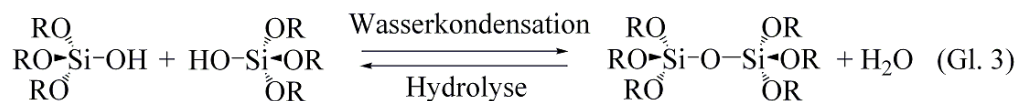
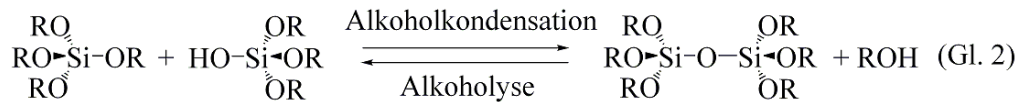
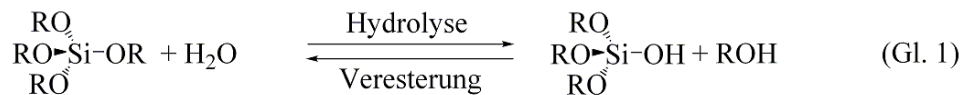
Bei dem Sol-Gel-Prozess handelt es sich um eine alternative Syntheseroute zur klassischen Festkörpersynthese ^[28, 29]. In der klassischen Festkörpersynthese, z.B. von Oxiden, werden die jeweiligen Edukte in dem erwünschten Verhältnis als feste Oxide möglichst feinteilig miteinander vermischt und anschließend bei hohen Temperaturen umgesetzt. Die hohen Temperaturen sind zwingend erforderlich, da im Festkörper die Diffusionsstrecken sehr lang (Korndurchmesser im Bereich von ca. 10^5 Å) und die Diffusionskonstanten klein sind. Somit laufen diese Reaktionen erst bei hohen Temperaturen mit ausreichender Geschwindigkeit ab und führen zu den thermodynamisch stabilen Produkten.

Im Gegensatz dazu werden bei dem Sol-Gel-Prozess ^[28 - 32] aktivierte Edukte verwendet. Dabei kann es sich z.B. um die jeweiligen Nitrate, Citrate, Oxalate, Alkoholate, oder auch Carbonate handeln (Precursoren). Da dies molekulare Verbindungen sind, ist eine gute Durchmischung der Edukte weitaus einfacher und deutlich homogener möglich. Zudem zersetzen sich die Verbindungen bei deutlich niedrigeren Temperaturen im Vergleich zur klassischen Festkörpersynthese, was niedrigere Reaktionstemperaturen zur Folge hat und zu einer kinetisch kontrollierten Syntheseroute führt. Die Precursoren können dann in einer Vielzahl von Synthesarten verwendet werden, wie z.B. Sprühtechniken, Spin- und Dip-Coating, Kofällungen oder auch Sol-Gel-Verfahren. Der Sol-Gel-Prozess ist ein nasschemisches Verfahren, bei welchem metallorganische Verbindungen - meist Metallalkoxide - verwendet werden und durch Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen umgesetzt werden. Durch die hydrolytischen Polykondensationen geht die flüssige Phase über das Zwischenstadium einer kolloidalen Suspension (Sol) schließlich in eine hochviskose Phase (Gel) über. Dies kann bereits in der ursprünglichen Lösung geschehen, oder auch durch entsprechend gesteuertes Entfernen des Lösungsmittels. Das entstandene Polykondensat ist entweder bereits das erwünschte Produkt, oder kann durch weitere Trocknung und Hitzebehandlung in das entsprechende Produkt überführt werden.

4.2 Silicium-Alkoxide

Bei den am intensivsten untersuchten Precursor-Verbindungen handelt es sich um Silicium-Verbindungen, welche je nach Syntheseweg in eine Vielzahl von verschiedenen Materialien umgesetzt werden können. Am häufigsten finden dabei die entsprechenden Silicium-Alkoholate (Tetraalkoxysilane) Verwendung, welche z.B. zu Partikeln, Gelen, Aerogelen, Xerogelen, Oxidfilmen, Pulvern, Silikonen oder auch Fasern umgesetzt werden können^[30, 31].

Silicium basierte Verfahren nutzen dabei meist in ihrem ersten Syntheseschritt Tetraalkoxysilane ($\text{Si}(\text{OR})_4$), welche vornehmlich in wässrigen alkoholischen Lösungen umgesetzt werden. Dabei laufen die im Folgenden gezeigten Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen ab.



Die Rückreaktionen der Kondensationsreaktionen (Alkoholyse und Hydrolyse) werden im Fall von höhermolekularen Einheiten (Oligomere usw.) auch als Depolymerisation bezeichnet. Die Hydrolysegeschwindigkeit der Tetraalkoxysilane ist im neutralen Bereich am langsamsten und kann durch säure- bzw. basekatalysierte Reaktionsbedingungen deutlich erhöht werden^[1] (Abbildung 4.2.1).

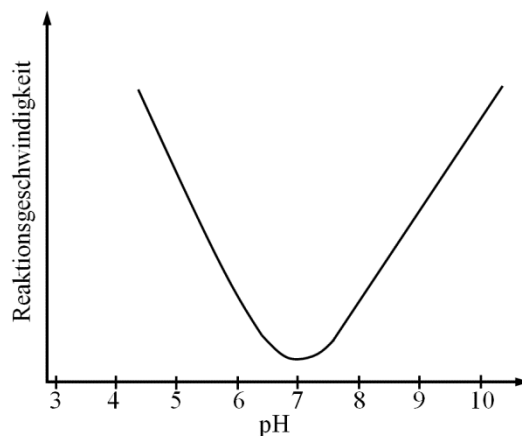
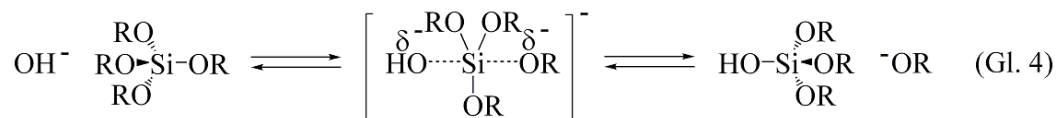
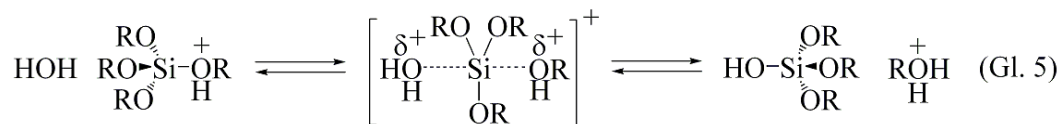


Abbildung 4.2.1: Hydrolysegeschwindigkeit eines Alkoxysilans in Abhängigkeit vom pH-Wert^[1].

Der basekatalysierte Fall verläuft über ein pentakoordiniertes Silikonat ab (nukleophile Hydroxidaddition), aus dem dann anschließend in einem zweiten Schritt der Alkoxidrest abgespalten wird oder eben die Rückreaktion abläuft und das Hydroxidion wieder abgespalten wird (Gl. 4) ^[1]. Elektronenziehende Gruppen wie -OH und -OSi am Siliciumatom sollten den negativen Übergangszustand stabilisieren und dadurch zu umso höheren Hydrolysegeschwindigkeiten führen, je mehr dieser Gruppen an einem Siliciumatom vorhanden sind ^[30].



Im säurekatalysierten Fall wird eine Alkoxidgruppe protoniert (Gl. 5), wodurch die Elektronendichte am Siliciumatom sinkt und dieses elektrophiler wird. Dadurch steigt die Anfälligkeit für einen nukleophilen Angriff, sodass der Alkoxidrest, welcher durch die Protonierung auch eine bessere Abgangsgruppe ist ^[30], durch den nukleophilen Angriff eines Wassermoleküls ersetzt wird.



Die Kondensationsreaktion die zur Bildung eines Dimers führt kann entweder unter Abspaltung von Wasser, Alkohol oder Ether (ROR) erfolgen. Dabei wird davon ausgegangen, dass die Ether bildende Kondensation eine untergeordnete Rolle spielt, d.h. kaum stattfindet und die Alkohol bildende (Gl. 2) langsamer abläuft als die Wasser bildende (Gl. 3) ^[30]. Je nach Ablauf der weiteren Kondensationsreaktionen an dem entstandenen Dimer können Ketten, Ringe und Netzwerke entstehen, was zu einer komplexen weiteren Reaktionsabfolge führt ^[30].

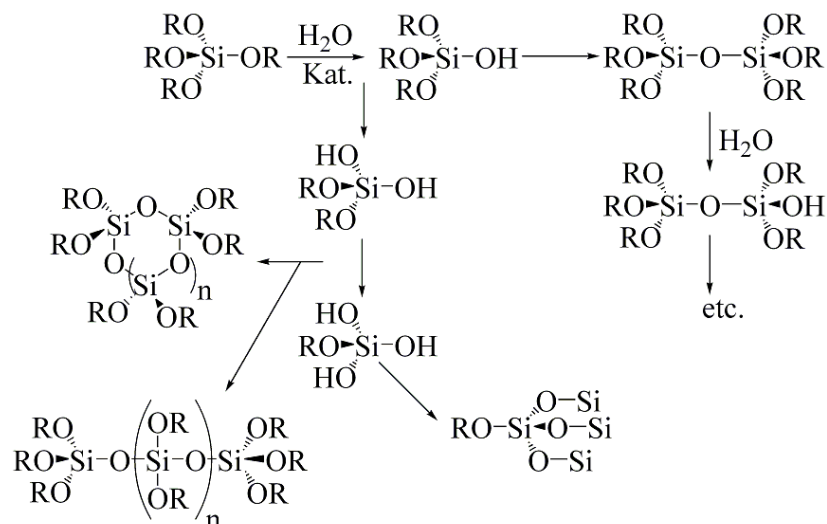
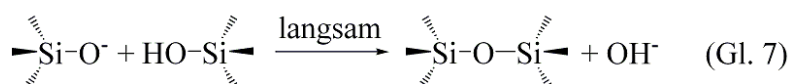
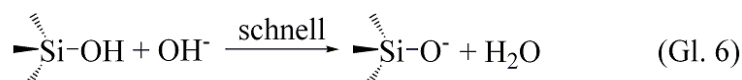


Abbildung 4.2.2: Konkurrierende Reaktionsabfolgen bei der Silan-Polykondensation ^[31].

Im weiteren Verlauf konkurrieren daher eine Vielzahl von Prozessen wie Kondensationsreaktionen unter Wasserabspaltung, Kondensationen unter Alkoholabspaltung, die entsprechenden Rückreaktionen - die in Folge zu Umlagerungsreaktionen führen können - Ringschlussreaktionen, sowie Ringöffnungsreaktionen (Abbildung 4.2.2) ^[31]. Dabei spielen der pH-Wert der Reaktionslösung, der Hydrolysegrad der reagierenden Silan-Spezies und der Wassergehalt der Reaktionslösung eine entscheidende Rolle. Z.B. ist im basekatalysierten Fall zu beachten, dass Silanole ($pK_a \sim 7 - 11$) acider sind als Alkohole ($pK_a \sim 18$) bzw. Wasser ($pK_a = 15,6$) ^[1] und somit im basisch katalysierten Fall deprotoniert, d.h. als Silanolate vorliegen, welche bei der Kondensationsreaktion damit die vorherrschende nukleophile Spezies sind (Gl. 7) ^[30, 33].



In diesem Zusammenhang ist der elektronenziehende Effekt der Alkoxygruppen von Bedeutung, da dadurch das Silanolat stabilisiert wird. Ein Silanol ist umso acider, je mehr Alkoxygruppen vorhanden sind, wobei dieser Effekt auch gegebenenfalls durch mögliche Wasserstoffbrückenbindungen in seiner Stärke verändert werden kann (Abbildung 4.2.3) ^[1].

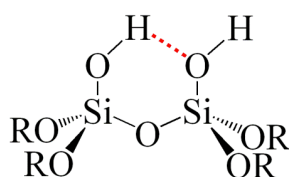


Abbildung 4.2.3: Wasserstoffbrückenbindungen innerhalb einer Silanol-Spezies ^[1].

Noch acider sind allerdings Silanole in hochkondensierten Spezies (HO-Si(O-Si-)₃)^[30, 34], sodass diese in noch höherem Maße deprotoniert vorliegen, wodurch Kondensationsreaktionen bevorzugt zwischen solchen hochkondensierten Spezies und kaum kondensierten neutralen Spezies abläuft^[30, 33]. D.h. die Dimerisierungsgeschwindigkeit sollte niedrig sein, aber einmal gebildet, reagiert ein solches Dimer bevorzugt mit Monomer weiter zu Trimeren, Tetrameren und Oligomeren^[30]. Die Kondensationsgeschwindigkeit ist im neutralen Bereich am höchsten, da hier die höchsten Konzentrationen von protonierten und unprotonierten Silanolen vorliegen^[30]. Sterische Effekte der Alkoxygruppen spielen ebenfalls eine wichtige Rolle. Generell gilt, dass die Hydrolysegeschwindigkeit umso stärker sinkt, je länger und verzweigter die Alkoxygruppen sind^[1, 30, 35]. Daher wird Tetramethoxysilan viel schneller hydrolysiert als Tetraethoxysilan und dieses wiederum deutlich schneller als z.B. Tetrabutoxysilan. Der Austausch einer Alkoxygruppe durch eine Alkylgruppe (R-Si(OR)₃) führt auch zu Veränderungen in der Acidität, da eine höhere Elektronendichte am Siliciumatom vorliegt. Dadurch wird die Stabilität von Verbindungen mit einer positiven Partialladung am Siliciumatom erhöht und mit negativer Partialladung erniedrigt. Folglich steigt die Hydrolysegeschwindigkeit eines Trialkoxysilans im Sauren an, wogegen sie im Basischen kleiner wird (Abbildung 4.2.4)^[30].

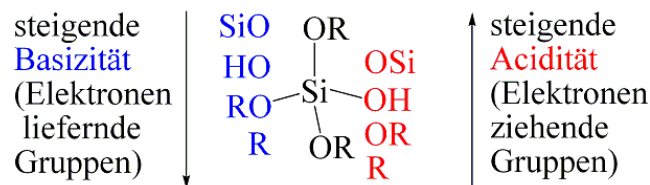
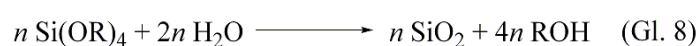


Abbildung 4.2.4: Trend der Basizität und Acidität^[30].

Dies führt im Folgenden zu der Annahme, dass unter sauren Bedingungen die Hydrolysegeschwindigkeit nach jedem Hydrolyseschritt sinkt (stärker Elektronen ziehende Hydroxygruppe ersetzt Alkoxygruppe), wogegen sie unter basischen Bedingungen nach jedem Hydrolyseschritt ansteigt^[30]. Dies zeigt den großen Effekt der jeweiligen Reste in Trialkoxysilanen, welche durch ihre elektronischen und sterischen Effekte große Auswirkungen auf die Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen haben und damit auch auf das entstehende Produkt. Neben den genannten Effekten spielt auch das Verhältnis $r = n(\text{H}_2\text{O}) / n(\text{Si})$ eine entscheidende Rolle, da es maßgeblich für den Ablauf der Hydrolyse-reaktionen ist. Formal ist ein Verhältnis von $r = 2$ für die vollständige Hydrolyse und Kondensation ausreichend^[30]:



^{29}Si -NMR-Untersuchungen ^[36] im Säuren mit drei verschiedenen Verhältnissen ($r = 0,3$ (wenig Wasser), $r = 4$ und $r = 10$ (viel Wasser)) zeigen, dass die Hydrolyse bei höherem Wassergehalt beschleunigt wird. Zu bedenken ist jedoch, dass eine Erhöhung des Wassergehaltes bei gleichbleibendem Solvens- und Silan-Gehalt zu einer geringeren Konzentration des Silans führt. Das wiederum führt zu einer Erniedrigung der Hydrolyse- und Kondensationsgeschwindigkeit im Vergleich zum unverdünnten System ^[30].

Dieses äußerst komplexe Zusammenspiel der verschiedensten Parameter erklärt die Vielzahl an möglichen Produkten der Polykondensation, welche in verschiedenen Reaktionsmechanismen begründet sind. Ganz generell führt der säurekatalysierte Reaktionsweg eher zu polymerartigen Strukturen und der basekatalysierte eher zu partikelartigen Gebilden (Abbildung 4.2.5). Die dem zugrundeliegenden möglichen Reaktionsmechanismen sind in Abbildung 4.2.6 schematisch zusammengefasst und werden im Folgenden näher erläutert ^[30, 37].

Abhängig von den vorliegenden Reaktionsbedingungen kann das Wachstum in Silikat-Systemen auf verschiedene Weisen erfolgen. So kann das Wachstum entweder vornehmlich dadurch erfolgen, dass frisch gebildete Cluster mit Monomeren Kondensationsreaktionen eingehen und dadurch weiter anwachsen. Oder die Cluster können dadurch weiterwachsen, dass sie mit anderen vorhandenen Clustern Kondensationsreaktionen eingehen ^[30]. Je nachdem spricht man dann von Monomer-Cluster- bzw. von Cluster-Cluster-Wachstum.

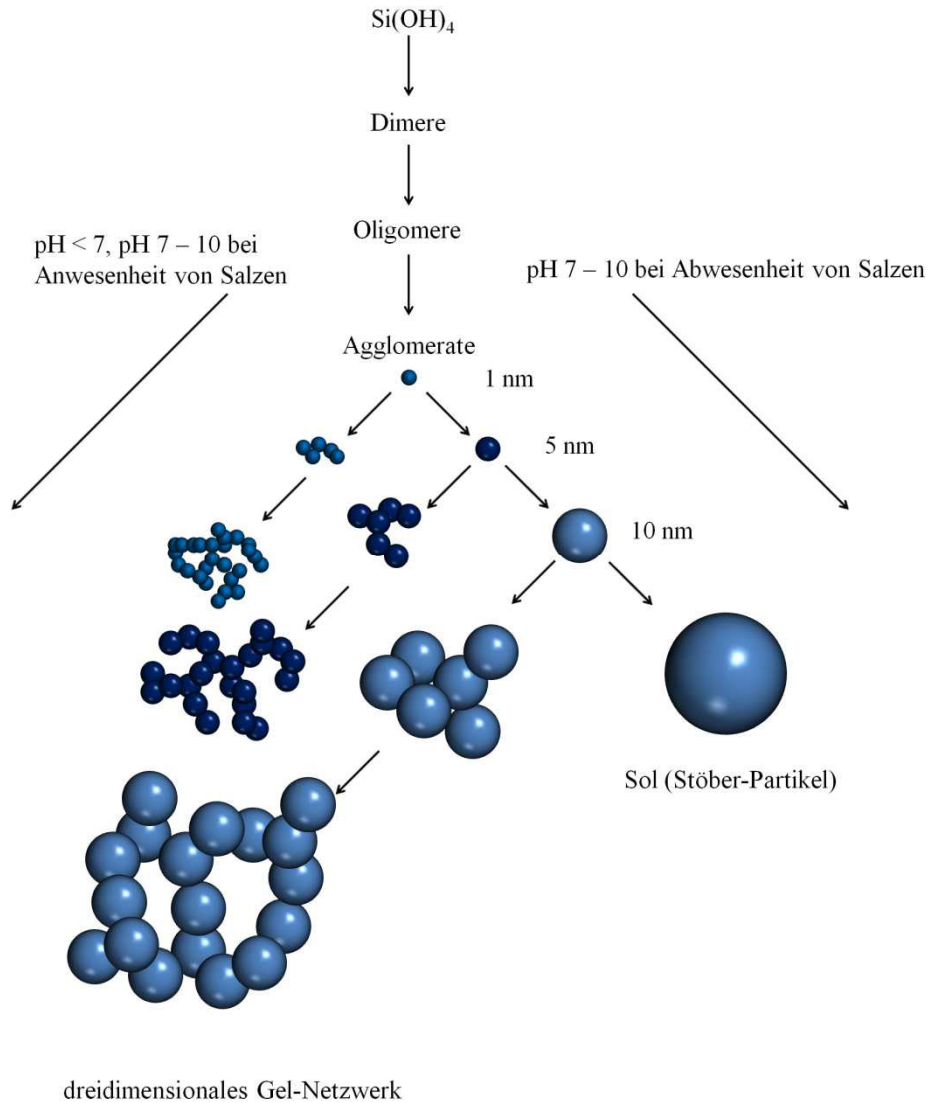


Abbildung 4.2.5: Säure- und basekatalysierte Reaktionswege der Silan-Polykondensation und daraus folgende Morphologie der SiO_2 -Gebilde ^[30].

	REACTION-LIMITED	BALLISTIC	DIFFUSION-LIMITED
MONOMER-CLUSTER	EDEN $D = 3.00$	YOLD $D = 3.00$	WITTEN-SANDER $D = 2.50$
CLUSTER-CLUSTER	RLCA $D = 2.09$	SUTHERLAND $D = 1.95$	DLCA $D = 1.80$

Abbildung 4.2.6: Kinetische Wachstumsmodelle und daraus entstehende Gebilde ^[30].

Für das bessere Verständnis muss zuvor noch die Q^n -Nomenklatur eingeführt werden. Dabei steht n für die Anzahl der Bindungen eines zentralen Siliciumatoms über Sauerstoffatome zu

anderen Siliciumatomen. D.h. n kann Werte von 0 bis 4 annehmen (Abbildung 4.2.7). Tetraethoxysilan (TEOS, $(\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4)$) und Kieselsäure ($\text{Si}(\text{OH})_4$) bestehen demnach aus Q^0 -Einheiten. Ein Siliciumatom in der Mitte einer Kette besteht aus einer Q^2 -Einheit und ein vierfach koordiniertes Siliciumatom in Kieselglas stellt eine Q^4 -Einheit dar.

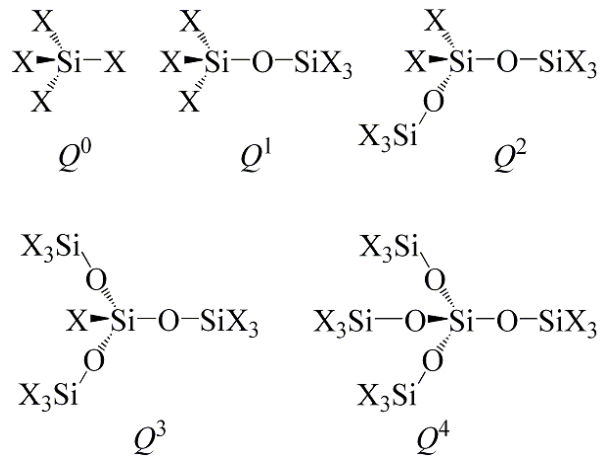
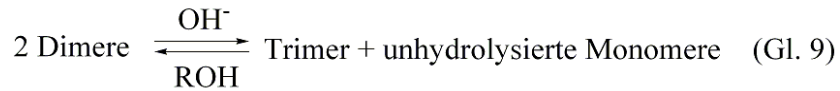


Abbildung 4.2.7: Q^n -Nomenklatur mit $X = \text{OH}, \text{OR}$.

4.2.1 Monomer-Cluster Wachstum

Damit Monomer-Cluster Wachstum ablaufen kann, muss eine kontinuierliche Monomer-Quelle vorhanden sein und das Monomer muss bevorzugt mit Clustern und nicht mit anderen Monomeren reagieren^[30]. ²⁹Si-NMR Untersuchungen^[38] im Bereich von pH 5 bis 7 zeigen, dass über die gesamte Reaktionszeit hinweg Monomer (Q^0 -Einheiten) vorhanden ist. Im Bereich um pH = 1 werden hingegen eher Q^2 , Q^3 und Q^4 -Einheiten gefunden und im Alkalischen zeigt sich ein Trend zur Maximierung von Q^0 - und Q^4 -Einheiten auf Kosten von Q^3 - und Q^2 -Einheiten^[30, 39]. Somit liegt also im neutralen und im basischen Bereich eine für Monomer-Cluster Wachstum benötigte Monomer-Quelle (Q^0 -Einheiten) vor. Für diesen Sachverhalt gibt es mehrere Erklärungsansätze. Zum einen steigt die Hydrolysegeschwindigkeit der Silan-Bindungen von pH = 7 bis pH = 4 um drei Größenordnungen an^[30]. Da die Hydrolyse bevorzugt an weniger stark kondensierten Q^1 -Einheiten abläuft^[33], ist die Bildung von Monomer das Nebenprodukt der Hydrolyse der Silan-Bindungen. Dieser Hydrolyseschritt ist eine Umlagerung und verläuft nach den Arbeiten von Klemperer und Ramamurthi^[40] basisch katalysiert gemäß (Gl. 9) ab. Dabei entsteht unhydrolysiertes Monomer als Nebenprodukt.



Zudem ist die Hydrolysegeschwindigkeit im neutralen am niedrigsten und da die Geschwindigkeit der Alkohol freisetzenden Kondensationsreaktion niedriger ist als die Geschwindigkeit der Wasser freisetzenden ^[30, 41], verbleiben unhydrolysierte bzw. teilhydrolysierte Monomere auch über den Gelpunkt hinaus vorhanden. Dies führt dann wohl zu der hohen Konzentration an Monomer im neutralen und basischen Bereich ^[30]. Bei höheren Werten als etwa pH = 2 verläuft die Kondensationsreaktion hauptsächlich zwischen einem nukleophilen deprotonierten Silanol und einem neutralen Silanol ^[30]. Dabei ist die am höchsten kondensierte Einheit die acideste und somit am ehesten deprotoniert, wogegen die am wenigsten kondensierte Spezies, d.h. Monomer am wenigsten deprotoniert ist. Dadurch ergibt sich im basekatalysierten Fall ein Kondensationsmechanismus nach dem Monomer-Cluster-Wachstumsmodell ^[30].

Dieses Monomer-Cluster-Aggregationsmodell kann nun entweder unter diffusionslimitierten oder unter reaktionslimitierten Bedingungen ablaufen. Das diffusionslimitierte Monomer-Cluster-Aggregationsmodell (DLMCA) wird durch das Witten und Sander Modell beschrieben ^[30, 42]. Dabei treten die Monomere willkürlich weit entfernt vom zentralen Cluster auf und nähern sich über einen „*random walk*“ an den Cluster an. Bei Kontakt mit dem Cluster wird eine irreversible Bindungsbildung an diesem ersten Kontaktpunkt angenommen. D.h. das Monomer wird mit höherer Wahrscheinlichkeit von einem der äußeren „Arme“ abgefangen, wodurch bevorzugtes Wachstum in den äußeren Regionen eintritt. So entstehen fraktale Objekte, deren Dichte radial vom Zentrum des Clusters nach außen hin abnehmen sollte ^[30].

Im anderen Fall des reaktionslimitierten Monomer-Cluster Aggregationsmodells (RLMCA) wird dagegen eine Barriere angenommen, welche die Bindungsbildung zwischen Monomer und Cluster behindert. Dadurch wird die Anbindungswahrscheinlichkeit des Monomers (Kondensationswahrscheinlichkeit) reduziert, weshalb viele Zusammenstöße zwischen Monomer und Cluster bis zu einer endgültigen Bindungsbildung ablaufen müssen ^[30]. Die lokalen Anbindungsstellen werden also sozusagen von dem Monomer abgetastet. Dabei ist die Anbindung dann durch diese lokale Umgebung bestimmt und nicht durch die Gesamtstruktur des Clusters ^[30, 43]. Dieses Modell wurde von Keefer ^[43] mit dem Eden-Modell simuliert, welches eigentlich für das Wachstum von Mikroorganismen entwickelt wurde. Da alle Stellen als zugänglich angenommen werden und die gleiche

Wahrscheinlichkeit einer Bindungsbildung besitzen, ergeben sich somit kompakte, glatte Cluster^[30]. Bei den Silikaten ist die Kondensationsgeschwindigkeit klein genug um ein reaktionslimitiertes Wachstum annehmen zu können. Daher kann man davon ausgehen, dass im Neutralen und Basischen das reaktionslimitierte Monomer-Cluster Aggregationsmodell gilt und zu kompakten und glatten Strukturen führt^[30, 43]. Keefer erweitert das Modell auch zu einem „vergifteten“ Eden-Wachstums-Modell^[43]. Dabei werden noch vorhandene Alkoxygruppen als „vergiftete“ Stellen angenommen, welche keine Kondensationsreaktion eingehen. Dadurch entstehen je nach Anzahl der Alkoxygruppen Cluster mit einheitlicher Porosität bis hin zu Objekten mit verschiedenartiger Porosität im Inneren verglichen mit der Oberflächenregion^[30].

Dieses Modell ist relevant für den neutralen pH Bereich, in dem die Hydrolysegeschwindigkeit am niedrigsten ist. Es wird weiter angenommen, dass die Ether (ROR) bildende Kondensationsreaktion verboten ist und die Alkohol (HOR) bildende Kondensationsreaktion langsamer als die Wasser (HOH) bildende abläuft. Wenn unhydrolysierte Alkoxyreste einmal in den Cluster mit eingebaut werden, verbleiben diese dauerhaft, da sie für eine Hydrolysereaktion als nicht mehr zugänglich gelten^[30, 43]. Höhere pH-Werte und / oder höhere Wassergehalte bedingen eine komplettere Hydrolyse für alle kondensierten Einheiten (Q^1 bis Q^3) und führen zu einem Übergang des „vergifteten“ Eden-Modells hin zu dem „normalen“ Eden-Modell^[30].

Die von Iler^[33] untersuchten, kommerziell erhältlichen Silicas werden bei hohen pH-Werten hergestellt und werden seinen Angaben zufolge nach dem klassischen Nukleationsmechanismus mit anschließendem Wachstum gebildet^[30]. D.h. mit Erreichen der kritischen Übersättigung bilden sich Keime, welche durch anschließende Monomeranbindung wachsen. Das Monomer ($\text{Si}(\text{OH})_4$) wird dabei zu Anfang von der übersättigten Lösung bereitgestellt und bildet sich nach Unterschreiten der Übersättigung kontinuierlich aus vorhandenen Oligomeren durch Kettenabbaureaktionen. Da die Monomere weniger acide sind als die höher kondensierten Spezies verläuft die Kondensation bevorzugt zwischen Monomer und den vorhandenen Clustern ab und nicht zwischen Monomer und Monomer^[30].

Demgegenüber stehen die Arbeiten von Bogush und Zukoski^[44], in denen mittels TEM über den gesamten Reaktionszeitraum hinweg kleinere Aggregate gezeigt werden. Sie schlussfolgern daraus, dass die Nukleation nicht nur als einmaliges kurzes Ereignis abläuft, sondern die Monomer-Konzentration wohl die ganze Zeit über der kritischen Übersättigungsgrenze liegt. Dies führt zur Annahme eines Nukleations- und

Aggregationsmodells ^[30]. Obwohl die kleinen Aggregate negativ geladen sind, sind sie aufgrund ihrer kleinen Größe wohl nicht stabil und verursachen Aggregation. Die Monodispersität der Partikel erklärt sich dann aus größenabhängigen Aggregationsgeschwindigkeiten in Kombination mit dem Ostwald-Reifungsprozess ^[30]. Die monodispersen Silicas aus dem Stöber-Prozess entstehen demnach nach einem reaktionslimitierten Monomer-Cluster Wachstumsmodell über zwei Längenskalen ^[30]. Kleine Primärpartikel entstehen durch Nukleation und Wachstum sowie Ostwald-Reifung, und wiederholte Auflösung und Nukleation führt dazu, dass reaktionslimitierte Bedingungen vorliegen und eine durchgehende Monomerquelle vorhanden ist, weshalb das Eden-Modell vorliegt. Die größeren Aggregate wachsen demnach nach reaktionslimitierter Monomer-Cluster Aggregation, wobei die Primärpartikel die Monomerquelle darstellen ^[30].

Zusammenfassend lässt sich das Wachstum im neutralen und basischen Bereich durch die reaktionslimitierten Monomer-Cluster Wachstumsmodelle (Eden-Modell und „vergiftetes“ Eden-Modell) beschreiben ^[30]. Dabei ist es unwahrscheinlich, dass das Wachstum nur durch Monomer-Addition an Cluster erfolgt, was strukturelle Unterschiede im Vergleich zu den strengen Voraussagen des Modells annehmen lässt. Im neutralen und basischen Bereich stellen die Nebenprodukte der Hydrolyse bzw. Alkoholyse der Silan-Bindung und von Umlagerungsreaktionen eine wichtige Monomerquelle dar ^[30]. Dies ermöglicht die beiden wichtigen Bedingungen für ein reaktionslimitiertes Monomer-Cluster Wachstum. Zum einen steht kontinuierlich Monomer zur Verfügung und zum anderen stellt die wiederholte Depolymerisation und Repolymerisation die reaktionslimitierten Bedingungen sicher. Dies ist der Fall, da die Hydrolyse der Si-O-Si-Bindungen bevorzugt an weniger stabilen Stellen abläuft (Q^1 -Spezies) und somit die Bildung stabilerer Konfigurationen auf Kosten der instabileren bedingt ^[30]. Dadurch binden die Monomere letztendlich auch bevorzugt an den stabileren Stellen an und nicht an den Stellen des ersten Kontaktes.

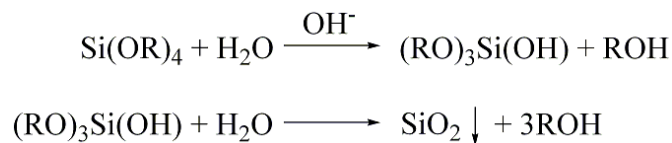
Zerda et al. ^[45] schlussfolgern aus ihren Raman-Untersuchungen, dass neutrale und basische Bedingungen die Bildung von größeren, stärker kondensierten Partikeln im Vergleich zu sauren Bedingungen vor der Gelierung fördern. Sie diskutieren, dass im basischen und neutralen Bereich mehr verbrückende Sauerstoff-Atome vorhanden sind als im sauren Bereich. Dies wird auch durch weitere Arbeiten unterstützt ^[46, 47], bei denen ein saures System (pH = 1) und ein „basisches System“ nach dem Anfangsschritt verdünnt wurden. Dabei zeigt sich im sauren System eine Entflechtung bzw. ein Aufquellen der vorhandenen Cluster, wogegen dies beim „basischen System“ nicht beobachtet wird, was zur Annahme von kompakten Clustern im „basischen System“ führt ^[30].

4.2.2 Cluster-Cluster Wachstum

Das Cluster-Cluster Wachstumsmodell geht von einem „See“ von Monomeren aus, die „random walks“ unternehmen und Cluster bilden, welche ihr Wachstum durch Kondensation miteinander und mit dem verbleibenden Monomer fortsetzen^[30]. Unter diffusionslimitierten Bedingungen (DLCA) wird die Anbindung beim ersten Kontakt als irreversibel betrachtet, wogegen bei reaktionslimitierten Bedingungen (RLCA) die Anbindungswahrscheinlichkeit an die jeweils vorhandenen Stellen als nicht gleich betrachtet wird^[30]. Verglichen mit Monomer-Cluster Wachstum verursacht die starke gegenseitige sterische Abschirmung miteinander kollidierender Cluster auch unter reaktionslimitierten Bedingungen sehr offene und fraktale Strukturen. „Im Gegensatz zum Monomer-Cluster Wachstum produziert Cluster-Cluster Wachstum daher Objekte ohne klares Zentrum. Cluster-Cluster Wachstum wird erwartet, wenn keine kontinuierliche Monomer-Quelle vorliegt und wenn kein Mechanismus vorherrscht, der vornehmlich Reaktionen von niedermolekularen Spezies mit höhermolekularen Spezies ablaufen lässt“^[48]. Dies scheint im Sauren der Fall zu sein, da z.B. bei $\text{pH} = 1$ die Reaktionslösung an Monomer verarmt ist. Die Konzentration der Q^4 -Spezies ist viel geringer als im neutralen Bereich und die Hydrolyse ist im stark Sauren vor Erreichen des Gel-Punktes abgeschlossen, d.h. die Kondensationsgeschwindigkeit ist wohl im Vergleich zur Hydrolysegeschwindigkeit gering^[48]. „Unter $\text{pH} \sim 3$ ist die Hydrolysegeschwindigkeit der Si-O-Si-Bindungen minimiert und unter $\text{pH} = 2$ (isoelektrischer Punkt der Silicas) verläuft die Kondensation nach Mechanismen mit protonierten Silanol- bzw. Alkoxid-Spezies“^[48]. Wenn alle Spezies soweit hydrolysiert sind können sie Dimere bzw. höher molekulare Spezies bilden, was mit einer Verarmung an Monomer einhergeht. Die Kondensation verläuft anfangs bevorzugt über die basischsten Silicat Spezies, also Q^0 -Einheiten (Monomer) und Q^1 -Einheiten (Kettenendgruppen). Nachdem das Monomer verbraucht ist, läuft die Kondensation dann bevorzugt zwischen Q^1 -Einheiten und acideren Q^2 - bzw. Q^3 -Einheiten (Kettenendgruppen und Gruppen inmitten einer Kette) ab^[48]. Da die Geschwindigkeit der Hydrolyse der Si-O-Si-Bindungen niedrig ist und daher Umlagerungsreaktionen (Gl. 9) kaum ablaufen, führt dies zu offenen, zufällig verzweigten Strukturen, weil nach dem Verbrauch der ursprünglichen Monomerquelle kein weiteres Monomer mehr zur Füllung der Lücken zur Verfügung steht. Deshalb liegt bei sauren Bedingungen am Anfang des Kondensationsprozesses ein reaktionslimitierter Cluster-Cluster Wachstumsmechanismus (RLCA) vor, der zu sehr offenen, fraktalen Strukturen führt^[48].

4.3 Stöber-Partikel

Seit den Arbeiten von Werner Stöber, Arthur Fink und Ernst Bohn ^[4] aus dem Jahre 1968 ist die Synthese zur Herstellung von monodispersen Siliciumdioxid-Nanopartikeln bekannt und wird seit dem in vielen Arbeiten weiter erforscht und modifiziert ^[49 - 52, 55 - 68, 70 - 73, 193 - 199]. In der Arbeit von Stöber wird der Einfluss verschiedener Tetraalkoxysilane in verschiedenen Alkoholen bei unterschiedlichen Ammoniakkonzentrationen und Wassergehalten auf das Wachstumsverhalten von sphärischen SiO₂-Nanopartikeln untersucht. Der Konzentrationsbereich der Edukte erstreckt sich über $c(\text{TEOS}) = 0,1 - 0,5 \text{ mol/L}$, $c(\text{H}_2\text{O}) = 0,5 - 17 \text{ mol/L}$ und $c(\text{NH}_3) = 0,1 - 3 \text{ mol/L}$ ^[4, 49]. Dabei können SiO₂-Populationen mit einem Durchmesser von 5 nm bis zu über 2 µm hergestellt werden ^[49, 50]. Der Prozess beginnt mit den in Abschnitt 3.2 gezeigten Hydrolysereaktionen (Gl. 1) der Tetraalkoxysilane gefolgt von den Kondensationsreaktionen (Gl. 2 und Gl. 3) der entsprechenden Hydrolysate bzw. Teilhydrolysate. Ganz vereinfacht lässt sich die Reaktion mit folgendem Reaktionsschema ausdrücken.



Für den Wachstumsmechanismus werden hauptsächlich zwei verschiedene Modelle diskutiert ^[51]. Zum einen die Addition von Monomer an vorhandene Cluster (Monomer-Cluster Wachstum, siehe Abschnitt 4.2) ^[50, 52, 53], d.h. Wachstum gemäß dem Modell von LaMer und Dinegar ^[54] und zum anderen die kontrollierte Aggregation von kleinen Clustern an vorhandene Cluster (Cluster-Cluster Wachstum, siehe Abschnitt 4.2) ^[55 - 57], d.h. es muss ein kontinuierlicher Nukleationsprozess während der Reaktion ablaufen.

Zur genaueren Klärung wurde eine Vielzahl an analytischen Methoden genutzt. Darunter NMR ^[36, 38, 41, 45, 49, 58 - 60], Raman-Spektroskopie ^[45, 52], TEM ^[54, 58 - 63] und Cryo-TEM ^[59], Lichtstreuung ^[50, 52, 58, 60, 62 - 64], Kleinwinkel-Röntgenstreuung (SAXS, small angle x-Ray scattering) ^[62, 65 - 68] sowie Leitfähigkeitsmessungen ^[55].

Daraus ergeben sich unterschiedliche Hinweise für die zwei Wachstumsmodelle und auch leichte Variationen werden vorgestellt, die u.a. eine Kombination von beiden Mechanismen beinhalten. Bei dem Monomer-Cluster Wachstumsmodell resultiert die hohe Monodispersität der Partikel gemäß dem zugrundeliegenden Modell von LaMer und Dinegar ^[54].

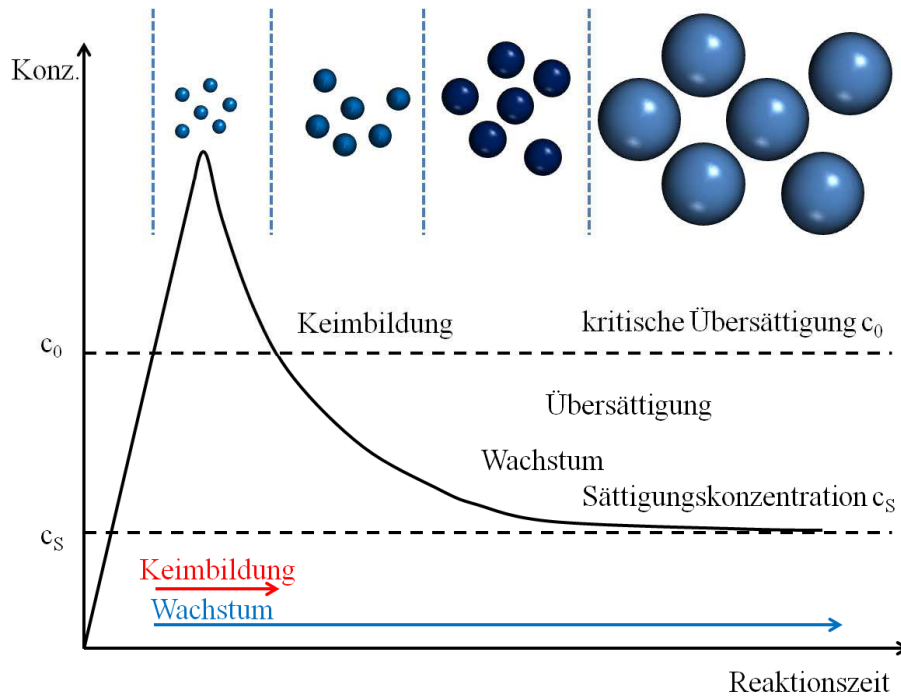


Abbildung 4.3.1: Konzentrationsverlauf einer schwerlöslichen Verbindung während einer Fällungsreaktion ^[69].

Die Reaktion beginnt mit einer Induktionsphase, in der die Hydrolysereaktionen des TEOS ablaufen. Dadurch steigt sukzessive die Konzentration von teilhydrolysiertem bzw. vollständig hydrolysiertem TEOS an. Ab einer Grenzkonzentration c_0 liegt dann eine übersättigte Lösung vor, auch als kritische Übersättigung bezeichnet. Hier beginnt schlagartig die Bildung von Keimen durch Kondensationsreaktionen zwischen den Monomeren, wodurch in kurzer Zeit sehr viele einheitlich große Keime entstehen. Durch diese Keimbildung in der Nukleationsphase wird hydrolysiertes Monomer verbraucht und die Konzentration des Monomers in der Lösung nimmt in Folge dessen schnell wieder ab. Nach Unterschreiten der kritischen Übersättigungskonzentration werden keine weiteren Keime mehr gebildet und die Reaktion geht über in die Wachstumsphase. Dabei geht das hydrolysierte Monomer nur noch Kondensationsreaktionen mit bereits vorhandenen Keimen ein, was zu Partikelwachstum führt. Zu erklären ist dieser Sachverhalt mit statistischen und reaktionsbedingten Betrachtungen. Statistisch gesehen ist bei der Vielzahl an Keimen die Wahrscheinlichkeit für ein Monomer-Molekül größer mit einem bereits gebildeten Keim zu reagieren als mit einem anderen Monomer-Molekül unter Bildung eines neuen Keims. Darüber hinaus verläuft die Kondensationsreaktion im Basischen zwischen einem Silanol und einem Silanolat (siehe Abschnitt 4.2). Da die am höchsten kondensierten Silanole (Keime) am acidesten sind, liegen sie am ehesten deprotoniert, d.h. als Silanolat vor, während die am wenigsten kondensierten Silanole (Monomer) eher in protonierter Form vorliegen. Damit verläuft die Reaktion bevorzugt zwischen einem Keim und Monomer ab und nicht zwischen zwei Monomeren. Die

Kinetik der Kondensationsreaktion bzw. Wachstumsreaktion wird dann durch die Diffusion der Monomere zur Partikeloberfläche hin bestimmt ^[52]. Das Wachstum verläuft bis schließlich eine Sättigungskonzentration (c_s) des Monomers in der Lösung erreicht wird und die Wachstumsphase beendet ist.

Unterstützt wird dieser Mechanismus durch die Arbeiten von Matsoukas und Gulari ^[50]. Dabei wird von einer langsamen Hydrolysereaktion ausgegangen, sodass die Hydrolyse des Monomers den reaktionslimitierenden Schritt darstellt. Die Nukleation geschieht in einer kurzen Zeitperiode am Anfang der Reaktion und die Stabilität der Partikel-Suspension ist abhängig von elektrostatischen Effekten. Die negative Oberflächenladung der Partikel verhindert dabei die Ausbildung von Interpartikel-Bindungen. Durch die langsame weitere Bildung von hydrolysiertem Monomer wird eine weitere Nukleation verhindert und es resultiert Wachstum durch Monomer-Addition an die vorhandenen Partikel. Die Monodispersität der Partikel wird in weiteren Arbeiten ^[53, 55] durch einen *self-sharpening* Mechanismus erklärt. Dabei wird von größenabhängigen Wachstumsgeschwindigkeiten der Partikel ausgegangen. Van Blaaderen ^[60] diskutiert einen etwas anderen Mechanismus. Demnach entstehen die Primärpartikel durch Aggregation von Silan-Substrukturen und das weitere Wachstum verläuft durch reaktionslimitierte Kondensationsreaktionen von Monomeren oder kleinen Oligomeren an die Primärpartikel.

Das Monomer-Cluster Wachstumsmodell liefert eine recht gute Beschreibung der Kinetik der Wachstumsreaktion und auch einige gute Voraussagen zur Größenverteilung und Morphologie der Partikel. Die endgültige Partikelgröße ist vornehmlich durch die Anzahl der gebildeten Keime bestimmt. Werden viele Keime gebildet, dann wird viel Monomer am Anfang der Reaktion verbraucht und es steht nur noch relativ wenig Monomer für die Wachstumsphase zur Verfügung. Dies führt zur Bildung von kleinen Partikeln. Bei einer geringen Anzahl an Keimen steht weitaus mehr Monomer in der Wachstumsphase zur Verfügung und es bilden sich größere Partikel aus. Zudem liefert die Annahme einer kurzen und schlagartigen Nukleationsphase am Anfang der Reaktion eine Begründung für die enge Größenverteilung der Partikel am Ende des Stöber-Prozesses. Allerdings gibt es auch unzutreffende Voraussagen des Modells. Gemäß dem postulierten Mechanismus werden glatte, sphärische Partikel erwartet. Die resultierenden Stöber Partikel weisen allerdings eine mehr oder weniger ausgeprägte Porenstruktur (Mesoporen) auf ^[70]. Zudem steht die geringe Dichte der Partikel nicht im Einklang mit dem Mechanismus und auch die Dichtezunahme der Stöber-Partikel von innen nach außen ^[64] wird mit dem Modell nicht ausreichend erklärt.

Bei dem Cluster-Cluster Wachstumsmodell liegt ein etwas anderer Reaktionsprozess zugrunde. Bogush ^[55,56] postuliert seinen Untersuchungen gemäß, dass die kritische Konzentration während fast der gesamten Reaktionszeit überschritten ist und kontinuierlich Nukleation stattfindet. Das Wachstum resultiert aus der Bildung von Primärpartikeln, an welche sich anschließend kleinere Subpartikel (Durchmesser im Bereich weniger Nanometer), die kontinuierlich gebildet werden, anlagern. Burneau ^[71] spricht von einer bevorzugten $\text{Si}_{10}\text{O}_{12}(\text{OR})_{16}$ Einheit, welche die dominante Subpartikel-Spezies darstellen soll. Chen ^[72] spricht etwas allgemeiner von $\text{Si}_x\text{O}_y(\text{OH})_z$ Einheiten, die sich entweder auf der Oberfläche anlagern, oder bei Überschreiten einer bestimmten Konzentration neue Partikel bilden können. Die Suche nach diesen Oligomeren Spezies ist allerdings äußerst schwierig und wurde bisher hauptsächlich mit Cryo-TEM Untersuchungen von Bailey ^[59] und mit SAXS-Untersuchungen durchgeführt. Bailey postuliert seinen Beobachtungen nach am Anfang der Reaktion die Bildung von verästelten Primärpartikeln mit niedrigen Dichten. Diese wachsen durch Monomer Addition und durchlaufen auch eine intramolekulare Quervernetzung, was zur Verdichtung der Partikel führt (dies ist auch eine Erklärung für die Dichtezunahme der Partikel von innen nach außen). Anschließend kollabieren sie im weiteren Verlauf zu kolloidal stabilen Keimen. Neben diesen Keimen konnten mithilfe der Cryo-TEM Untersuchungen noch weiterhin verästelte Aggregate mit niedrigen Dichten nachgewiesen werden. Daher geht Bailey von einem Wachstum der Primärpartikel durch Monomer-Addition und Anlagerung der verzweigten Aggregate aus. Die größeren Partikel wachsen dabei aufgrund der ausgebildeten ionischen Doppelschicht nicht zusammen. Green ^[49] untersuchte die Bildung der Primärpartikel und deren weitere Evolution mithilfe von ²⁹Si-NMR und SAXS Untersuchungen in Ethanol und Methanol als Lösungsmittel. Dabei konnte er zuerst hydrolysiertes Monomer (hauptsächlich einfach hydrolysiert) nachweisen. Die ersten polymeren Spezies, die entstehen, sind seinen Beobachtungen zufolge fraktale und offene Einheiten. Diese sind in Ethanol (Gyrationsradius der Partikel, $R_g \approx 7 - 8 \text{ nm}$) etwa doppelt so groß im Vergleich zum Methanol System ($R_g \approx 3 - 4 \text{ nm}$). Dies wird auf die höhere Übersättigungskonzentration des einfach hydrolysierten Monomers in Methanol zurückgeführt, sofern von identischen Oberflächenenergien der Keime in beiden Systemen ausgegangen werden kann. Demnach wird die Bildung der ersten Primärpartikel thermodynamisch durch die Übersättigung des hydrolysierten Monomers kontrolliert. Des Weiteren wird durch das Solvens auch die Induktionsperiode beeinflusst, da TEOS in Ethanol eine langsamere Hydrolysegeschwindigkeit aufweist als in Methanol.

Generell ist bei langkettigeren Alkoholen eine langsamere Hydrolysegeschwindigkeit zu beobachten, was auf die höheren Viskositäten und damit einhergehenden kleineren Diffusionskonstanten der Wassermoleküle in diesen Alkoholen zurückgeführt wird. Die Größe der Primärpartikel wird allerdings auch auf die unterschiedlichen Polaritäten des Lösungsmittels zurückgeführt. Durch Wechsel des Lösungsmittels hin zu höheren Polaritäten (von Ethanol zu Methanol) resultieren kleinere Partikel und hin zu geringeren Polaritäten (von Ethanol zu *i*-Propanol oder *n*-Butanol) größere Partikel ^[4].

Pontoni ^[65] nutzt SAXS Untersuchungen zur Klärung des Wachstumsmechanismus. Seine gewählten Reaktionsbedingungen führen zu einer sehr kurzen Induktionsperiode. Die Anzahl der wachsenden Partikel bleibt seinen Ergebnissen zufolge über den Reaktionszeitraum hinweg konstant und er geht von einem Wachstum durch Addition von frisch gebildeten Oligomeren an die kolloidal stabilen Partikel aus. Auch Boukari ^[66-68] nutzt SAXS Untersuchungen zur Klärung des Wachstumsmechanismus. Er beobachtet Primärpartikel ($R_g \approx 10$ nm), welche polymerartig und fraktal sind. Die Fraktalität führt er auf eine unvollständige Hydrolyse zurück. Im weiteren Verlauf schreitet die Hydrolyse fort und die Strukturen verdichten sich durch intramolekulare Reaktionen im Inneren. Dadurch vollzieht sich ein Übergang von *mass fractals* (gesamtes polymeres Gebilde fraktal) hin zu *surface fractals* (dichter Kern mit fraktaler Oberfläche). Die fortschreitende Hydrolyse an der Oberfläche und die weitere Anlagerung von teilweise hydrolysierten Spezies führt dann im Weiteren zu einem Glättungsprozess (*smoothing*) und zu einem Übergang der *surface fractals* hin zu nichtfraktalen, kompakten Partikeln. Da er nur unhydrolysiertes und einfach hydrolysiertes Monomer nachweisen kann, postuliert er einen reaktionslimitierten Aggregationsprozess (RLA) nach dem vergifteten Eden-Modell am Anfang des Wachstumsprozesses.

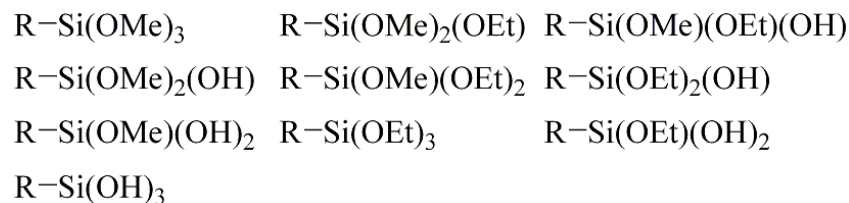
Der weitere Verlauf des Wachstums (Verdichtung durch Intrapartikel-Kondensation und Glättung) verläuft dann allerdings nicht mehr nach dem vergifteten Eden-Modell, sondern eher nach dem Eden-Modell. Damit liegen wohl verschiedene Wachstumsphasen vor, die aus einer Kombination der möglichen Mechanismen bestehen. In weiterführenden Arbeiten ^[67, 68] bei niedrigen Wasser- und Ammoniakkonzentrationen kann er auch einen Anstieg der Partikelanzahl über den Reaktionszeitraum hinweg zeigen, d.h. fortlaufende Nukleation. Das legt die Schlussfolgerung nahe, dass das Modell von LaMer und Dinegar mit der kurzen Nukleationsperiode zu Beginn der Reaktion von den Reaktionsbedingungen abhängt und nicht zwangsläufig vorliegt. Diesen Untersuchungen nach ergibt sich somit ein kombinierter Wachstumsmechanismus. Die polymerartigen Primärpartikel (*mass fractals*) bilden sich

durch reaktionslimitierte Aggregation (RLA) und das Vorliegen von verschiedenen fraktalen Dimensionen spricht für eine kontinuierliche Nukleation am Anfang der Reaktion. Nach der Bildung von Partikeln mit geringeren fraktalen Dimensionen (*surface fractals*) vollzieht sich dann ein Übergang hin zu Wachstum durch die Anlagerung von (teilweise) hydrolysiertem Monomer.

Zu beachten ist allerdings, dass die verschiedenen Untersuchungen bei unterschiedlichen Konzentrationen der Edukte durchgeführt wurden, was unterschiedliche Wachstumsmechanismen bedingen kann. Der vorliegende Wassergehalt hat einen starken Einfluss auf die Partikelgröße und die Porosität der Partikel ^[58, 61, 62]. Ein niedriger Wassergehalt führt zu kleineren Partikeln mit höherer Porosität, wogegen ein höherer Wassergehalt zu größeren Partikeln mit verringerter Porosität führt ^[58]. Wichtig ist auch die Kombination des verwendeten Alkohols und der Alkoxygruppen des Tetraalkoxysilans. So finden z.B. bei der Kombination von Methoxysilanen in Ethanol Austauschreaktionen statt, sodass gemischte Methoxy-/Ethoxysilane gebildet werden und schließlich in Ethoxysilane überführt werden.



Für das gezeigte Methoxysilan RSi(OMe)_3 ergeben sich in Ethanol als Lösungsmittel damit folgende vorliegenden Spezies:



Dies lässt erahnen welche große Anzahl an unterschiedlicher Dimeren und Trimeren etc. im weiteren Verlauf vorliegen, welche alle unterschiedliche Hydrolyse- und Kondensationsgeschwindigkeiten aufweisen. Die verwendeten Alkoxysilane, der verwendete Alkohol, die Ammoniakkonzentration und der Wassergehalt bilden also ein höchst komplexes Zusammenspiel aller Parameter, welches die Partikelgröße und Morphologie bestimmt. Dabei ist noch zu beachten, dass die Veränderung der Konzentration einer Komponente auch die Konzentration der anderen Komponenten verändert, was zu gegenteiligen Effekten führen kann. Zudem haben die Reaktionstemperatur sowie die Rührgeschwindigkeit einen großen Einfluss auf den Ablauf der Synthese. Gemäß den Arbeiten von Epstein et al. ^[73] bewirkt eine höhere Temperatur die Bildung von kleineren Partikeln, was mit einer schnelleren Kondensationsgeschwindigkeit begründet wird.

4.4 Carbon Nanotubes

Bei Carbon Nanotubes handelt es sich um lange Röhren, welche aus sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffschichten bestehen ^[74, 75]. Erstmals nachgewiesen wurden sie von Iijima 1991 ^[76]. Anschaulich bestehen sie aus aufgerollten Graphen-Schichten, welche eine 1-dimensionale Struktur mit einem Durchmesser von wenigen Nanometern und einer Länge von mehreren Mikrometern bilden. Damit ergibt sich ein sehr großes Aspekt-Verhältnis von über 1000. Synthetisiert wurden die Carbon Nanotubes bereits seit langem als Nebenprodukt verschiedener Produktionsprozesse (z.B. mittels Lichtbogenentladungen), allerdings blieben sie dabei meist unentdeckt, oder ihr Potential wurde nicht erkannt. Gezielt hergestellt werden sie durch Lichtbogenentladungen mit Graphitelektroden in Gegenwart verschiedener Metallkatalysatoren (hauptsächlich Fe, Co, Ni, Y, Mo) ^[7, 10, 77, 78], oder auch durch laserinduzierte Verdampfung von Graphit-Ni-Co-Mischungen, erstmals beschrieben durch Smalley ^[10, 79]. Neben diesen Methoden, bei denen die Kohlenstoffquelle in fester Form vorliegt, gibt es auch noch Verfahren, die gasförmige Kohlenstoffquellen nutzen. Dazu zählen die *chemical vapor deposition* (CVD) mit Acetylen, Metallocenen, CO oder auch $Fe(CO)_5/C_2H_2$ als Kohlenstoffquelle ^[7, 10, 77]. Dabei existiert eine Vielzahl von leicht unterschiedlichen Verfahren wie z.B. *plasma enhanced CVD*, *thermal chemical CVD*, *alcohol catalytic CVD*, *aero gel-supported CVD*, oder auch *laserassisted CVD* ^[80]. Die sauberste Synthese gelingt mit dem HiPCO-Prozess (*high pressure CO*) ^[81], welcher bei einem Druck von etwa 30 - 50 bar abläuft ^[80]. Je nach Herstellungsmethode und den zugrundeliegenden Bedingungen besitzen die Nanotubes strukturelle Unterschiede und unterschiedliche Defektkonzentrationen ^[9, 10, 78].

Eine Graphen-Schicht kann auf verschiedenste Arten zu einer Röhre zusammengefaltet werden. Zur Beschreibung dient dabei die Angabe von Vektoren (na_1, ma_2) der Graphenschicht, wobei n und m aus ganzzahligen, natürlichen Zahlen bestehen und a_1 und a_2 die Einheitsvektoren sind (Abbildung 4.4.1) ^[75].

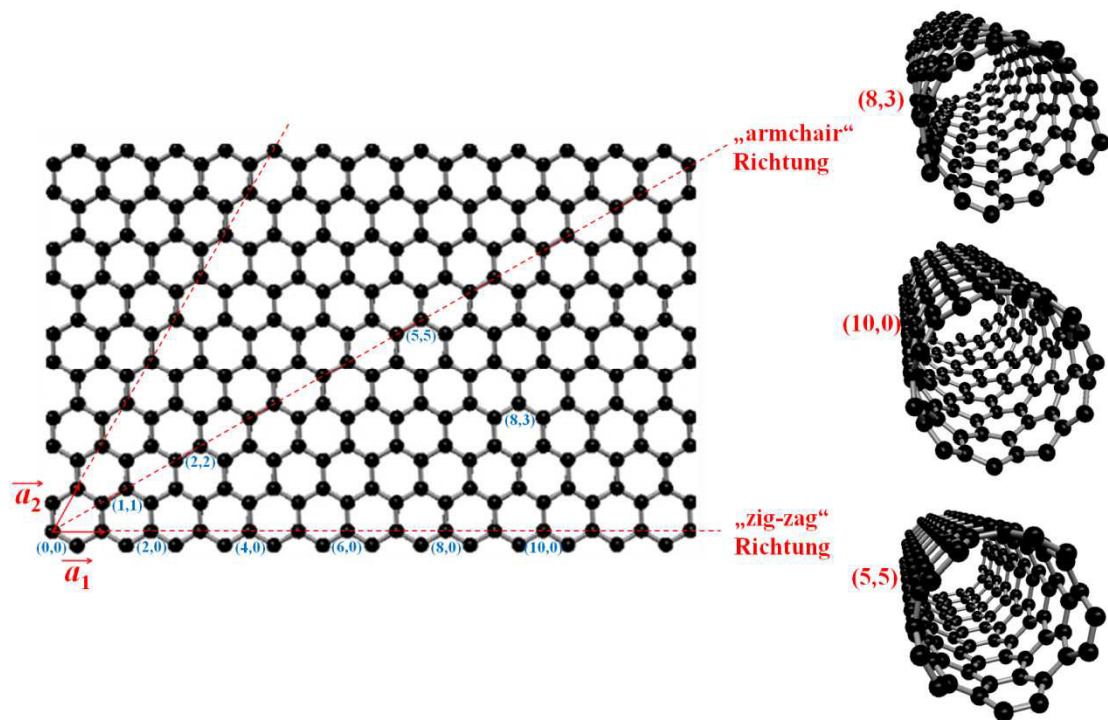


Abbildung 4.4.1: Definition der (n,m) -Nomenklatur.

Zur Beschreibung wird von einem Kohlenstoffatom mit willkürlichem Ursprung $(0,0)$ ausgegangen, welches dann mit einem anderen Kohlenstoffatom durch n und m Schritte entlang der Vektoren a_1 und a_2 verbunden wird. Je nachdem auf welche Art („gerade“ oder „schräg“) das Graphen aufgerollt wird, kommt der Startpunkt $(0,0)$ auf einem Punkt (n,m) zum liegen. Dadurch entstehen je nach Verdrillung verschiedene Arten von Carbon Nanotubes, welche sich in drei Klassen aufteilen und unterschiedliche Eigenschaften besitzen. Für Indizes mit $(n,0)$ und (n,n) ergeben sich achirale Moleküle, welche nach der Form der Röhrenenden als „zig-zag“ $(n,0)$ und „armchair“ (n,n) bezeichnet werden. Indizes der Form (n,m) mit $n \neq m$ ergeben chirale Moleküle, wobei z.B. ein $(3,8)$ -Nanotube spiegelsymmetrisch zu einem $(8,3)$ -Nanotube ist, d.h. es handelt sich um Enantiomere. Abhängig von den Aufrollvektoren ergeben sich unterschiedliche elektronische Eigenschaften der Nanotubes. Wenn $\frac{n-m}{3}$ ganzzahlig ist, oder (n,n) -Tubes vorliegen sind diese metallisch leitfähig und ansonsten sind die Nanotubes halbleitend ^[7]. Somit ist ein Drittel aller denkbaren Röhren metallisch, wozu alle „armchair“ ($n = m$) Nanotubes gehören. Ist $\frac{n-m}{3}$ ganzzahlig und $n \neq m$ handelt es sich um quasi-metallische Nanotubes, deren Bandlücke umgekehrt proportional zum Quadrat des Röhrendurchmessers ist $\left(\sim \frac{1}{d^2}\right)$, sodass Bandlücken von kleiner 0,02 eV

resultieren. Die Bandlücken der halbleitenden Nanotubes ($\frac{n-m}{3}$ nicht ganzzahlig) sind umgekehrt proportional zum Durchmesser ($\sim \frac{1}{d}$) und liegen im Bereich von 0,3 bis 1 eV ^[75].

Die Enden der Carbon Nanotubes können entweder offen oder verschlossen sein. Die Endkappen sind dabei mit Fullerenhalbkugeln vergleichbar.

Neben den Nanotubes die aus einer Röhre bestehen (Single-Walled Carbon Nanotubes, SWNTs) existieren auch Nanotubes, welche aus mehreren ineinander befindlichen Röhren bestehen (Multi-Walled Carbon Nanotubes, MWNTs). Bei Carbon Nanotubes handelt es sich immer um eine Mischung aus einer Vielzahl unterschiedlichster Röhren, welche sich im Hinblick auf Länge und Durchmesser, damit einhergehend Helizität, sowie Anzahl und Lokalisierung von Defekten unterscheiden. Bei den MWNTs kommen darüber hinaus noch eine Vielzahl an verschiedenen Nanoröhren mit unterschiedlichster Anzahl an ineinander befindlichen Röhren hinzu. Dies bedeutet, dass eine einheitliche Funktionalisierung nur schwer zu erreichen ist und eine Auftrennung der verschiedenen Typen bislang nicht in großem Maßstab möglich ist (z.B. Abtrennung der metallischen SWNTs von den halbleitenden). Zusätzlich werden die Röhren nur sehr selten von „perfekten“ Fulleren-Endkappen abgeschlossen. Häufig liegen offene Tubes vor, oder es befinden sich noch Katalysatorpartikel aus der Synthese der Tubes an den Enden. Diese Katalysatorreste können teilweise mit oxidativen Methoden, wie Umsetzung mit HNO₃ entfernt werden, allerdings werden dabei auch vorhandene „sp³“-Defekte an den Röhren zu Carbonsäuregruppen oxidiert, d.h. mit der Reinigung geht auch bereits eine teilweise Funktionalisierung mit einher ^[7]. Neben den -COOH Gruppen werden dabei vermutlich auch weitere Endgruppen wie -NO₂, -OH, H und =O mit eingeführt. Je nach „Drastizität“ der oxidativen Methode werden die Nanotubes auch so stark angegriffen, dass am Ende nur noch kurze Tubes verbleiben (100 - 300 nm) ^[7].

Carbon Nanotubes sind chemisch recht inert, sodass für eine kovalente Modifizierung ihrer Oberfläche drastische Reaktionsbedingungen erforderlich sind. Dabei ist zu beachten, dass die Nanotubes untereinander verschiedene Reaktivitäten aufweisen ^[74]. Unterschiede in der Reaktivität der Seitenwände ergeben sich aus dem Durchmesser der Nanotubes. Je kleiner der Durchmesser ist, desto stärker ist die Graphen-Schicht gekrümmt. Graphen besteht aus ebenen Blättern aus sp²-hybridisiertem Kohlenstoff. D.h. das p-Orbital steht im Winkel von 90° zu den drei benachbarten Kohlenstoffatomen. Wird das Graphen gekrümmt, verändert sich dieser Winkel und es tritt eine „Pyramidalisierung“ des sp²-hybridisierten Kohlenstoffs auf, was mit einer geringeren Überlappung der Orbitale untereinander einhergeht und die

C-C-Bindungen leichter angreifbar macht ^[80, 82, 83]. Dabei gilt, je stärker das Graphen gekrümmt ist, umso reaktiver sind die Kohlenstoffatome. Bei vergleichbarem Durchmesser sind darüber hinaus aufgrund ihrer elektronischen Struktur metallische Nanotubes reaktiver als halbleitende. Noch reaktiver als die gekrümmten Seitenwände der Tubes sind die Endkappen, da diese in noch stärkerem Maße gekrümmt sind und daher auch zuerst angegriffen werden. Neben diesen Unterschieden in der Reaktivität gilt es noch zu bedenken, dass bei der Synthese der Nanotubes auch Defekte eingebaut werden. Diese bestehen im Wesentlichen aus dem Fehlen von C-Atomen, dem Einbau von 5-, 7- und 8-Ringen anstatt der aromatischen

6-Ringe, sowie aus auf der Oberfläche befindlichen Methylgruppen. Alle diese Defektstellen weisen im Vergleich zur idealen Seitenwand ebenfalls eine höhere Reaktivität auf. Insgesamt befinden sich etwa 5 % der Kohlenstoffatome an Defektstellen ^[7, 74, 84, 85].

Aufgrund der beschriebenen Inertheit der Tubes wurden zur Funktionalisierung zuerst die harschesten Bedingungen genutzt. So wurden SWNTs mit elementarem Fluor bei 150 - 600 °C umgesetzt ^[7, 86, 87] und es konnte eine kovalente Fluorierung nachgewiesen werden. Diese wurde bis zu einer Zusammensetzung von C₂F durchgeführt ^[88]. Damit einhergehend änderten sich auch die elektronischen Eigenschaften, denn die elektrisch leitfähigen Tubes werden durch diesen Reaktionsschritt zu Isolatoren. Die Behandlung der fluorierten Nanotubes mit Hydrazin ^[80, 89] oder LiBH₄/LiAlH₄ ^[80, 90] führt wieder zur Defluorierung der Nanotubes. Für weiterführende Funktionalisierungsschritte können die fluorierten Tubes allerdings auch mit Alkylolithium- bzw. Grignard-Reagenzien umgesetzt werden ^[7, 91], wodurch z.B. Alkylgruppen angebunden werden können. Es sind aber auch Funktionalisierungsreaktionen, ohne vorhergehende Fluorierung mit anderen hochreaktiven Spezies möglich (siehe Abbildung 4.4.2). Eine direkte Funktionalisierung gelingt mit Nitrenen, Carbenen und Radikalen ^[92, 93]. Ebenso ist eine Funktionalisierung der Tubes mit Arylverbindungen mit Hilfe der entsprechenden Aryldiazoniumverbindungen und Umsetzung in ionischen Flüssigkeiten möglich ^[94]. Die Verankerung der entsprechenden Arylverbindungen gelingt auch durch die zugrundeliegenden Anilinverbindungen und Umsetzung in konz. Schwefelsäure mit Ammoniumpersulfat und Natriumnitrit ^[95]. Weitere Funktionalisierungsmethoden verlaufen über elektrochemische reduktive Kupplungsreaktionen, oder auch elektrochemische oxidative Kupplungsreaktionen, Ozonolyse und auch Plasma-Aktivierung ^[88], sowie über die oxidativen Methoden mit z.B. HNO₃, H₂SO₄/H₂O₂ und anschließende weitere Reaktionssequenzen ^[7, 88]. Meist wird dabei eine Aktivierung der Carbonsäurefunktionen mit SOCl₂ ^[96, 97] bzw. Dicyclohexylcarbodiimid

(DCC) ^[98] genutzt, um im Folgeschritt eine Aminverbindung durch Ausbildung einer Amidbindung anzukuppeln. Der Nachteil dieser Folgechemie der oxidativen Methoden besteht allerdings darin, dass nur bereits an den Nanotubes vorhandene Defektgruppen genutzt und die intakten Bereiche der Nanotube-Seitenwände dadurch nicht optimal funktionalisiert werden.

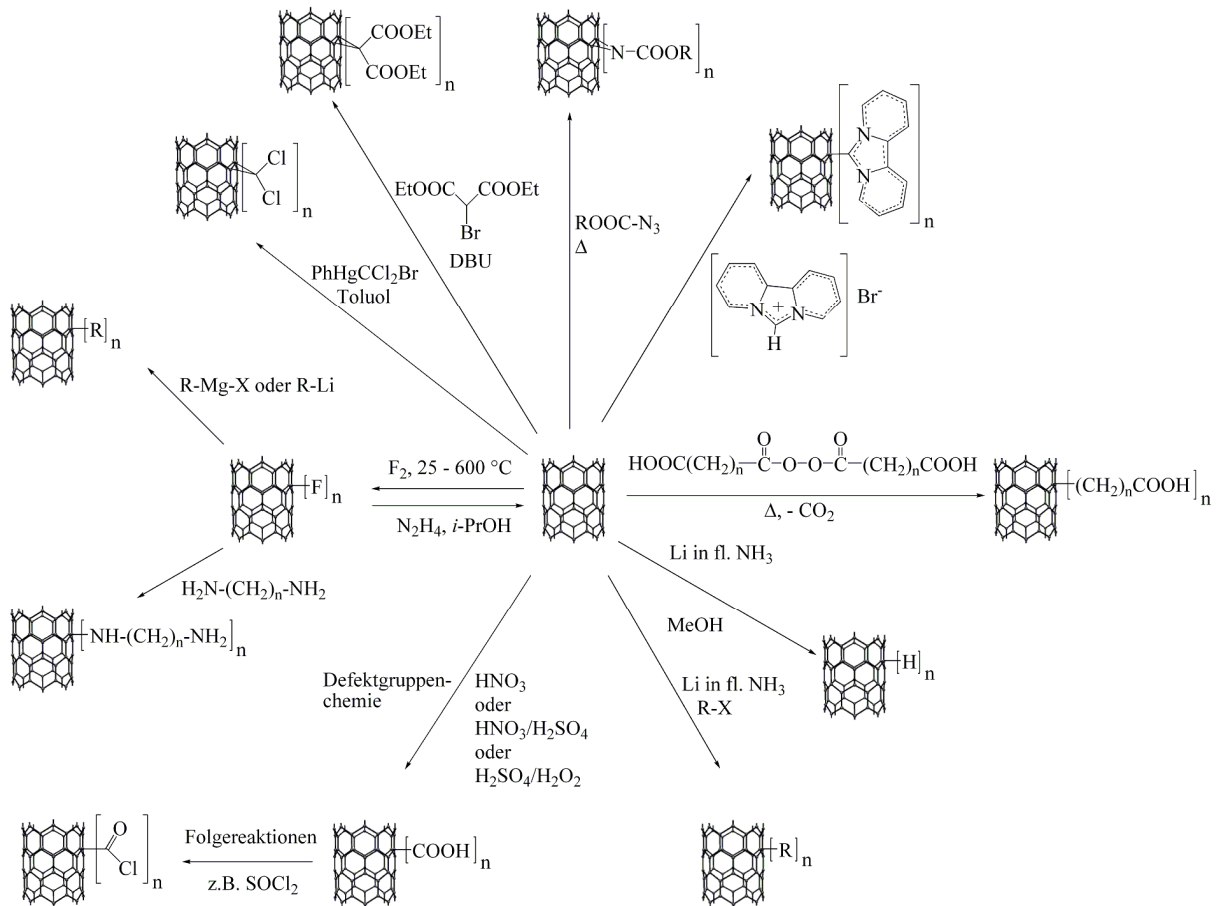


Abbildung 4.4.2: Synthesewege zur Funktionalisierung von Carbon Nanotubes.

Für eine bessere Funktionalisierung der Seitenwände eignen sich nukleophile Additionsreaktionen von Organolithium bzw. -magnesium Verbindungen ^[99, 100] und Lithiumamiden ^[101]. Da bei einer solchen Seitenwandfunktionalisierung die unterschiedliche Reaktivität der verschiedenen Carbon Nanotubes (metallisch oder halbleitend, bzw. steigende Reaktivität mit kleinerem Durchmesser) zum Tragen kommt, erscheinen mit Hilfe dieser Reaktionen erstmals weitergehende Auftrennungsschritte zur Separierung der verschiedenen Nanotube-Typen voneinander möglich ^[102]. Eine weitere Methode zur reduktiven Alkylierung bzw. Arylierung von Carbon Nanotubes nutzt noch etwas drastischere Reaktionsbedingungen und ist daher auch zur Funktionalisierung von weniger reaktiven MWNTs geeignet. Es handelt sich um das Billups-Reaktionsprotokoll ^[103 - 111], in dem die Tubes in flüssigem NH₃ zusammen mit Alkalimetall dispergiert werden und mit organischen Iodverbindungen

umgesetzt werden (siehe Abbildung 4.4.3). Ein großer Vorteil dieser Methode besteht neben der hohen Reaktivität darin, dass im ersten Reaktionsschritt Elektronen auf die Nanotubes übertragen werden und diese somit eine negative Ladung erhalten. Dies führt aufgrund der elektrostatischen Abstoßung dazu, dass die Nanotubes sich voneinander separieren, was ansonsten auch mithilfe von Ultraschallbädern oder gar Ultraschallsonden nur schwer zu erreichen ist.

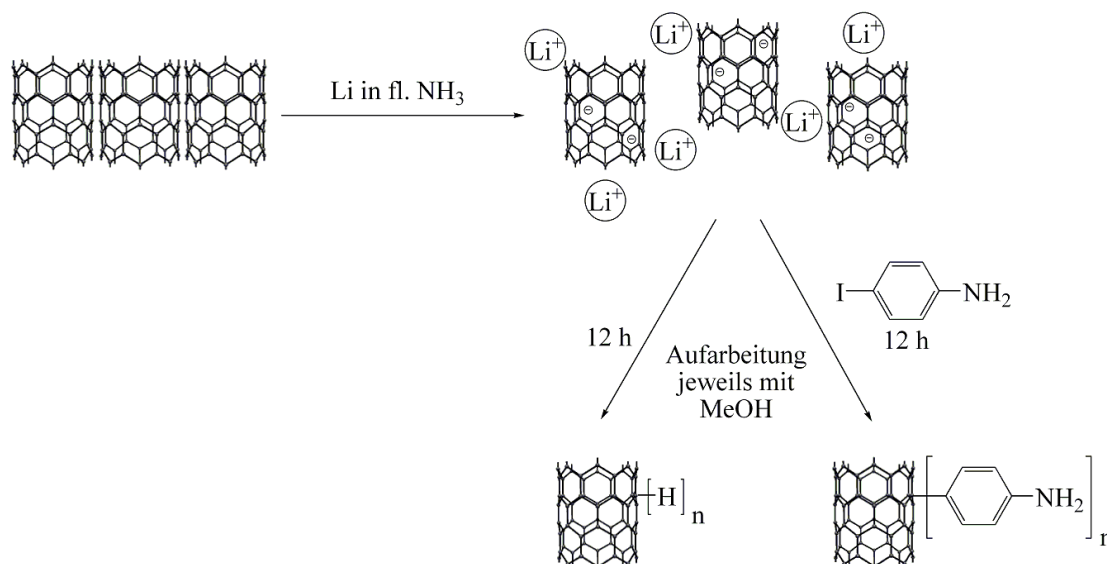


Abbildung 4.4.3: Billups-Reaktion mit und ohne organische Iodverbindung.

Neben der kovalenten Funktionalisierung gibt es auch noch nichtkovalente Möglichkeiten, wie z.B. die Umwicklung mit Polymeren, Anbindung von aromatischen Molekülen über π - π -Stapelwechselwirkungen, oder auch spezielle Tenside wie Natriumdodecylsulfat [7, 88].

Zur Untersuchung der unbehandelten und funktionalisierten Carbon Nanotubes hat sich die Raman-Spektroskopie als wertvolle Methode erwiesen [74, 75, 99, 100, 102 - 105, 110 - 112]. Das Raman-Spektrum von SWNTs weist Signale im niedrigen Energiebereich (zwischen 100 bis 300 cm⁻¹) und im höheren Energiebereich (zwischen 1300 bis 1600 cm⁻¹) auf. Die Signale zwischen 100 bis 300 cm⁻¹ resultieren von den *radial breathing modes* (RBM) der Nanotubes und sind in ihrer energetischen Lage von dem Durchmesser der SWNTs abhängig. Anhand dieser Signale ist eine Identifizierung der unterschiedlichen SWNTs möglich, was eine Beobachtung der verschiedenartigen Reaktivitäten der Nanotube-Typen (d.h. metallisch, halbmisch, sowie in Abhängigkeit vom Durchmesser) erlaubt [99, 102, 110, 112, 113]. Bei MWNTs sind diese Signale nicht vorhanden, da aufgrund der ineinander befindlichen Röhren keine freie Schwingung in radialer Richtung möglich ist. Die Signale zwischen 1500 bis 1600 cm⁻¹ stammen von den *tangential modes* (TM) und werden auch als G-Mode bezeichnet (Abbildung 4.4.4). Neben diesem Signal gibt es noch ein weiteres Signal zwischen

$1300 - 1400 \text{ cm}^{-1}$, welches von Defekten und amorphem Kohlenstoff stammt. Daher wird dieses Signal auch als D-Mode bezeichnet und erlaubt Rückschlüsse auf die Anzahl an Defekten. Je nach Herstellungsmethode der Nanotubes sind deutliche Unterschiede festzustellen. Tubes, welche nach dem CVD-Verfahren synthetisiert wurden, weisen eine deutlich höhere Anzahl an Defekten auf verglichen mit Tubes, die durch das *arc discharge*-Verfahren hergestellt wurden ^[9, 80]. Die Anzahl der Defekte ist auch je nach Hersteller bei gleichem Synthese-Verfahren leicht unterschiedlich ^[9, 80].

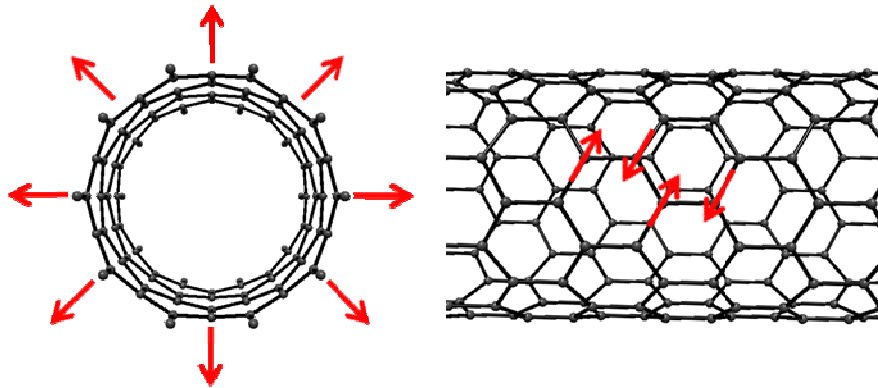


Abbildung 4.4.4: Raman-Modi von Carbon Nanotubes, links) *radial breathing mode* (RBM), rechts) *tangential mode* (TM oder auch G-Mode).

4.5 Aramide

Bei Aramiden handelt es sich um aromatische Polyamide, bei denen definitionsgemäß mindestens 85 % der Amidbindungen an zwei aromatische Ringe gebunden sind ^[2]. Die Aramide gehören wie z.B. Poly(ϵ -caprolactam), Poly(propylen), oder auch Poly(acrylnitril) zur Gruppe der faserbildenden Kunststoffe ^[114]. Von industrieller Relevanz sind die Aramide Poly(*m*-phenylenisophthalamid) (besser bekannt unter den Handelsnamen Nomex[®] von E.I. du Pont de Nemours & Co., bzw. Teijinconex[®] von Teijin Ltd.), Poly(*p*-phenylenterephthalamid) (besser bekannt unter den Handelsnamen Kevlar[®] von E.I. du Pont de Nemours & Co. bzw. Twaron[®] von Teijin Ltd.) (siehe Abbildung 4.5.1), sowie ein eng mit Poly(*p*-phenylenterephthalamid) verwandtes Copolymer (Handelsname Technora[®] von Teijin Ltd.).

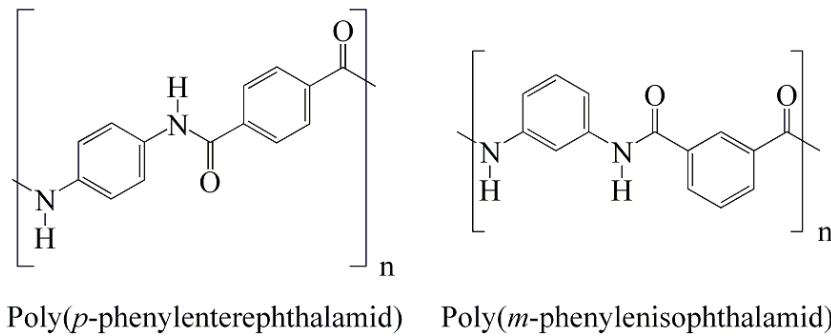


Abbildung 4.5.1: Strukturformeln von Poly(*p*-phenyleneterephthalamid) und Poly(*m*-phenylenisophthalamid).

Als erstes Aramid wurde Poly(*m*-phenylenisophthalamid) von Stephanie Louise Kwolek, eine Mitarbeiterin von DuPont, hergestellt und im Jahre 1962 patentiert ^[115]. Dabei wurden auch die ersten Fasern versponnen. Im Jahr 1965 wurde von ihr erstmals Poly(*p*-phenyleneterephthalamid) (PPTA) hergestellt ^[2], allerdings dauerte es 5 Jahre bis im Jahr 1970 von Herbert Blades, ebenfalls Mitarbeiter von DuPont, ein besonderes Verfahren zum Verspinnen der Fasern entwickelt wurde ^[2, 116].

Als Lösungsmittel für die Polymerisation eignen sich aprotische, polare, amidische Lösungsmittel wie *N,N*-Dimethylacetamid (DMAc), Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT), oder auch *N*-Methyl-2-pyrrolidon (NMP). Bei der Polymerisation handelt es sich um eine lineare Stufenwachstumsreaktion, worunter Polyadditionen und Polykondensationen fallen. Die Polymerisationsreaktion der Aramide fällt unter die Polykondensationsreaktionen, da bei der Synthese HCl abgespalten wird. Ein wesentlicher Unterschied zwischen Stufenwachstums-Polymerisationen und Kettenwachstums-Polymerisationen liegt in der Entwicklung der Molaren Masse der Polymerketten im Verlauf der Polymerisation. Bei Kettenwachstums-Polymerisationen steigt die Molare Masse des Polymers sehr schnell zu Beginn der Reaktion an und bleibt über die weitere Reaktionszeit hinweg oft konstant. Im Unterschied dazu steigt die Molare Masse des Polymers bei Stufenwachstums-Polymerisationen nur äußerst langsam an und es sind sehr hohe Umsätze erforderlich, um von Oligomeren zu Polymerketten zu gelangen. Die Aramide werden über eine AA-BB-Polykondensation hergestellt, d.h. aus zwei Monomeren mit jeweils zwei identischen funktionellen Gruppen (Phenylendiamin (A-A) und Phthalsäuredichlorid (B-B)). Die Kinetik wird durch die *Carothers*-Gleichung für ein AA/BB-System beschrieben, die einen Zusammenhang zwischen dem Zahlenmittel des Polymerisationsgrades \bar{X}_n und dem Umsatz der Reaktion p herstellt und einen Stöchiometrieparameter r beinhaltet.

Das Zahlenmittel des Polymerisationsgrades \bar{X}_n ist wie folgt definiert:

$$\bar{X}_n = \frac{\text{Zahl der ursprünglich vorhandenen Moleküle}}{\text{Zahl der zur Zeit } t \text{ vorhandenen Moleküle}} = \frac{N_0}{N_t}$$

Der Stöchiometrieparameter r ergibt sich aus dem Verhältnis der beiden Monomere zueinander:

$$r = \frac{\text{Zahl der Moleküle A-A}}{\text{Zahl der Moleküle B-B}}$$

Somit ergibt sich die *Carothers*-Gleichung zu:

$$\bar{X}_n = \frac{1 + r}{1 + r - 2pr}$$

Abbildung 4.5.2 zeigt den Polymerisationsgrad in Abhängigkeit vom Umsatz p für verschiedene Stöchiometrieparameter. Selbst bei äquimolarer Einwaage der Monomere steigt der Polymerisationsgrad erst bei sehr hohen Umsätzen von über 95 % merklich an. Bei einem Stöchiometrieparameter von $r = 0,95$ sind noch höhere Umsätze erforderlich für einen Anstieg des Polymerisationsgrades und dieser fällt deutlich geringer aus als bei $r = 1$. Ein Stöchiometrieparameter von $r = 0,8$ führt dann selbst bei einem Umsatz von 100 % nicht mehr zu Polymerketten, sondern nur noch zu Oligomeren. Der Sachverhalt des erst bei hohen Umsätzen p merklich ansteigenden Molekulargewichtes ist in Abbildung 4.5.3 schematisch gezeigt. Zu Beginn der Polymerisation bei 0 % Umsatz liegen nur Monomere in der Lösung vor. Mit steigendem Umsatz bilden sich Dimere, Trimere, Tetramere etc. aus, doch auch bei hohen Umsätzen (80 %) sind in der Lösung nur Oligomere und noch keine langkettigen Spezies vorhanden.

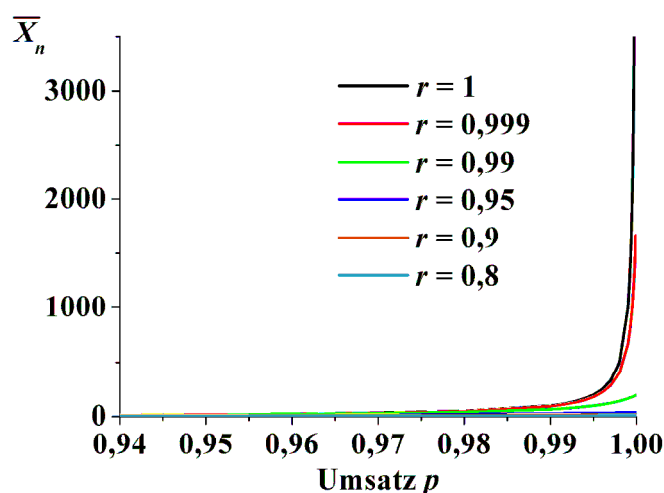


Abbildung 4.5.2: Zahlenmittel des Polymerisationsgrades \bar{X}_n in Abhängigkeit vom Umsatz p für verschiedene Stöchiometrieparameter r .

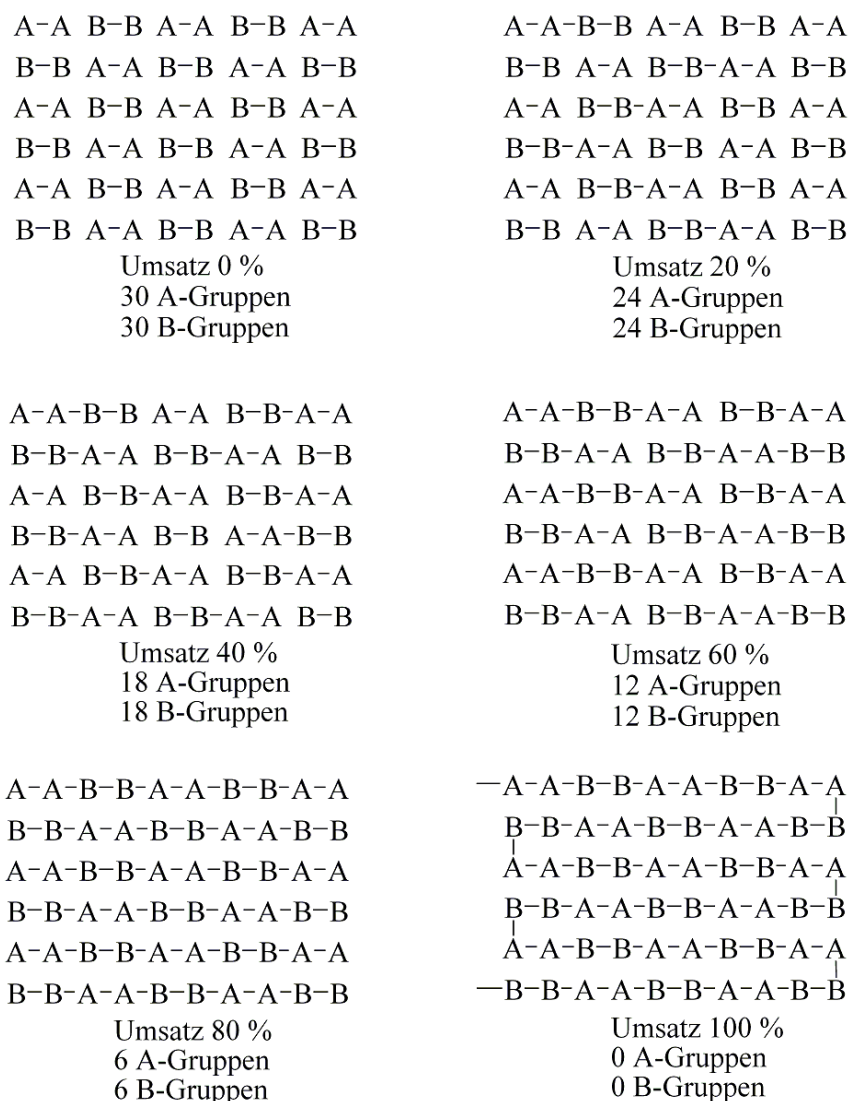


Abbildung 4.5.3: Schematische Darstellung des Kettenwachstums bei einer Stufenwachstumspolymerisation.

Für die Synthese von Aramiden mit einer hohen Molaren Masse hat dieser Sachverhalt einige Bedingungen zur Folge. Es dürfen nur geringe Abweichungen vom idealen Stöchiometrieparameter $r = 1$ gewählt werden, es muss mit wasserfreien Lösungsmitteln gearbeitet werden, die Monomere müssen eine sehr hohe Reinheit aufweisen und es muss für eine optimale Durchmischung der Reaktionslösung gesorgt werden. Poly(*m*-phenylenisophthalamid) wird aus *m*-Phenylendiamin (MPD) und Isophthalsäuredichlorid (IDC) hergestellt (Abbildung 4.5.4). Als Lösungsmittel wird meist DMAc, oft auch mit Zusatz von Lithiumchlorid und Pyridin^[117] verwendet.

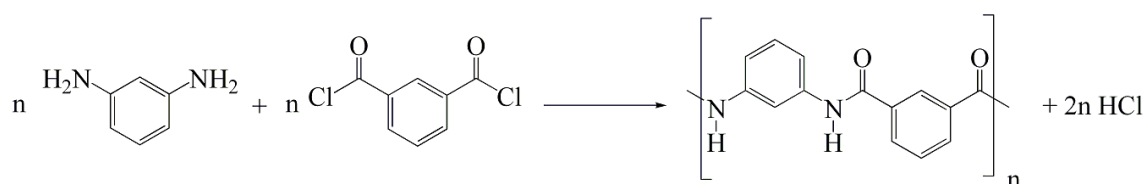


Abbildung 4.5.4: Synthese von Poly(*m*-phenylenisophthalamid).

Das Poly(*m*-phenylenisophthalamid) liegt nach Beendigung der Polymerisation immer noch in dem Lösungsmittel gelöst vor und kann so direkt zu Fasern versponnen werden. Poly(*p*-phenylenterephthalamid) wird aus *p*-Phenylendiamin (PPD) und Terephthalsäuredichlorid (TDC) hergestellt (Abbildung 4.5.5).

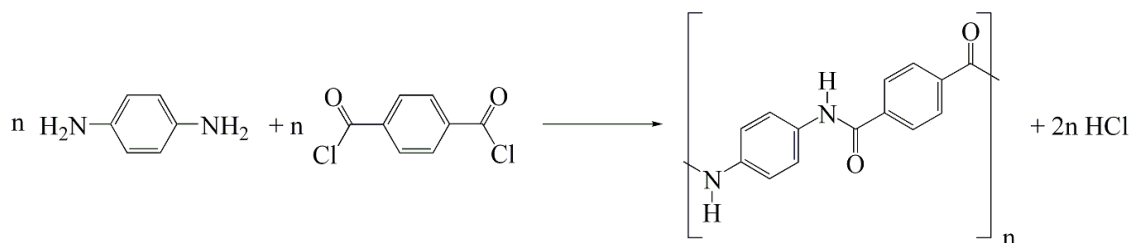


Abbildung 4.5.5: Synthese von Poly(*p*-phenylenterephthalamid).

Als Lösungsmittel diente ursprünglich HMPT, welches aber aufgrund seiner enorm hohen kanzerogenität ausgetauscht werden musste. Die sog. Vollbracht-Route ^[118, 119] nutzt NMP mit einem Zusatz von Calciumchlorid, zur Aufbrechung von intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Amidgruppen. Eine weitere Syntheseroute ist die sog. Higashi-Route ^[120, 121], bei der statt der Säuredichloride die entsprechenden Dicarbonsäuren mit Triarylphosphiten (P(OR)₃) eingesetzt werden. Zur Erzielung einer optimalen Polymerqualität bei Nutzung der Vollbracht-Route wurden eine Reihe von Synthesebedingungen für die Polymerisation gefunden ^[118, 119]. Am besten wird das aromatische Diamin in dem Lösungsmittel NMP vorgelegt und das aromatische Säuredichlorid anschließend möglichst schnell und homogen zugegeben. Als Lösungsmitteladditiv dient CaCl₂, welches in einer Konzentration von 4,5 - 24 Gew.-%, besser noch 8 - 20 Gew.-% vorliegen sollte. Das CaCl₂ muss dabei möglichst fein verteilt zugegeben werden, da sich nur 6 % in NMP lösen, d.h. es liegt gelöst und suspendiert vor. Der Wassergehalt der CaCl₂/NMP-Mischung sollte unter 100 ppm liegen, der Füllgrad der Mischung in dem Reaktionsbehälter zwischen 25 - 70 % liegen und die Reaktionslösung sollte eine Temperatur von 25 °C nicht überschreiten. Die Zugabe des Terephthalsäuredichlorids in die Reaktionslösung ist dann äußerst entscheidend für die Polymerqualität, d.h. für das Molekulargewicht und die Molekulargewichtsverteilung. Die Polykondensation läuft äußerst schnell ab, weshalb das TDC unter starkem Rühren so homogen und so schnell wie möglich zugegeben werden muss. Der starke Anstieg der Viskosität erschwert allerdings eine homogene Verteilung, sodass ein starker Rührer und ein Reaktionsbehälter ohne Totzonen erforderlich sind. Maßgeblich für die Qualität des Polymers ist die homogene Verteilung der letzten wenigen Prozent des TDC in der Reaktionsmischung. Nach der Polymerisation wird das Poly(*p*-phenylenterephthalamid) durch

Wasserszugabe „ausgefällt“ und ausgiebig gewaschen, teilweise auch mit Zusatz von Basen wie Na_2CO_3 oder NaOH . Vor der weiteren Verarbeitung wird es ausgiebig und vorsichtig bei 120 - 140 °C getrocknet ^[122]. Die Analytik und Verarbeitung des Poly(*p*-phenylenterephthalamid)s gestaltet sich als äußerst schwierig, da es nur in starken Säuren wie konzentrierter Schwefelsäure, Chlor- bzw. Fluorsulfonsäure und konzentrierter Salpetersäure löslich ist ^[2]. Kwolek fand heraus, dass eine Lösung aus Poly(*p*-phenylenterephthalamid) in konzentrierter Schwefelsäure bei einem Polymergehalt von über ~ 10 Gew.-% einen Übergang von einer isotropen Phase in eine anisotrope Phase durchläuft ^[2, 123, 124]. Dies liegt an der Konformation der Polymerketten, welche nahezu linear sind. Der Durchbruch für das Verspinnen des Poly(*p*-phenylenterephthalamid)s zu Fasern gelang Herbert Blades 1970 ^[2, 116], der einen „*dry-jet wet spinning*“-Prozess (*Air-Gap-Verfahren*) für das Verspinnen der anisotropen Lösungen entwickelte. Die heiße anisotrope Polymerlösung (konz. H_2SO_4 , ~ 99,8 %) wird durch Kapillaren in einen Luftspalt gepresst ^[122, 125, 126]. Dabei führen die Scherkräfte im Luftspalt zu einer Ausrichtung der Polymerketten entlang der Faserachse. Die Faser gelangt anschließend in ein Wasserbad, welches die überschüssige Schwefelsäure aufnimmt und die pH-neutrale Faser wird aufgewickelt. Das Spinnverfahren und die damit einhergehende Ausordnung der Polymerketten führt zu einem einzigartigen Aufbau der Fasern mit einem hohen Grad an Kristallinität (je nach Faserart von 80 - 85 % bis zu 90 - 95 %). Aufgrund der unterschiedlichen verwendeten Molaren Massen des Poly(*p*-phenylenterephthalamid)s und der unterschiedlichen Spinnbedingungen gibt es eine Vielzahl an leicht verschiedenen Strukturvarianten ^[2].

Dieser besondere Aufbau führt zu herausragenden Eigenschaften der Aramidfasern. Poly(*p*-phenylenterephthalamid) besitzt eine enorm hohe Zugfestigkeit. Bezogen auf das Eigengewicht ergibt sich eine spezifische Zugfestigkeit, die 5 - 7 mal so groß wie die von Stahl ist. In Seewasser als umgebendem Medium ist sie sogar über 20 mal so hoch ^[3]. Weitere Eigenschaften sind eine hohe Zersetzung- (> 550 °C in N_2 -Atmosphäre) und Glasübergangstemperatur (> 375 °C). Darüber hinaus sind die Fasern schwer entflammbar, wobei sie nicht schmelzen und wie viele andere Kunststoffe tropfen, sondern nur an der Oberfläche verkohlen und dadurch selbstlöschend wirken.

Einsatz finden die Fasern in einer Vielzahl von Anwendungen. Allen voran stehen die besonderen ballistischen Eigenschaften, sodass es einen weiten Einsatzbereich in Schutzprodukten gibt. Dazu gehören kugelsichere Westen, Helme und in Verbindung mit Keramiken besondere Panzerungen z.B. für Autos, Panzer, Hubschrauber, Flugzeuge, etc.. Aber auch die hohe Zugfestigkeit führt zu einer Vielzahl an Anwendungen, wie z.B. in

Pipelines, Seilen und Kabeln (z.B. Glasfasertiefseekabel), in Kompositen (besondere Bootsrümpfe), in Segeln, in Förderbändern und Keilriemen, in schnittsicherer Kleidung, als Verstärkung in Schläuchen, oder auch in Hochleistungs-Reifen. Auch die Zwischenhaut der ISS besteht aus einem PPTA/Keramik-Komposit und die Seile des Landefallschirms des Marsrovers Curiosity aus Technora®. Kurzfaseriges Poly(*p*-phenylenterephthalamid), sog. Pulp, findet darüber hinaus z.B. Verwendung in Brems- und Kupplungsbelägen als Ersatz für Asbestfasern.

Poly(*m*-phenylenisophthalamid)-Fasern besitzen einen weniger kristallinen Aufbau und eine geringere Festigkeit. Sie sind jedoch ebenfalls hochtemperaturbeständig und verlieren dabei nicht ihre Reißfestigkeit und Zähigkeit. Ein besonderes Einsatzgebiet sind feuerfeste Schutzanzüge. Bei über 400 °C schmilzt die Faser nicht, wie andere Kunststoffe, sondern verkohlt auf der Oberfläche und dehnt sich dabei aus. Dadurch entsteht eine dichte isolierende Schutzschicht, die das darunterliegende Material schützt. Einsatzgebiete sind daher u.a. Feuerwehrschutzanzüge, feuerfeste Rennoveralls, Astronautenkleidung und chemikalienresistente Schutzkleidungen.

4.6 Polymeranalytik

Die Polymeranalytik ^[114] der Aramide, besonders von Poly(*p*-phenylenterephthalamid), gestaltet sich äußerst problematisch, da als Lösungsmittel konzentrierte Schwefelsäure erforderlich ist ^[115 - 119, 122 - 147].

Viskosimetrische Messungen beruhen darauf, dass ein in einem Lösungsmittel gelöstes Polymer die Viskosität der Lösung erhöht. Die Viskosität ist abhängig von der Art des Lösungsmittels, der Art des Polymers, der Molaren Masse des Polymers, der Konzentration des Polymers und der Temperatur. Zur Messung der Viskosität wird ein Kapillarviskosimeter genutzt. Das Messprinzip basiert auf dem Fluss der zu messenden Flüssigkeit durch eine Kapillare. Dabei läuft ein festgelegtes Flüssigkeitsvolumen V bei konstantem Druck p durch eine Kapillare mit der Länge L und dem Radius r , wobei die dafür benötigte Zeit t gemessen wird. Voraussetzung ist eine laminare Strömung eines homogenen Newton'schen Fluids. Meist wird dazu ein Ubbelohde-Viskosimeter genutzt und die Viskosität ergibt sich nach dem Gesetz von Hagen Poiseulle:

$$\eta = \frac{\pi r^4 \Delta p t}{8 l V},$$

mit: η = dynamische Viskosität [Pa · s]

r = Durchmesser der Kapillare [m]

Δp = Druckdifferenz an der Kapillaren [Pa]

l = Länge der Kapillare [m]

$\frac{V}{t}$ = Flüssigkeitsvolumen V , das pro Zeiteinheit t durch die Kapillare fließt [L/s].

Durch einsetzen von

$$\Delta p = \rho g h$$

und der Durchlaufzeit t des Polymers gelöst in dem Lösungsmittel

$$t = \frac{8\eta l V}{\pi \rho r^4}$$

sowie der Durchlaufzeit t_0 des reinen Lösungsmittels

$$t_0 = \frac{8\eta_0 l V}{\pi \rho_0 r^4}$$

ergibt sich die relative Viskosität η_{rel} :

$$\eta_{\text{rel}} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\rho t}{\rho_0 t_0}.$$

Für verdünnte Lösungen (≤ 1 g Polymer pro 100 mL Lösungsmittel) gilt: $\rho \approx \rho_0$.

Damit ergibt sich:

$$\eta_{\text{rel}} = \frac{t}{t_0}.$$

Die relative Viskosität ist allerdings noch von der Konzentration c der Lösung abhängig.

Daher wird die inhärente Viskosität η_{inh} eingeführt

$$\eta_{\text{inh}} = \frac{\ln \eta_{\text{rel}}}{c}.$$

Der Grenzwert der inhärenten Viskosität für $c \rightarrow 0$ wird als Grenzviskositätszahl oder Staudinger Index $[\eta]$ bezeichnet und kann durch graphische Auftragung der Werte einer Konzentrationsreihe und Extrapolation der Geraden auf die y-Achse erhalten werden. Der Staudinger Index ermöglicht es dann mit Hilfe der Mark-Houwink-Beziehung das Viskositätsmittel des Molekulargewichtes zu erhalten.

$$[\eta] = K \cdot M^a,$$

mit: K und a = tabellierte polymerspezifische Faktoren, wobei a ein Faktor für die Kettensteifigkeit des Polymers darstellt. Dieser liegt zwischen 0,8 für eine flexible Kette und 1,8 für ein steifes lineares Polymer.

Polymere sind in den seltensten Fällen einheitlich lang (Ausnahme Polypeptide) und besitzen daher eine Molekulargewichtsverteilung (Abbildung 4.6.1). Zur Beschreibung dieser Verteilung existieren vier verschiedene Mittelwertbildungen ^[114]. Dazu gehören das

Zahlenmittel des Molekulargewichts \bar{M}_n , das Gewichtsmittel des Molekulargewichts \bar{M}_w , das Zentrifugemittel des Molekulargewichts \bar{M}_z , sowie das bereits erwähnte Viskositätsmittel des Molekulargewichts \bar{M}_η . Diese sind wie folgt definiert.

Zahlenmittel des Molekulargewichts \bar{M}_n

Mit x_i , dem Molenbruch der Moleküle mit der Länge i , wird das Verhältnis der Zahl der Moleküle N_i der Länge i zu der Gesamtzahl der Moleküle $N = \sum N_i$ beschrieben:

$$x_i = \frac{N_i}{N} .$$

Das Zahlenmittel des Molekulargewichts ist definiert als

$$\bar{M}_n = \sum x_i M_i .$$

Mit $x_i = \frac{N_i}{N}$ und $N = \sum N_i$ folgt daraus

$$\bar{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} .$$

Gewichtsmittel des Molekulargewichts \bar{M}_w

Mit w_i , dem Gewichtsbruch der Moleküle der Länge i , wird das Verhältnis des Gewichts der Moleküle der Länge i , $N_i M_i$ zu der gesamten Masse der Moleküle $\sum N_i M_i$ beschrieben:

$$w_i = \frac{N_i M_i}{\sum N_i M_i} .$$

Für das Gewichtsmittel des Molekulargewichts folgt hieraus mit $\bar{M}_w = \sum w_i M_i$ die Beziehung

$$\bar{M}_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} .$$

Zentrifugemittel \bar{M}_z

Das Zentrifugemittel \bar{M}_z wird durch Messung des Sedimentationsgleichgewichts in der Ultrazentrifuge bestimmt. Es hat keine anschauliche Bedeutung. Es ist definiert als

$$\bar{M}_z = \frac{\sum N_i M_i^3}{\sum N_i M_i^2} = \frac{\sum w_i M_i^2}{\sum w_i M_i} .$$

Viskositätsmittel \bar{M}_η

Das Viskositätsmittel \bar{M}_η wird durch Messung der Grenzviskositätszahl $[\eta]$ einer Polymerlösung bestimmt. Es hat ebenfalls keine anschauliche Bedeutung und ist definiert als

$$\bar{M}_\eta = \left(\frac{\sum w_i M_i^a}{\sum w_i} \right)^{\frac{1}{a}},$$

wobei a eine Zahl zwischen 0 und 1 ist.

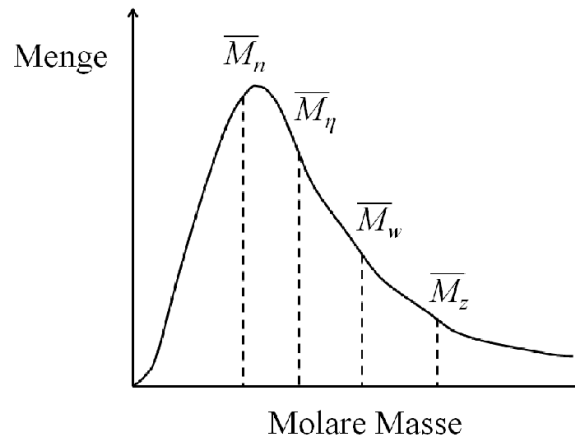


Abbildung 4.6.1: Molmassenverteilung eines synthetischen Polymers mit den entsprechenden Mittelwerten ^[114].

Die Breite einer Molekulargewichtsverteilung wird häufig durch den Quotienten $\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$, die sogenannte Polydispersität (PD) angegeben. Bei Stufenwachstumsreaktionen ergibt sich die Polydispersität zu

$$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = 1 + p$$

das heißt, bei $p \rightarrow 1$ (100 % Umsatz) geht $\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$ gegen 2.

5 Silica-Hybrid-Materialien

Für die Synthese von Silica-Hybrid-Materialien gibt es verschiedene Möglichkeiten. Eine häufig für Silica-Polyamid- bzw. Silica-Polyimid-Hybrid-Materialien genutzte Strategie basiert auf dem Sol-Gel-Prozess. Ahmad ^[148] stellt kurzkettige statistische Copolymere aus verschiedenen Mengen Terephthalsäuredichlorid und einer Mischung aus 25 % *p*- und 75 % *m*-Phenylendiamin her (Abbildung 5.1). Dabei wird das Säuredichlorid im Überschuss eingesetzt, sodass säurechloridterminierte Oligomere entstehen. Die Zugabe des Säuredichlorids erfolgt bei 0 °C und anschließend wird die Polymerisationslösung noch eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Zu dieser Reaktionslösung mit DMAc als Lösungsmittel wird *p*-Aminophenyltrimethoxysilan zugegeben, welches mit den reaktiven Kettenenden reagiert und zu Trimethoxysilylendgruppen führt. Im nächsten Syntheschritt werden Tetramethoxysilan und Wasser hinzu gegeben, was zur Ausbildung eines SiO₂-Netzwerkes an

den Kettenenden führen soll. Die Reaktionslösung wird im Anschluss zu dünnen Filmen gegossen bzw. in Gefäßen gelieren lassen. TGA Messungen zeigen eine beginnende Zersetzung dieser Hybrid-Materialien ab etwa 450 °C.

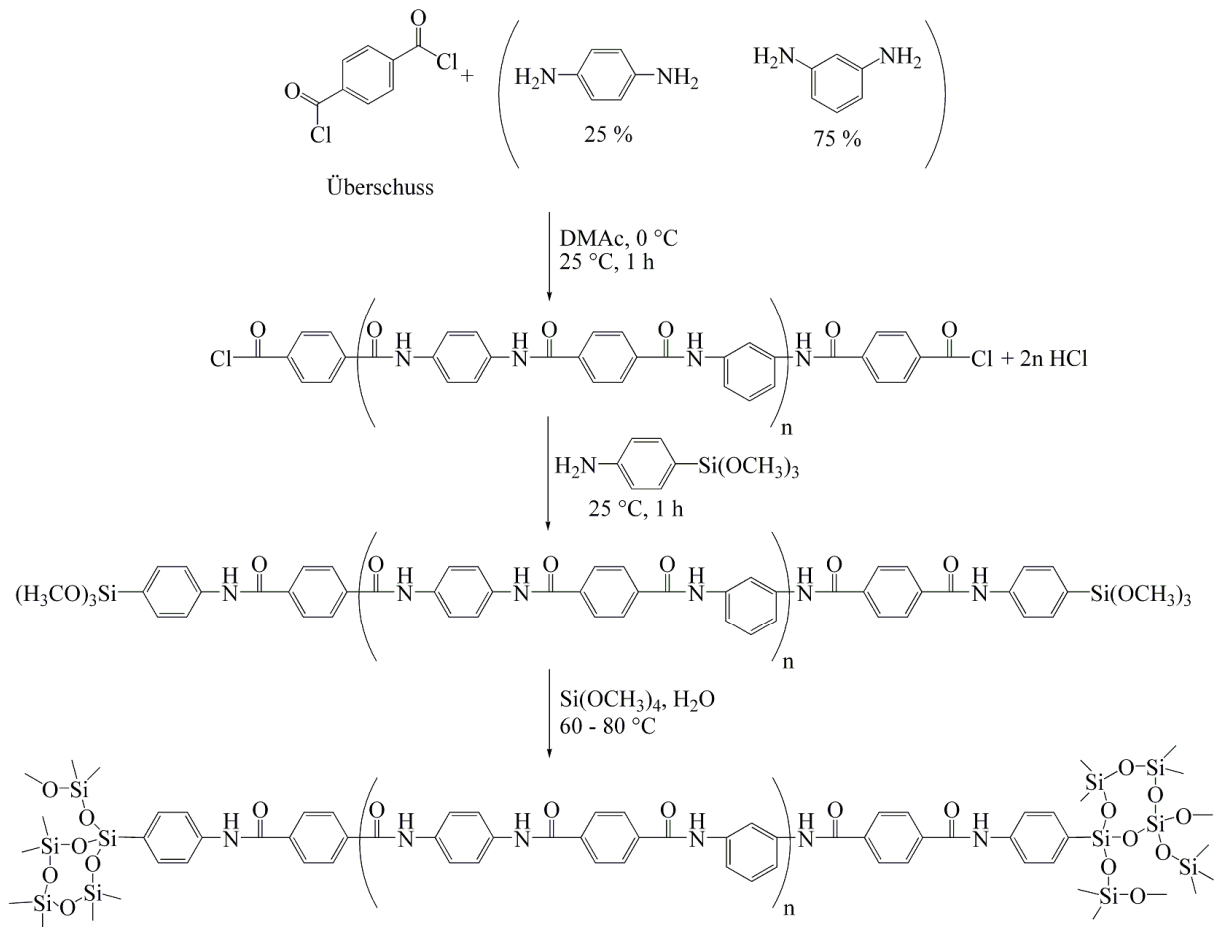


Abbildung 5.1: Synthese von Silica-Polyamid-Hybrid Filmen nach Ahmad ^[148].

In einer modifizierten Strategie ^[149] wird ein Copolymer aus Terephthalsäuredichlorid und 35 % *p*- und 65 % *m*-Phenylendiamin bei 0 °C (für eine halbe Stunde, danach bei Raumtemperatur) synthetisiert, welches aus äquimolaren Stoffmengen Diamin und Säuredichlorid herstellt und anschließend zur Endfunktionalisierung bei Raumtemperatur mit einer kleinen Menge Terephthalsäuredichlorid umgesetzt wird. Zu dieser Mischung werden Aminophenyltrimethoxysilan und anschließend unterschiedliche Mengen Titan(IV) *n*-propoxid (2,5 bis 40 Gew.-%) und Wasser bei 40 °C zur Ausbildung eines TiO₂-Netzwerkes zugegeben. Diese Strategie wird auch mit Zirconium(IV) *n*-propoxid (2,5 bis 40 Gew.-%) durchgeführt ^[150].

Die TiO₂ basierten Hybrid-Materialien zeigen Zersetzungstemperaturen von 350 °C bis 450 °C und eine Veränderung der Glasübergangstemperatur mit unterschiedlichem Gehalt der anorganischen Komponente (Maximum von $T_g = 400$ °C bei 7,5 Gew.-% TiO₂ verglichen mit $T_g = 335$ °C des reinen Copolymers). Die maximale Zugspannung der Filme zeigt mit

193 MPa ein Maximum bei 10 Gew.-% TiO_2 (reines Copolymer 147 MPa) und nimmt bei höherem Gehalt wieder ab. Vergleichbare Effekte zeigt auch das ZrO_2 -Aramid System. Hier ist ebenfalls eine Zersetzungstemperatur von etwa $450\text{ }^\circ\text{C}$ zu beobachten, sowie eine Erhöhung der maximalen Zugspannung der Filme mit einem Maximum von 203 MPa bei einem ZrO_2 -Gehalt von 10 Gew.-%. Die Glasübergangstemperatur erreicht ein Maximum bei 15 Gew.-% ZrO_2 ($T_g = 418\text{ }^\circ\text{C}$). Diese Strategie wird auch mit Aluminium(III) *sec*-butoxid durchgeführt ^[151], wodurch ein Böhmit-Netzwerk erzeugt werden soll. Hier werden ebenfalls Zersetzungstemperaturen um $450\text{ }^\circ\text{C}$ gefunden und ein Maximum der maximalen Zugspannung von 252 MPa bei einem Gehalt von 7,5 Gew.-% Böhmit. Auch SiO_2 -basierte Hybrid-Materialien werden unter diesen Reaktionsbedingungen hergestellt, wobei sowohl ein lineares Copolymer, als auch ein verzweigtes Copolymer (Zugabe von 1,3,5-Benzoltricarbonsäurechlorid) eingesetzt werden ^[152]. Das verzweigte Copolymer weist dabei einen höheren Gehalt an Kettenendgruppen auf. Für das SiO_2 -System mit dem linearen Copolymer wird ein Maximum der maximalen Zugspannung von 175 MPa bei einem SiO_2 -Gehalt von 10 Gew.-% gefunden. Auch das nichtlineare Copolymer zeigt eine Erhöhung der maximalen Zugspannung durch die Ausbildung eines postulierten SiO_2 -Netzwerkes, allerdings sind die Werte geringer als bei dem linearen Copolymer. Dies liegt vermutlich an einer durch die Verzweigungen verminderten Wechselwirkung der Polymerketten miteinander. In diesen Arbeiten wird allerdings die Art des entstandenen anorganischen Netzwerkes nicht näher untersucht. Daher ist unklar, ob es sich um durchdringende organisch-anorganische Netzwerke oder anorganische Agglomerate bzw. Partikel in der Polymermatrix handelt. Auch die postulierte kovalente Anbindung zwischen Aramid und anorganischer Komponente wird nicht eindeutig geklärt.

Die beschriebene Synthese-Strategie für Aramid-Hybrid-Materialien wird auch für SiO_2 -Polyimid-Hybrid-Materialien ^[153 - 165] (Abbildung 5.2) und SiO_2 -Polyvinylchlorid-Hybrid-Materialien ^[166] genutzt. Dabei werden verschiedenste Polyimide und diverse Silane als Kupplungsreagenz eingesetzt (teilweise auch OH-Gruppen enthaltende Monomere als Anbindungsstelle), sowie auch fertige SiO_2 -Baueinheiten, wie z.B. Schichtsilikate ^[167].

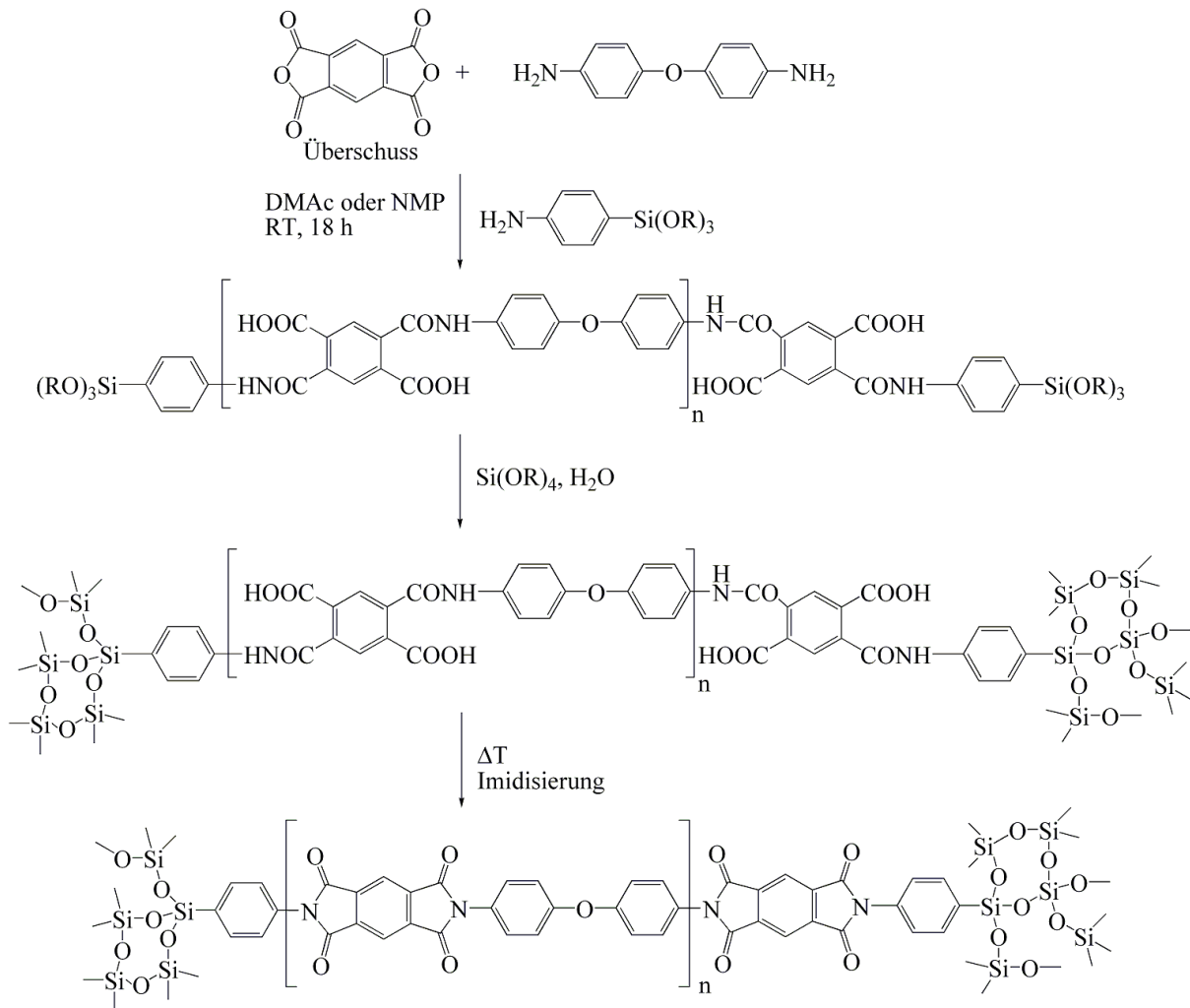


Abbildung 5.2: Synthese von Silica-Polyimid-Hybrid Filmen nach Ahmad ^[153] (R = Me, Et).

Teilweise werden auch rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen der Proben durchgeführt ^[153, 154, 166], sodass die Beschaffenheit der anorganischen Komponente ersichtlich wird. Die erhaltenen SiO₂-Partikel besitzen dabei Durchmesser von ~ 1,5 nm bis zu ~ 10 µm. Ein direkter Vergleich der Synthesen ist dabei allerdings aufgrund der verschiedenartigen Polymere, Kupplungsreagenzien sowie Syntheseparameter nicht möglich. Lee et al. ^[160] nutzen Silica-Partikel, welche sie mit Aminopropyltrimethoxysilan funktionalisieren, und binden daran nach der *grafting from* Strategie Polyimid an.

Weitere Arbeiten nutzen andere Polymerisationsarten und stellen z.B. Hybrid-Materialien aus aminofunktionalisierten Silica-Partikeln und Poly(ethylenglycol) (PEG) her. Dabei wird zum einen endfunktionalisiertes PEG mit einem Molekulargewicht von 5000 g/mol und 20000 g/mol gemäß der *grafting onto* Strategie kovalent angebunden ^[168]. Zum anderen wird auch die *grafting from* Strategie genutzt und in Gegenwart der Silica-Partikel die Ringöffnungspolymerisation *in situ* durchgeführt ^[169]. Dabei wird die anionische Polymerisation von der entsprechend funktionalisierten Partikeloberfläche aus initiiert. Diese

Strategie wird auch mit Silica-Partikeln und Ringöffnungspolymerisationen von ϵ -Caprolacton bzw. L-Lactid durchgeführt ^[170]. Weitere Arbeiten nutzen auf der Oberfläche initiierte RAFT (Reversible Additions - Fragmentierungs Kettenübertragungs) - Polymerisationen zur Anbindung von modifiziertem Polymethylmethacrylat ^[171]. Ebenso werden radikalische Polymerisationen im Zuge der *grafting from* Strategie an Silica-Partikel genutzt ^[172 - 175] und auch ATR (Atom transfer radical) - Polymerisationen finden Anwendung zur Anbindung von Polymerketten ^[176, 177]. Zur Vermeidung von Gelierung durch Intrapartikel-Kupplungsreaktionen werden die Reaktionen bei hoher Verdünnung und langen Reaktionszeiten durchgeführt ^[177].

Ring-öffnende-Metathese-Polymerisationen (ROMP) werden für entsprechende Hybrid-Materialien nach beiden Strategien genutzt. Nuzzo et al. ^[178] verwenden die *grafting from* Strategie und beschichten dafür Siliciumwafer mit Mischungen aus Chlorsilanen. Diese besitzen Seitenketten mit und ohne Doppelbindungen, welche für die Metathese erforderlich sind. Dadurch wird ein größerer Abstand der Doppelbindungen auf der Oberfläche erreicht und damit die Anzahl an Reaktionen zwischen zwei benachbarten Doppelbindungen auf der Oberfläche durch den Katalysator während der Polymerisation verringert. Auch Wurst ^[179] und Lewis ^[180] nutzen Ring-öffnende-Metathese-Polymerisationen (ROMP) gemäß der *grafting from* Strategie. Sie nutzen ebenfalls Silane zur Funktionalisierung der Oberfläche, welche dann als Ausgangspunkt der Polymerisation dienen.

6 CNT-Hybrid-Materialien

Synthesen von kovalenten Hybrid-Materialien, bestehend aus Carbon Nanotubes und linearen Polymeren sind u.a. von Tour et al. ^[181] bekannt. Seine Syntheseroute nutzt oxidierte kurze SWNTs und setzt diese mit endfunktionalisierten Oligomeren um (siehe Abbildung 6.1). Bei der Polymerkomponente handelt es sich um Poly(*p*-phenylen-2,6-benzobisoxazol) (PBO, bekannt als Zylon[®]), welches mit einem Überschuss des Diamin-Monomers ($n(\text{Dichlorid}) / n(\text{Diamin}) = 0,9375$) synthetisiert wird, sodass terminale Aminofunktionen vorliegen. Die verwendeten Oligomere besitzen ein Molekulargewicht von etwa $\bar{M}_w = 6200$ g/mol.

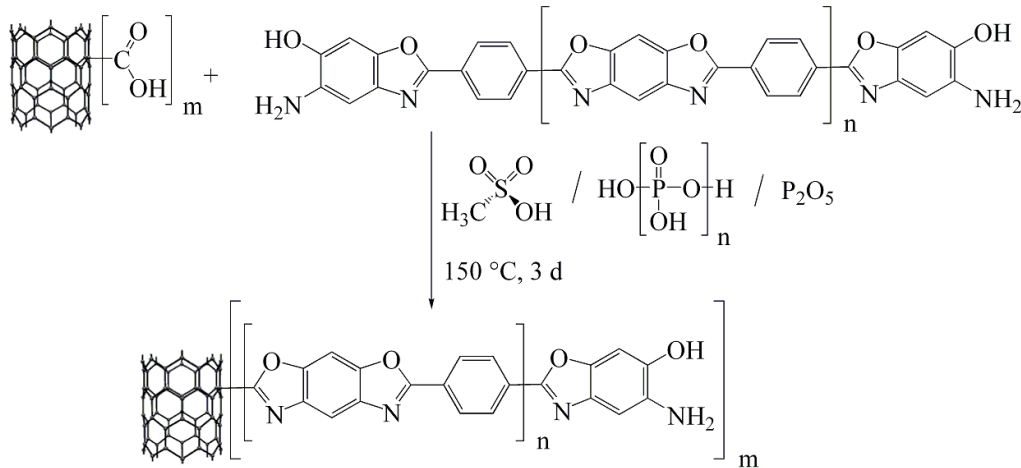


Abbildung 6.1: Synthese von MWNT-PBO-Hybrid nach Tour ^[181].

Han et al. ^[182] nutzten ebenfalls diesen Ansatz ($n(\text{Dichlorid}) / n(\text{Diamin}) = 0,97$) und führen in einem Folgeschritt eine nochmalige Polymerisation von Poly(*p*-phenylen-2,6-benzobisoxazol) in Gegenwart der funktionalisierten MWNTs durch. Das erhaltene Polymer/MWNT-Gemisch wird anschließend zu Fasern versponnen, was zu verbesserten mechanischen, thermischen und elektrischen Eigenschaften führt.

Arbeiten zu Hybrid-Materialien bestehend aus Poly(*p*-phenylenterephthalamid) und Carbon Nanotubes stammen u.a. von Zettl et al. ^[183]. Dazu werden die MWNTs oxidiert und danach mit Thionylchlorid umgesetzt. Daran anschließend wird stufenweise *p*-Phenyldiamin, Terephthalsäuredichlorid und nochmals *p*-Phenyldiamin zugegeben, sodass Sesquimere auf der Oberfläche der Nanotubes angebunden sind (Abbildung 6.2).

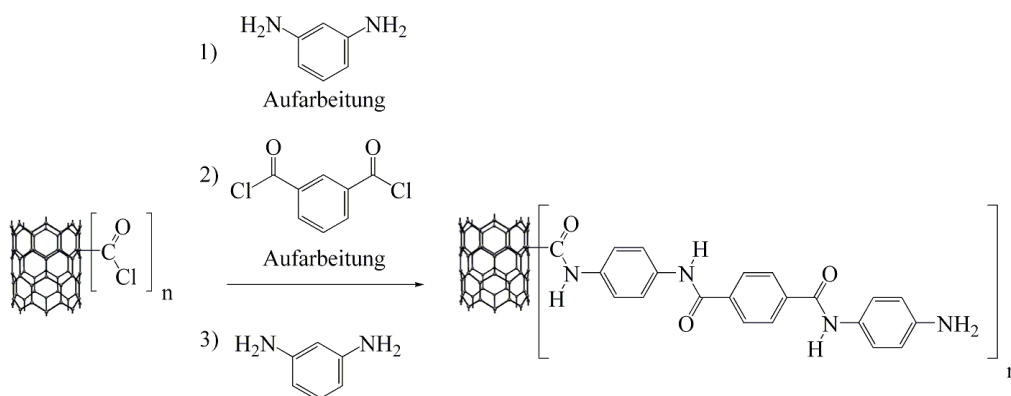


Abbildung 6.2: Synthese von oberflächenmodifizierten MWNTs nach Zettl ^[183].

Anschließend führen sie ebenfalls eine Polymerisation von Poly(*p*-phenylenterephthalamid) in Gegenwart der so funktionalisierten MWNTs durch. Die funktionalisierten MWNTs sind dabei im Vergleich zu unfunktionalisierten MWNTs weitaus besser in der Polymermatrix verteilt und zeigen keine Agglomeration zu Bündeln.

Nicht kovalente Hybrid-Materialien dieser Art stammen von Gun'ko et al. ^[184]. Dabei werden MWNTs zusammen mit Poly(*p*-phenylenterephthalamid) in einer Mischung aus konz. Schwefelsäure und konz. Salpetersäure erhitzt, sodass die Nanotubes oxidiert werden und die Polymerketten über Wasserstoffbrückenbindungen an den Nanotubes haften. Das Hybrid-Material wird anschließend als Additiv zu Polyvinylchlorid gegeben und zu Filmen verarbeitet. In weiteren Arbeiten wird auf diese Weise auch mit Polystyrol und Polyvinylacetat verfahren, was in allen Fällen zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften führt ^[185]. Auch das Verspinnen von Poly(*p*-phenylenterephthalamid) zusammen mit SWNTs und daraus hervorgehende Effekte auf die Orientierung der Polymerketten in der Komposit-Faser ist Gegenstand von Untersuchungen ^[186]. Andersson et al. ^[187] nutzen oxidierte MWNTs als Zusatz für Nylon-6 und erreichen damit eine höhere Glasübergangstemperatur sowie eine höhere thermische Leitfähigkeit. Auch Polyimid-MWNT-Hybrid-Materialien sind bekannt. Chan-Park et al. ^[188] nutzen 3,3', 4,4'-Biphenyl-tetracarbonsäuredianhydrid und 3,3'-Dihydroxy-4,4'-diaminophenyl zur Herstellung eines Polyamids (Abbildung 6.3). Zu der Polymerlösung geben sie MWNTs, stellen Filme aus der Mischung her und imidisieren diese schließlich. Die MWNT-Polyimid-Komposite zeigen verbesserte mechanische Eigenschaften und eine deutlich erhöhte elektrische Leitfähigkeit.

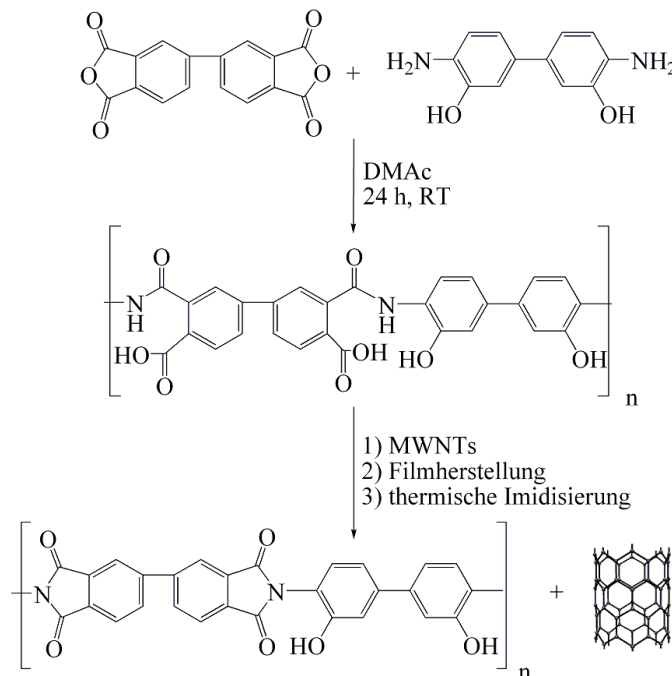


Abbildung 6.3: Synthese von MWNT-Polyimid-Hybrid-Material nach Chan-Park ^[188].

Vergleichbare Synthesen führen auch Kuan et al. ^[189] durch. Sie setzen jeweils unfunktionalisierte, mit Amino- und mit Carbonsäure-Gruppen funktionalisierte MWNTs durch thermische Imidisierung mit einem vergleichbaren Polymer zu MWNT-Polyimid-

Materialien um. Chan-Park et al. ^[190] verwenden epoxidierte SWNTs zur kovalenten Anbindung der Nanotubes an das Polymer, welches in diesem Fall noch mit Seitenketten versehen ist. Auch die Ring-öffnende-Metathese-Polymerisation (ROMP) wird zur Synthese eines Hybrid-Materials aus mit Norbornen-Gruppen funktionalisierten MWNTs und Polydicyclopentadien als Polymerkomponente genutzt ^[191]. Billups et al. ^[192] nutzen flüssiges Ammoniak als Reaktionsmedium und setzen die MWNTs mit Lithium um, sodass die negativ geladenen MWNTs als Initiator für die Polymerisation von Methylmethacrylat von der Oberfläche aus dienen.

Spezieller Teil

7 Chemikalien und Materialien

Die Monomere für die Polymersynthesen (Isophthalsäuredichlorid, 1,3-Phenylendiamin, Terephthalsäuredichlorid, 1,4-Phenylendiamin, jeweils Sigma Aldrich, $\geq 99\%$) werden durch zweimalige Sublimation gereinigt und in der Glovebox gelagert.

Die Lösungsmittel für die Synthesen (*N,N*-Dimethylacetamid, wasserfrei, 99,8 %, Sigma Aldrich und *N*-Methyl-2-pyrrolidon, 99,5 %, extra dry, Acros Organics bzw. 99 %, Sigma Aldrich) werden über CaH_2 destilliert und über Molekularsieb in der Glovebox gelagert.

Das *N*-Methyl-2-pyrrolidon für die Aufarbeitungsschritte (Sigma Aldrich, ReagentPlus, 99 %) wird benutzt wie erhalten. Das *N,N*-Diisopropylethylamin (Sigma Aldrich, wasserfrei, 99,5 %) sowie das Chloroform ($\geq 99\%$, wasserfrei, Sigma Aldrich) werden über CaH_2 destilliert und über Molekularsieb in der Glovebox gelagert.

Das Calciumchlorid ($\geq 96\%$, wasserfrei, Sigma Aldrich) wird bei 200 °C im Vakuum getrocknet und in der Glovebox gelagert. Die Reagenzien Dicyclohexylcarbodiimid ($\geq 99\%$, Fluka), 4-Dimethylaminopyridin (99 %, Acros Organics), 4-Iodanilin (98 %, Sigma Aldrich), *m*-Aminophenyltrimethoxysilan (90 %, ABCR), *p*-Aminophenyltrimethoxysilan (90 %, ABCR), Tetraethoxysilan (98 %, Sigma Aldrich), Siliciumtetrachlorid (99,998 %, Alfa Aesar), Aminopropyltriethoxysilan (98 %, Merck), Tetrabutyltitanat (97 %, Sigma Aldrich) und Ammoniak (28 % (m/m) wässrige Lösung, Alfa Aesar) werden verwendet wie erhalten.

Die Alkalimetalle Lithium (Draht $\varnothing = 3,2$ mm, 99,9 % in Mineralöl, Sigma Aldrich), Natrium (Brocken, 99 % in Mineralöl, Sigma Aldrich) und Kalium (Brocken, 98 % in Mineralöl, Acros Organics) werden in der Glovebox gelagert und abgewogen.

Die Chemikalien konz. Salpetersäure (65 %, Prolabo), konz. Schwefelsäure (95 - 98 %, ACS Reagenz, Sigma Aldrich), Ethanol absolut (VWR und Prolabo), Toluol ($\geq 99\%$, über Molekularsieb, Fluka), Acetonitril (99 %, Sigma Aldrich), Diethylether (99,5 %, Grüssing), Thionylchlorid ($\geq 99\%$, Fluka) und Ammoniak (99,999 %, wasserfrei, Praxair) werden verwendet wie erhalten. Die unfunktionalisierten Multi-Walled Carbon Nanotubes (Baytubes, $\geq 95\%$, Bayer) und die funktionalisierten Multi-Walled Carbon Nanotubes (Bamboo structure, BPD30L1-5-NH₂, $> 95\%$, NanoLab Inc.) werden vor Gebrauch bei 50 °C im Vakuum getrocknet und in der Glovebox gelagert.

8 Arbeitsgeräte, Allgemeine Arbeitsweise und EFTEM-Aufnahmen

Arbeitsgeräte

Für die transmissionselektronenmikroskopischen Untersuchungen wird das in Kapitel 1 beschriebene CM300 UT FEG der Fa. Philips (heute FEI) mit 297 kV Beschleunigungsspannung, einem abbildenden Elektronenergiefilter (GIF, Gatan), einer 2k x 2k MSC-CCD-, sowie einer 1k x 1k SSC-CCD-Kamera und einem EDX-Detektor (HPGe) mit Analysensystem (Noran System Seven, Thermo Fisher Scientific) verwendet. Daneben wird ein CM30 T der Fa. Philips (heute FEI) mit 297 kV Beschleunigungsspannung, einem Elektronenenergieverlustspektrometer (PEELS, Gatan), einer 1k x 1k MSC-CCD-Kamera und einem EDX-Detektor (Si) mit Analysensystem (Noran System Six, Thermo Fisher Scientific) verwendet. Für die Untersuchungen wird, falls nicht gesondert erwähnt, jeweils eine Spatelspitze der zu untersuchenden Substanz in 5 mL EtOH abs. mit Ultraschall dispergiert und ein Tropfen der Suspension auf ein TEM-Netz aufgebracht.

Für die rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen wird ein JEOL JSM-6400F mit EDX-Detektor (HPGe) und Analysensystem (Voyager, Noran), ein Philips XL20 mit EDX-Detektor (Si) und Analysensystem (Voyager, Noran) und ein LEO/Zeiss SUPRA55 FEG genutzt.

Die IR-Spektren der Silica-Partikel werden mit einem FT-IR Spektrometer von Thermo Electron (Nicolet 380) via ATR und mit einem Vector 22 von Bruker gemessen. Die Messungen mit dem Vector 22 erfolgen mit KBr-Presslingen in Transmission.

Die Raman-Spektren der MWNTs werden mit einem Multiram der Firma Bruker gemessen. Dazu werden KBr-Presslinge mit einem Gehalt von 1 mg MWNTs auf 500 mg KBr hergestellt und mit einer Laserleistung von 2 mW bei einer Wellenlänge von 1064 nm gemessen.

Das Abzentrifugieren der Silica-Partikel erfolgt mit einer Labofuge 400 der Firma Heraeus bei 3500 U/min.

CHNS-Elementaranalysen werden in den Chemischen Instituten der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn durchgeführt.

Die Polymeranalytik wird bei Teijin Aramid BV, Research Institute, Dept. QRA in Arnhem, Niederlande unter der Leitung von Maurice Thiele, Section Head Inorganic Analyses, durchgeführt. Für die Messung der relativen Viskosität und die Bestimmung der

Spezieller Teil

Molekulargewichtsverteilung durch GPC (Gel-Permeations-Chromatographie) werden die Proben bei 50 °C für 2 h getrocknet. Die Proben für die Viskositätsmessungen werden über Nacht in konzentrierter Schwefelsäure (96,0 % (m/m) ± 0,1 %) gelöst (0,25 % m/V) und die Viskositätsmessungen werden in einem Ubbelohde-Viskosimeter bei 25 °C ± 0,05 °C durchgeführt.

Für die GPC werden die Proben in konzentrierter Schwefelsäure (96,0 % (m/m) ± 0,1 %) gelöst (1 mg/mL) und vor Injektion verdünnt. Als mobile Phase wird konzentrierte Schwefelsäure (96,0 % (m/m) ± 0,1 %) verwendet und das Polymer wird in einer Zorbax GPC Säule (250 · 6,2 mm) bei konstantem Durchfluss separiert. Die Chromatogramme werden bei 340 nm und 276 nm aufgenommen und die erhaltenen Elutionskurven in Intensität gegen Retentionszeit ausgegeben. Als Referenz dienen ein Twaron1010 Garn mit hohem Molekulargewicht und ein Teijinconex Garn mit hohem Molekulargewicht.

Das Ausmessen der Silica-Partikel zur Erstellung der Histogramme erfolgt anhand geeigneter TEM-Abbildungen manuell per Hand unter Nutzung der Software DigitalMicrograph. Für jedes Histogramm werden mindestens 300 Partikel vermessen.

Allgemeine Arbeitsweise

Reaktionen mit sauerstoff- bzw. wasserempfindlichen Substanzen werden in Reaktionsgefäßen durchgeführt, welche mindestens dreimal im Vakuum ausgeheizt und anschließend mit Argon geflutet werden. Dazu dient eine Schutzgaslinie mit einem Vakuumstrang und einem Schutzgasstrang. Der Druck im Vakuumstrang liegt im Bereich von 0,025 mbar und das Argon des Schutzgasstrangs wird zur weiteren Trocknung vor Gebrauch durch Säulen geleitet, welche mit Silicagel, Molekularsieb, Kaliumhydroxid und Phosphorpentoxid gefüllt sind. Anschließend wird das Argon über auf 600 °C erhitztes Titan geleitet. Die Trocknung der Substanzen und Produkte erfolgt ebenfalls an dieser Schutzgaslinie in Schlenkrohren, welche mit entsprechend angeordneten Röhrenöfen erhitzt werden können.

Das Abwiegen und Lagern der sauerstoff- bzw. wasserempfindlichen Substanzen erfolgt in einer Glovebox der Fa. Braun. Bei Zugabe flüssiger Substanzen werden diese in der Regel in der Glovebox mit im Schleusenvakuum getrockneten Plastikspritzen abgefüllt und über Septen bzw. unter Argon-Gegenstrom in die jeweiligen Reaktionsgefäße gegeben.

Aufnahmebedingungen der EFTEM-Abbildungen

Beschleunigungsspannung: 297 kV

Apertur-Öffnung: 3 mm

Einfanghalbwinkel: $\beta = 21$ mrad

relativistischer Faktor $F = 0,516$

E_M (SiO₂ amorph) = 13,8 eV, E_M (C amorph) = 14,2 eV ^[15]

Art der Karte	Schlitzbreite [eV]	Pre-edge 1 [eV]	Pre-edge 2 [eV]	Post-edge [eV]
Dickenkarte	5			
Kohlenstoff	20	234 - 254	259 - 279	286 - 306
Silicium	10	74 - 84	84 - 94	104 - 114
Sauerstoff	30	462 - 492	497 - 527	535 - 565
Stickstoff	20	356 - 376	376 - 396	406 - 426

Tabelle 8.1: Energiefenster für die jeweiligen Elemente bei der Aufnahme von EFTEM-Elementverteilungskarten.

Für die untersuchten Core-Shell-Partikel ergeben sich je nach abgebildetem Element verschiedenartige Intensitätsprofile. Abbildung 8.1 zeigt dies schematisch für einen SiO₂-Partikel mit einer kohlenstoffhaltigen Hülle. Das Intensitätsprofil weist aufgrund der durchstrahlten Volumina die höchste Intensität in den Randbereichen auf und ergibt somit ein Profil mit „Schultern“ in den Randbereichen. Das entsprechende Intensitätsprofil für Sauerstoff besitzt dagegen die höchste Intensität in der Mitte und fällt zum Rand hin ab.

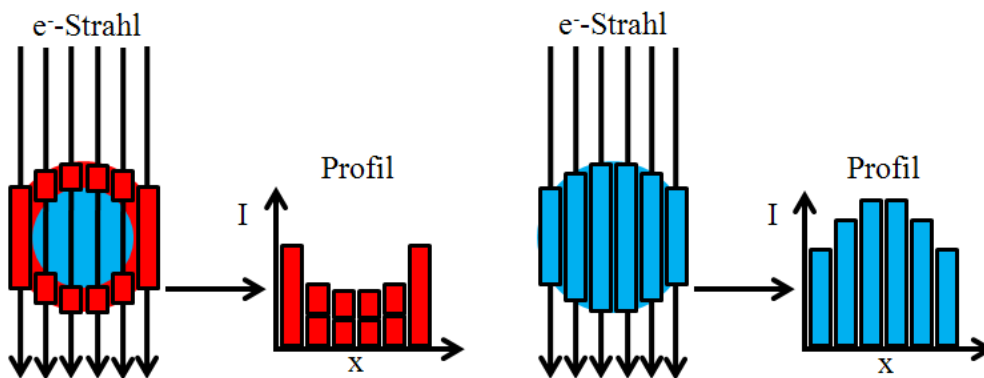


Abbildung 8.1: Schematische Erklärung der Intensitätsprofile für C (rot)- und O (blau)-Elementverteilungskarten von Core-Shell-Partikeln aufgrund der jeweils unterschiedlichen elementhaltigen Volumina.

Diskussion der Dickenbestimmungen mit EFTEM

Für die Bestimmung der Dicke t der untersuchten Probenstellen werden die in Kapitel 2.3 eingeführten Gleichungen für die Dicke der Probe t und für die mittlere freie Weglänge λ , herangezogen. Diese lauten

$$t = \lambda \cdot \ln \frac{I_t}{I_0} \quad \text{und} \quad \lambda \approx \frac{106F \left(\frac{E_0}{E_m} \right)}{\ln \left(\frac{2\beta E_0}{E_m} \right)},$$

mit relativistischem Faktor F (Berechnung siehe Kapitel 2.3), dem Einfanghalbwinkel β , der Energie der eingestrahnten Elektronen E_0 und einem materialspezifischem Parameter E_m . Für den materialspezifischen Parameter E_m liegen keine tabellierten Werte für die heterogen aufgebauten Core-Shell-Silica-Partikel vor. Bekannt ist der Wert von $E_m = 13,8 \text{ eV}$ ^[15] für amorphes SiO_2 , was einer mittleren freien Weglänge von $\lambda = 173 \text{ nm}$ entspricht. Da die Silica-Partikel allerdings eine geringere und radial variierende Dichte aufweisen, heterogen aufgebaut sind und eine Porenstruktur besitzen, dürfte der jeweilige Wert von E_m deutlich darunter liegen. Mit Hilfe des Durchmessers der untersuchten Partikel und dem entsprechenden Wert für t/λ aus den zugehörigen Dickenkarten, lässt sich für die untersuchten Partikel ein Wert für λ und E_m angeben. Dazu wird jeweils der Durchmesser des Partikels gemessen und der t/λ -Wert an der dicksten Stelle (Maximalwert) bestimmt. Tabelle 8.2 greift den jeweiligen Ergebnissen der im weiteren Verlauf noch folgenden EFTEM-Abbildungen voraus und zeigt die Bestimmung dieser Parameter und die daraus berechneten Werte von E_m und λ für die jeweiligen Ansätze.

Ansatz	EFTEM Dickenkarte	$d(\text{Partikel})$ [nm]	Maximalwert von t/λ	E_m [eV]	λ [nm]
15	Abbildung 10.4.2.6	79	0,35	10,1	226
17	Abbildung 10.4.2.12	71	0,29	9,2	245
18	Abbildung 10.4.2.14	75	0,35	10,8	214
21	Abbildung 10.4.2.17	52	0,23	10,1	226
28	Abbildung 10.4.3.5	71	0,33	10,7	215
30	Abbildung E.24	71	0,34	11,0	209
32	Abbildung 10.4.3.8	65	0,30	10,6	217
33	Abbildung 10.4.3.10	75	0,32	9,7	234
34	Abbildung E.39	83	0,37	10,2	224
35-C1	Abbildung 10.4.4.3	69	0,32	10,7	215

Tabelle 8.2: Verwendete EFTEM-Abbildungen, Partikeldurchmesser und t/λ -Wert sowie die Bestimmung der jeweiligen freien Weglängen λ und Materialparameter E_m der verschiedenen Ansätze.

Die bestimmten Werte von E_m liegen im Bereich von 9,2 bis 11 eV und somit deutlich unter dem Literaturwert für amorphes SiO_2 von 13,8 eV. Damit einhergehend ergeben sich für die mittleren freien Weglängen Werte von 210 bis 245 nm welche deutlich länger als der entsprechende Literaturwert von $\lambda = 173$ nm sind. Dies zeigt, dass die Partikel eine Porosität aufweisen und die Dichte deutlich niedriger im Vergleich zu amorphem SiO_2 ist.

9 Polymersynthese

9.1 Synthese Poly(*p*-phenylenterephthalamid)

Synthese Tw1 - Tw4

1) In einen 500 mL Reaktionskolben mit KPG-Rührer werden jeweils unterschiedliche Mengen 1,4-Phenylendiamin (PPD) (Tabelle 9.1.1) zusammen mit 124 mL *N*-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) gegeben und für 30 min unter moderatem Rühren gelöst. Es werden 17,78 g CaCl₂ portionsweise zugegeben, die Suspension wird mit einem Wasserbad auf 20 °C gekühlt und unter starkem Rühren werden 10,1511 g (50 mmol) Terephthalsäuredichlorid (TDC) mit 20 mL NMP zugegeben. Die Polymerisationsmischung wird 24 h bei Raumtemperatur gerührt.

2) Bei Ansatz **Tw2** werden nach 24 h 0,1015 g (0,5 mmol) TDC zugegeben und die Polymerisationsmischung weitere 24 h gerührt.

3) Das Polymer wird mit destilliertem Wasser (300 mL) ausgefällt, mit einem Büchner-Trichter abfiltriert und dreimal mit bidest. Wasser (500 mL) gewaschen. Die Trocknung erfolgt für eine Stunde bei 70 °C im Trockenschrank und für 3 h bei 50 °C im Vakuum.

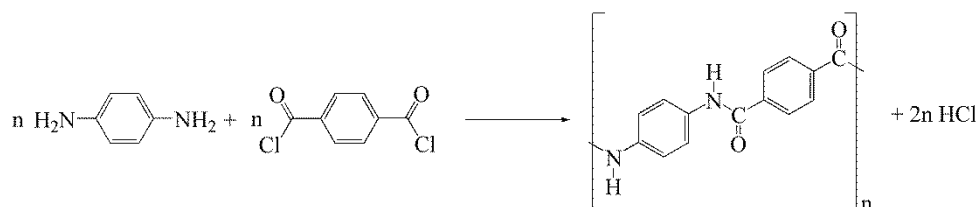


Abbildung 9.1.1: Synthese von Poly(*p*-phenylenterephthalamid).

Ansatz	$\frac{n(\text{PPD})}{n(\text{TDC})}$	$m(\text{PPD})$ [g]	$n(\text{PPD})$ [mmol]	$m(\text{TDC})$ [g]	$n(\text{TDC})$ [mmol]	η_{rel}	\bar{M}_n	\bar{M}_w	\bar{M}_z	PD
Tw1	0,95	5,1367	47,5	10,1511	50	1,37	2100	5900	76000	2,8
							2000	4900	80000	2,5
Tw2	0,99	5,3529	50	10,1511 + 0,1015	50 + 0,5	7,24	18200	45900	70000	2,5
Tw3	0,98	5,2989	47	10,1511	50	2,01	5200	12800	22000	2,5
Tw4	1	5,4071	50	10,1511	50	12,3- 12,6	23100	56000	84000	2,4
Referenz						-	10300	31400	52000	3,0

Tabelle 9.1.1: Syntheseparameter der Polymerisation von Poly(*p*-phenylenterephthalamid) und Ergebnisse der Polymeranalytik mit der relativen Viskosität η_{rel} , dem Zahlenmittel des Molekulargewichts \bar{M}_n , dem Gewichtsmittel des Molekulargewichts \bar{M}_w und dem Zentrifugemittel \bar{M}_z .

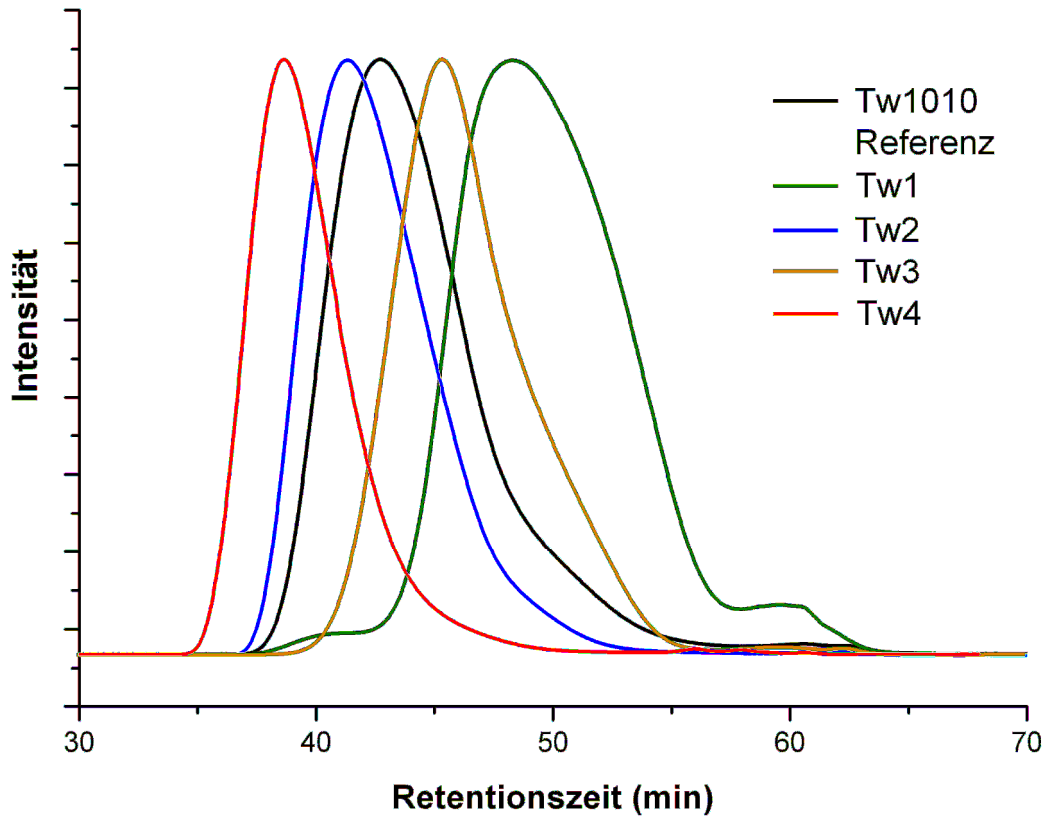


Abbildung 9.1.2: Überlagerte Elutionskurven der Ansätze Tw1 - Tw4 und Referenz-Polymer.

Die Polymeranalytik (Tabelle 9.1.1 und Abbildung 9.1.2) zeigt, dass mit den verwendeten Stoffmengenverhältnissen $n(\text{PPD})/n(\text{TDC})$ von 0,95 bis 1,0 Molekulargewichte von 5900 g/mol bis zu 56000 g/mol erreicht werden. Als Referenz dient technisch produziertes Poly(*p*-phenylenterephthalamid) mit einem Molekulargewicht von 31400 g/mol und einer Polydispersität von 3,0. Die Polydispersitäten der durchgeführten Versuche liegen zwischen 2,4 und 2,8 und sind damit niedriger als beim Referenzmaterial. Die Ergebnisse zeigen, dass die Monomere und Additive hinreichende Reinheit aufweisen, sowie ein ausreichend wasserfreies Lösungsmittel vorliegt.

9.2 Synthese Poly(*m*-phenylenisophthalamid)

Zur Charakterisierung des jeweils eingesetzten Poly(*m*-phenylenisophthalamid) wird dieses für die Polymeranalytik synthetisiert. Dabei werden verschiedene Stoffmengenverhältnisse $n(\text{MPD})/n(\text{IDC})$ eingesetzt, die Zugabereihenfolge der beiden Monomere MPD und IDC variiert und die Auswirkungen der Zugabe der nicht nukleophilen Base *N*-Ethyl-diisopropylamin wird untersucht.

Synthese Tc1 - Tc11:

- 1) In einen 100 mL Schlenkkolben mit Rührer wird jeweils eines der beiden Monomere (Menge und Zugabereihenfolge siehe Tabelle 9.2.1) zusammen mit 15 mL NMP vorgelegt und die Lösung mit einem Kryostaten auf 0 °C gekühlt.
- 2) Bei den Ansätzen **Tc4 - Tc6** werden verschiedene Mengen *N*-Ethyl-diisopropylamin (siehe Tabelle 9.2.1) hinzugegeben.
- 3) Unter Rühren wird das andere Monomer mit 5 mL NMP zugegeben. Nach 24 h wird das Polymer mit destilliertem Wasser (50 mL) ausgefällt, mit einer Glasfritte abfiltriert und dreimal mit destilliertem Wasser gewaschen. Die Trocknung erfolgt für eine Stunde bei 70 °C im Trockenschrank und für 3 h bei 50 °C im Vakuum.

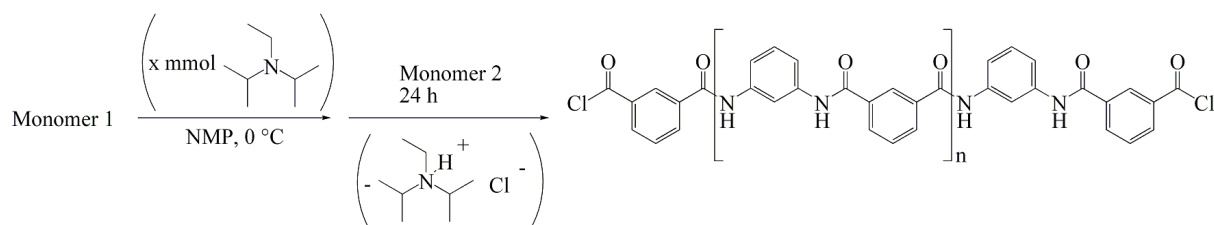


Abbildung 9.2.1: Reaktionsschema für die Synthesen der Ansätze Tc1 - Tc11.

Ansatz	$\frac{n(\text{MPD})}{n(\text{IDC})}$	$m(\text{MPD})$ [g]	$n(\text{MPD})$ [mmol]	$n(\text{IDC})$ [mmol]	$m(\text{IDC})$ [g]	v.E.	$n(\text{Base})$ [mmol]	η_{rel}	\bar{M}_n	\bar{M}_w	\bar{M}_z	PD
Tc1	0,95	0,7191	6,65	7	1,421	MPD	-	1,07	1400	2900	5000	2,1
Tc2	0,90	0,6813	6,3	7	1,421	MPD	-	1,04	800	1300	2000	1,7
Tc3	1,00	0,7570	7	7	1,421	MPD	-	2,06	11300	49800	76000	4,4
									11700	55700	80000	4,8
Tc4	0,95	0,7191	6,65	7	1,421	IDC	19,4	1,10	1900	4700	8000	2,5
Tc5	0,95	0,7191	6,65	7	1,421	MPD	19,4	1,22	3700	12000	23000	3,3
Tc6	0,95	0,7191	6,65	7	1,421	IDC	14	1,11	1900	4900	8000	2,6
Tc7	0,99	0,7494	6,93	7	1,421	MPD	-	1,23	5400	12700	19000	2,4
Tc8	0,98	0,7418	6,86	7	1,421	MPD	-	1,12	3200	6900	10000	2,2
Tc9	0,975	0,7381	6,825	7	1,421	MPD	-	1,12	2700	5800	8000	2,1
Tc10	0,985	0,7456	6,895	7	1,421	MPD	-	1,17	4200	9100	13000	2,2
Tc11*	0,999	0,7570	7	6,993	1,42	MPD	-	1,52	10400	33200	49000	3,2
Nomex								-	9400	25100	38000	2,7

Tabelle 9.2.1: Syntheseparameter der Ansätze mit Stoffmengenverhältnis ($n(\text{MPD}) / n(\text{IDC})$), vorgelegtem Edukt (v.E.) und Ergebnissen der Polymeranalytik mit der relativen Viskosität η_{rel} , dem Zahlenmittel des Molekulargewichts \bar{M}_n , dem Gewichtsmittel des Molekulargewichts \bar{M}_w und dem Zentrifugenmittel \bar{M}_z . *Bei Ansatz Tc11 wird ein Überschuss MPD eingesetzt, weshalb das Stoffmengenverhältnis als $n(\text{IDC}) / n(\text{MPD})$ angegeben ist.

Die Polymeranalytik (Tabelle 9.2.1, Abbildung 9.2.2 und 9.2.3) zeigt, dass mit den verwendeten Stoffmengenverhältnissen $n(\text{MPD}) / n(\text{IDC})$ von 0,9 bis 1,0 Molekulargewichte von 1300 g/mol bis zu 55700 g/mol erreicht werden. Als Referenz dient technisch produziertes Poly(*m*-phenylenisophthalamid) mit einem Molekulargewicht von 25100 g/mol

und einer Polydispersität (PD) von 2,7. Die Polydispersitäten der durchgeführten Versuche liegen zwischen 2,1 und 4,8. Die starke Variation ist darauf zurückzuführen, dass bei der Polymerisation Ringschlussreaktionen stattfinden (Tetramere, Hexamere) und zu niedermolekularen Spezies führen. Je nachdem in welcher Weise diese Spezies mit in die Berechnung der Polydispersitäten einbezogen werden, resultiert ein größerer Wert für die Polydispersität. Auch der nicht mögliche Wert von 1,7 bei Ansatz **Tc2** (niedrigste erreichbare Polydispersität = 2) resultiert aus dieser Problematik. Des Weiteren zeigt ein Vergleich der Ansätze **Tc1**, **Tc4**, **Tc5** und **Tc6**, dass die Zugabe von Isophthalsäuredichlorid zu höheren Molekulargewichten führt, im Vergleich zu den Ansätzen, bei denen Isophthalsäuredichlorid vorgelegt wird. Dies liegt an der schnelleren Löslichkeit des Isophthalsäuredichlorids im Verhältnis zum Auflösungsverhalten des 1,3-Phenyldiamins.

Die Zugabe der nicht nukleophilen Hünig-Base führt je nach vorgelegtem Edukt zu einer mehr oder weniger ausgeprägten Gelbfärbung der Lösung. Wird Isophthalsäuredichlorid vorgelegt färbt sich die Lösung nach der Basenzugabe gelb, wogegen bei 1,3-Phenyldiamin als vorgelegtem Edukt nur eine ganz schwach gelbliche Färbung auftritt. Der Vergleich der Ansätze **Tc1**, **Tc4**, **Tc5** und **Tc6** zeigt aber, dass keine Reaktion zwischen der Hünig-Base und dem Isophthalsäuredichlorid abläuft, da sich das Molekulargewicht wenig voneinander unterscheidet. Auch die Verwendung eines Überschusses an Base (**Tc4**) im Vergleich zu der für die Neutralisation der bei der Polymerisation freiwerdenden HCl benötigten Stoffmenge (**Tc6**) führt zu keinem Einfluss auf die Molekulargewichtsverteilung.

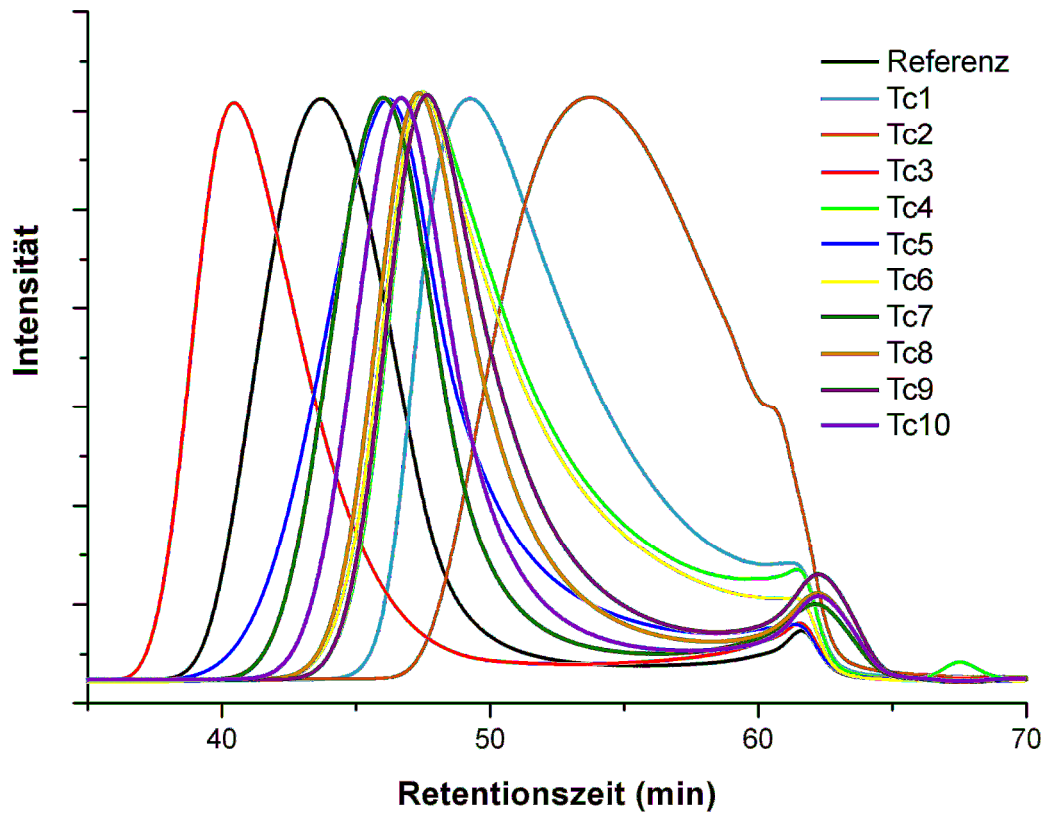


Abbildung 9.2.2: Überlagerte Elutionskurven der Ansätze Tc1 - Tc10 mit Referenz-Polymer.

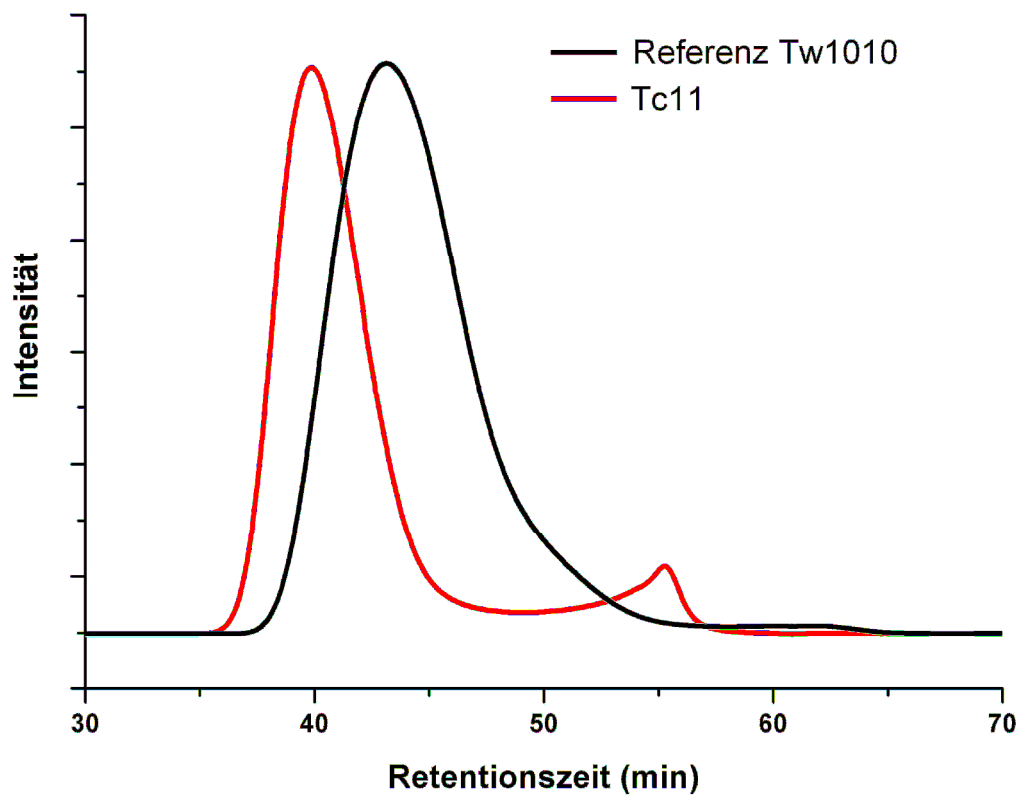


Abbildung 9.2.3: Elutionskurve von Ansatz Tc11 mit Referenz-Polymer.

10 Synthese Silica-Partikel

Als Grundlage für die benutzten Synthesebedingungen für die Stöber-Partikel dient die Arbeit von Delville et al. ^[51]. Diese untersucht den Wachstumsmechanismus von Silica-Partikeln und Synthesebedingungen zur gezielten Steuerung des Durchmessers, wobei der sogenannte *seed polymerization reaction* Ansatz genutzt wird. Dabei wird nach der Synthese der Primärpartikel weiteres TEOS zum weiteren Wachstum der Partikel zugegeben, ohne dass eine neue Silica-Population entsteht. Die Zugabe kann sowohl portionsweise, als auch kontinuierlich mit Hilfe einer Spritzenpumpe durchgeführt werden.

Die Funktionalisierung der Partikel orientiert sich an den Arbeiten von Fabbri et al. ^[193] und Osaka et al. ^[194], sowie Yoshitake et al. ^[195]. Fabbri nutzt eine Eintopf-Strategie zur Funktionalisierung der Partikel. Dazu stellt er zunächst SiO₂-Primärpartikel her und gibt danach die jeweiligen funktionalisierenden Reagenzien dazu, sodass Core-Shell-Partikel entstehen. Im Gegensatz dazu verwendet Osaka und Yoshitake bereits zu Anfang der Synthese eine Mischung aus TEOS und u.a. Aminopropyltriethoxysilan, was zu Partikeln mit homogener Zusammensetzung führt.

Ein anderer Ansatz zur Funktionalisierung von Silica-Partikeln stammt von Binnewies et al. ^[196 - 198]. Dabei werden entweder direkt Chlorsilan-Partikel synthetisiert oder aber Stöber-Partikel auf der Oberfläche mit Tetrachlorsilan (SiCl₄) funktionalisiert. Die Funktionalisierung mit Tetrachlorsilan bietet einige große Vorteile gegenüber der Oberflächenmodifizierung mit Alkoxysilanen. Bei der Verwendung von Alkoxysilanen ist aufgrund der rauhen Oberfläche der Silica-Partikel eine Anbindung über alle drei Sauerstoffatome an die Oberfläche unter Ausbildung eines Tetraederwinkels sehr unwahrscheinlich. Aufgrund der Sterik des Silans bleiben damit in unmittelbarer Umgebung der funktionalen Gruppen zwangsläufig OH-Gruppen auf der Oberfläche vorhanden, was zu unerwünschten Oberflächenladungen führen kann, sowie bei Verwendung von Aminofunktionen zu unerwünschten Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den OH- und den Amino-Gruppen. Zudem ist die Oberflächenkonzentration der funktionalen Gruppen dadurch deutlich niedriger als die ursprüngliche Oberflächenkonzentration der OH-Gruppen. Nach der Kiselev-Zhuravlev-Konstanten ^[70] besitzen Kieselgel-Materialien eine Oberflächenkonzentration von 4,9 OH-Gruppen pro nm². Durch die Funktionalisierung mit Tetrachlorsilan werden Oberflächenkonzentrationen von 4 bis 11 Chloratomen pro nm² erreicht und es verbleiben keine OH-Gruppen mehr auf der Oberfläche ^[196 - 198]. Die Si-Cl-Gruppen auf der Oberfläche sind auch äußerst reaktiv (elektrophil), sodass dieser Ansatz eine

gute Alternative für die Herstellung von kovalenten Hybrid-Materialien darstellt, wenn an dem Polymer nukleophile Kettenendgruppen vorhanden sind.

Zur Überprüfung der Synthese der Primärpartikel und der daraus im Folgenden hergestellten Partikel mit größerem Durchmesser werden zuerst einige Vorversuche zur Überprüfung der von Delville^[51] verwendeten Synthesebedingungen durchgeführt. In den *seed polymerization* Ansätzen werden die Primärpartikel aus einer Lösung aus 50 mL Ethanol, 3 mL 28 %iger Ammoniaklösung und 1,5 mL TEOS hergestellt. Die von ihm so synthetisierten Partikel besitzen einen Durchmesser von 110 ± 20 nm. In einem weiteren Schritt verwendet er 25 mL dieser *seed*-Suspension und gibt 175 mL Ethanol, 12 mL Ammoniaklösung, sowie 6 mL TEOS hinzu, was zu Partikeln mit einem Durchmesser von 220 ± 20 nm führt. Weitere Wachstumsschritte erfolgen auf die gleiche Weise mit den 220 nm *seed*-Partikeln, nur muss in diesem Fall das TEOS in 1 mL Schritten alle 45 min zugegeben werden, da anderenfalls eine zweite Silica-Population entsteht.

10.1 Synthese der Silica-Primärpartikel

In den folgenden Ansätzen sollen die Synthesebedingungen für SiO₂-Partikel überprüft, sowie hinsichtlich des Partikel-Durchmessers und der Größenverteilung optimiert werden.

Synthese SiO₂-Primärpartikel (1-4)

In einen 100 mL Schlenk Kolben werden bei 25 °C bzw. 40 °C 50 mL EtOH, 1,5 mL (6,7 mmol) TEOS und 3 mL Ammoniaklösung (28 %) gegeben. Unter Rühren (1260 U/min) wird die Reaktion 24 h durchgeführt. Dabei verfärbt sich die farblose Lösung über bläulich hin zu einer milchig weißen Suspension. Aus der Suspension wird ein Tropfen entnommen und zur weiteren elektronenmikroskopischen Untersuchung auf ein TEM-Netz aufgebracht. Die Suspension wird abzentrifugiert, die Partikel abgetrennt und in Ethanol abs. redispersiert. Dies wird fünfmal wiederholt und die Partikel werden bei 600 °C für 8 h im Vakuum getrocknet.

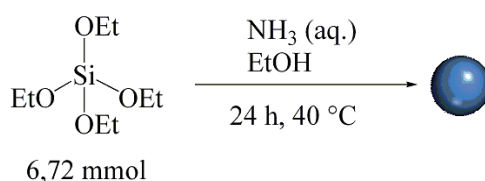


Abbildung 10.1.1: Reaktionsschema der Ansätze 1 - 4.

Ansatz	EtOH	Temp.	$\varnothing_m(\text{SiO}_2\text{-Partikel})$
1	technisch	25 °C	~130 nm und ~450 nm
2	absolut	25 °C	106,7 nm
3	absolut	25 °C	98,3 nm
4	absolut	40 °C	~ 60 nm

Tabelle 10.1.1: Syntheseparameter und Durchmesser der Partikel aus den Ansätzen 1 - 4.

Die elektronenmikroskopischen Untersuchungen der Partikel aus Ansatz **1** (Abbildung 10.1.2), welche unter Verwendung von technischem Ethanol hergestellt werden (Tabelle 10.1.1), zeigen die Entstehung von SiO_2 -Nanopartikeln. Dabei ist allerdings eine bimodale Verteilung zu erkennen mit einer Silica-Population von etwa 450 nm Durchmesser und einer Population mit etwa 130 nm Durchmesser, was eventuell auf den technischen Ethanol und die darin enthaltenen Vergällungsmittel zurückzuführen ist. Daher wird im Folgenden bei allen Synthesen Ethanol absolut statt des technischen Ethanols eingesetzt.

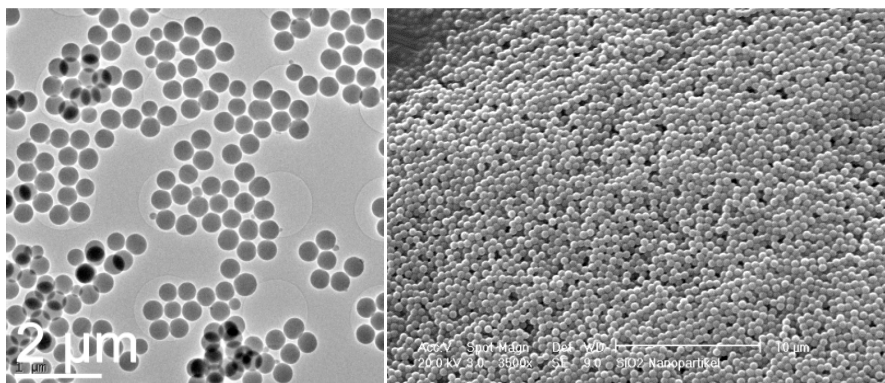


Abbildung 10.1.2: TEM- und REM-Abbildungen der Partikel aus Ansatz 1.

Die Durchführung unter Verwendung von EtOH abs. in den Ansätzen **2 - 4** führt zu monomodalen Silica-Populationen, was für einen Einfluss des technischen Ethanols spricht, der zur Entstehung der bimodalen Silica-Population bei Ansatz **1** führt. Bei einer Reaktionstemperatur von 25 °C entstehen bei den Ansätzen **2** und **3** Partikel mit einem mittleren Durchmesser von 107 nm bzw. 98 nm und eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 40°C führt bei Ansatz **4** zu deutlich kleineren Silica-Partikeln mit etwa 60 nm Partikeldurchmesser. Damit kann zur Synthese der Primärpartikel eine allgemeine Arbeitsvorschrift erstellt werden.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese der Silica-Primärpartikel (AAV-S):

In einen 100 mL Schlenkkolben werden bei 40 °C 50 mL EtOH abs., 1,5 mL (6,7 mmol) TEOS und 3 mL Ammoniaklösung (28 %) gegeben und gerührt (1260 U/min). Dabei verfärbt sich die farblose Lösung über bläulich hin zu einer milchig weißen Suspension. Aus der Suspension wird ein Tropfen entnommen und zur weiteren elektronenmikroskopischen Untersuchung auf ein TEM-Netz aufgebracht.

10.2 Stufenweises weiteres Wachstum der Primärpartikel

Zur Überprüfung der stufenweisen Vergrößerung der Silica-Partikel gemäß der Synthese von Delville ^[51] wird diese gemäß seinen Angaben durchgeführt. Für diese *seed polymerization* Ansätze werden wie bereits beschrieben in der ersten Stufe SiO₂-Partikel in einer Lösung aus 50 mL EtOH, 3 mL Ammoniaklösung (28 %) und 1,5 mL TEOS hergestellt (genaue Versuchsbeschreibung siehe Anhang A). In der zweiten Stufe werden 25 mL dieser *seed*-Suspension mit 175 mL EtOH, 12 mL Ammoniaklösung und 6 mL TEOS versetzt was zu einem weiteren Wachstum der Partikel führt. Für die dritte Stufe werden anschließend wiederum 25 mL der *seed*-Suspension von Stufe 2 mit 175 mL EtOH und 12 mL Ammoniaklösung versetzt. Die Zugabe des TEOS erfolgt in 6 Schritten von jeweils 1 mL TEOS alle 45 min (Abbildung 10.2.1).

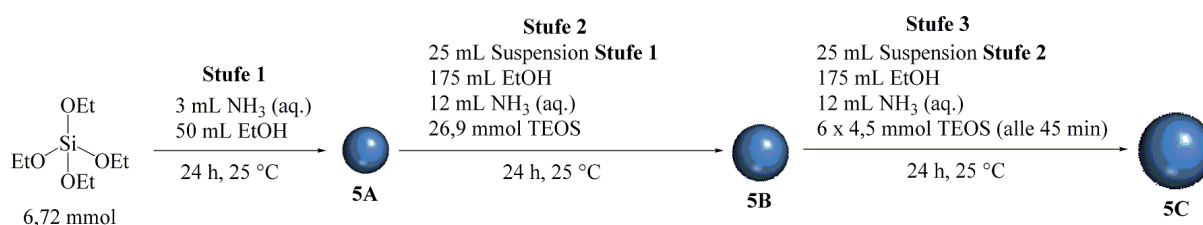


Abbildung 10.2.1: Reaktionsschema für das stufenweise Wachstum der SiO₂-Partikel 5A - 5C.

Die erste Stufe der Synthese führt zu einer monomodalen Silica-Population **5A** mit einem mittleren Durchmesser von 85,5 nm (siehe Abbildung 10.2.2). Diese Partikel können in der darauf folgenden Stufe 2 erfolgreich vergrößert werden und ergeben eine monomodale Population mit einem mittleren Durchmesser der Silica-Partikel **5B** von 188 nm. Das IR-Spektrum (Anhang A) zeigt die typischen Banden für Silica-Partikel. Im Bereich von 3000 - 3700 cm⁻¹ ist die OH-Valenzschwingung zu erkennen. Daneben zeigt das Spektrum noch vorhandene Alkoxyreste ($\nu(\text{CH}_2)$ 2920 und 2860 cm⁻¹, $\delta(\text{CH}_2)$ 1440 cm⁻¹) und die typische breite Bande zwischen 1200 - 1000 cm⁻¹, welche von der $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$ Schwingung stammt ^[199]. Auch der weitere Wachstumsschritt in Stufe 3 für Silica-Partikel mit einem noch

größeren Durchmesser gelingt und führt zu monomodalen Silica-Partikeln **5C** mit einem mittleren Durchmesser von 400 nm. Dies zeigt eindeutig, dass ein steuerbares Wachstum der Silica-Partikel möglich ist, was im Weiteren zur Synthese von Core-Shell-Partikeln genutzt wird.

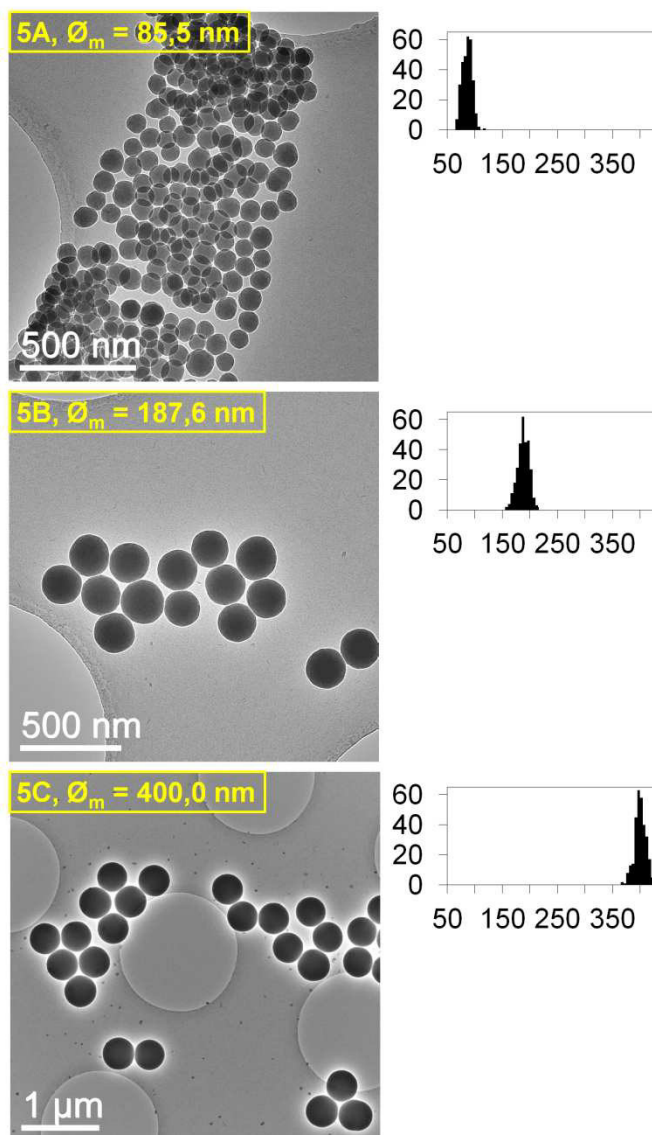


Abbildung 10.2.2: TEM-Abbildungen und zugehörige Histogramme (Auftragung Anzahl gegen Durchmesser [nm]) der Partikel 5A - 5C.

10.3 Funktionalisierung der Primärpartikel

Nach Trocknung der Partikel aus Versuch **2** und **5B** sind die vorhandenen Alkoxy- und Hydroxygruppen von der Oberfläche entfernt und es liegt eine chemisch relativ inerte Oberfläche vor (Abbildung 10.3.1), welche weiteren Funktionalisierungsschritten mittels Kondensationsreaktionen nicht zugänglich ist. Daher muss die Oberfläche wieder aktiviert werden. Dies geschieht gemäß Speiser et al. ^[199] durch Behandlung mit 3 %iger HCl-Lösung, welche die Partikeloberfläche rehydroxyliert, jedoch nicht die Partikel angreift.

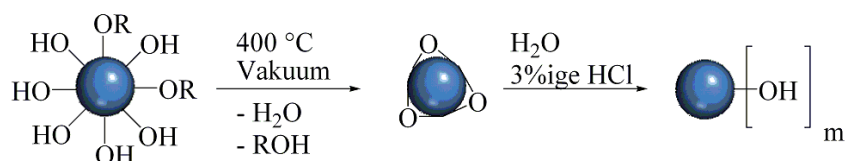


Abbildung 10.3.1: Reaktionsschema für die Rehydroxylierung der Partikel (R = Et).

Das IR-Spektrum der rehydroxylierten Partikel zeigt jeweils einen Anstieg der OH-Bande im Vergleich zu den getrockneten Partikeln (siehe Anhang A). Damit ist die Aktivierung der Silica-Oberfläche erfolgreich und die Partikel können für eine Oberflächenfunktionalisierung mittels Kondensationsreaktionen mit Silanverbindungen genutzt werden. Zur Oberflächenfunktionalisierung der Partikel mit Anilin-Gruppen werden in Anlehnung an das Syntheseprotokoll ^[199] die oberflächenaktivierten Silica-Partikel **2** und **5B** in wasserfreiem Toluol dispergiert und mit *p*-Aminophenyltrimethoxysilan (APT MOS) für 23 h bei 120 °C unter Rückfluss erhitzt (Abbildung 10.3.2). Zur Aufarbeitung werden die Partikel abfiltriert und gründlich gewaschen, sowie im Vakuum getrocknet.

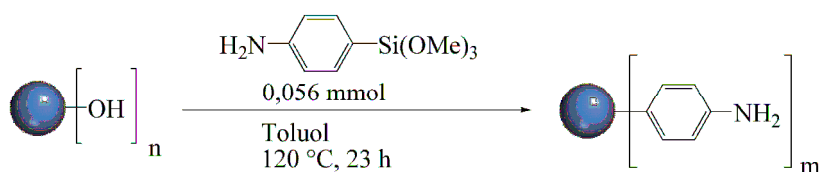


Abbildung 10.3.2: Reaktionsschema für die Funktionalisierung der Partikel mit APTMOS.

Das IR-Spektrum der funktionalisierten Partikel zeigt ein schwaches Signal bei 1620 cm⁻¹ welches den Aminofunktionen zuzuordnen ist (siehe Anhang A). Da bei der Funktionalisierung aber lediglich eine Monolage aufwächst, fällt dieses Signal schwach aus. Jedoch zeigt sich, dass eine erfolgreiche Reaktion des *p*-Aminophenyltrimethoxysilans mit den Silica-Partikeln durchgeführt werden kann und daher auch im Weiteren zur Synthese von Core-Shell-Partikeln genutzt werden kann.

10.4 SiO₂-Core-Shell-Partikel

Für die Synthese von Core-Shell-Partikeln mit einem SiO₂-Kern und einer Hülle bestehend aus einem Silan mit einer aromatischen Aminogruppe ist das Wachstumsverhalten der SiO₂-Primärpartikel wichtig. Zur Überprüfung der Wachstumsdauer und des Durchmessers der Partikel zu verschiedenen Zeiten nach Reaktionsbeginn werden Ansätze durchgeführt und die dabei entstehenden Partikel zu verschiedenen Zeiten hinsichtlich ihrer Größenverteilung untersucht. Dazu werden bei Ansatz **6** (Abbildung 10.4.1) abermals Primärpartikel synthetisiert und anschließend wird bei Ansatz **7** in der Reaktionsphase nochmals weiteres TEOS zugegeben.

Synthese SiO₂-Primärpartikel 6

Gemäß **AAV-S** werden SiO₂-Primärpartikel synthetisiert und nach 50 min, 90 min und 24 h wird jeweils ein Tropfen der Suspension zur weiteren Untersuchung entnommen. Die SiO₂-Partikel dieser Synthese und auch die SiO₂-Partikel der in dieser Arbeit folgenden Synthesen mit einem Durchmesser unter 70 nm können mit der vorhandenen Zentrifuge nicht abgetrennt werden, was jedoch nur ein technisches Problem darstellt.

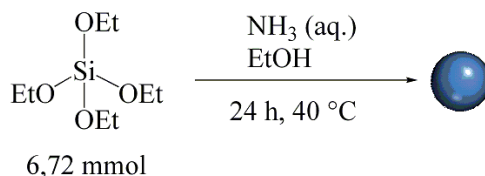


Abbildung 10.4.1: Synthese der Primärpartikel von Ansatz 6.

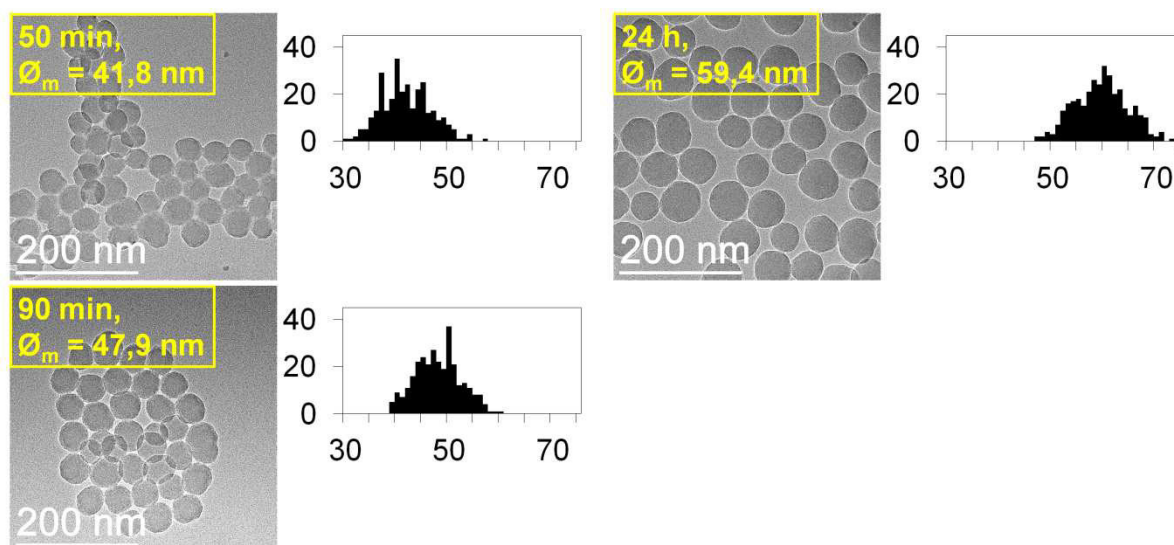


Abbildung 10.4.2: TEM-Abbildungen und zugehörige Histogramme (Auftragung Anzahl gegen Durchmesser [nm]) von Ansatz 6 zu verschiedenen Zeiten der Reaktion.

50 min nach Beginn der Reaktion besitzen die Partikel einen mittleren Durchmesser von 42 nm (Abbildung 10.4.2), welcher nach 90 min auf 48 nm anwächst. Dies entspricht einer Volumenzunahme von etwa $20 \cdot 10^3 \text{ nm}^3$. Nach 24 h wachsen die Partikel nicht mehr weiter und besitzen einen mittleren Durchmesser von 59 nm. Dies entspricht einer Volumenzunahme von etwa $71 \cdot 10^3 \text{ nm}^3$ im Vergleich zu den Partikeln nach 50 min bzw. etwa $52 \cdot 10^3 \text{ nm}^3$ im Vergleich zu den Partikeln nach 90 min.

Im weiteren Verlauf der Arbeit zeigt sich, dass unter den gewählten Synthesebedingungen um die jeweiligen SiO_2 -Primärpartikel nur ein optimales Hüllenwachstum bei Zugabe der Silane erfolgt, wenn in den Zugabelösungen ebenfalls eine kleine Menge TEOS vorhanden ist. Die Gesamtstoffmenge dieser Zugabelösungen aus Silan und TEOS beträgt dabei im optimierten Fall 1,8 mmol. Daher wird in Ansatz 7 (Abbildung 10.4.3) zur Vergleichbarkeit des Wachstumsverhaltens eine Hülle um die SiO_2 -Primärpartikel mit TEOS erzeugt. Es handelt sich also gewissermaßen um die Synthese von $\text{SiO}_2@ \text{SiO}_2$ -Core-Shell-Partikeln.

Synthese $\text{SiO}_2@ \text{SiO}_2$ -Core-Shell-Partikel 7

Gemäß **AAV-S** werden SiO_2 -Primärpartikel hergestellt und nach 50 min wird mit einer Spritzenpumpe eine Lösung aus 0,4 mL (1,8 mmol) TEOS gelöst in 8 mL wasserfreiem EtOH abs. mit einer Zugabegeschwindigkeit von 2 mL/h hinzugegossen. Nach Zugabebeginn wird zu verschiedenen Zeiten jeweils ein Tropfen der Suspension entnommen und zur weiteren elektronenmikroskopischen Untersuchung auf ein TEM-Netz aufgebracht.

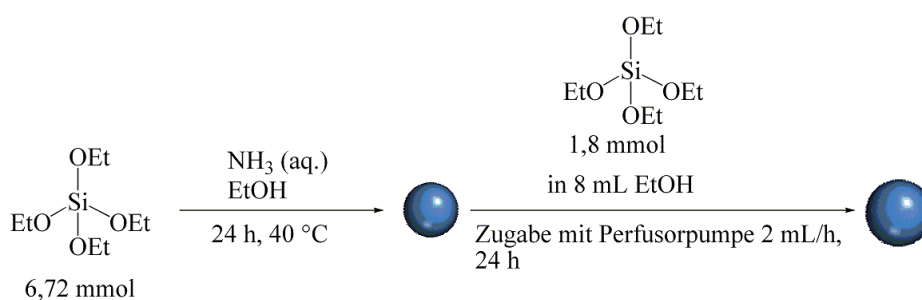


Abbildung 10.4.3: Synthese der Partikel von Ansatz 7.

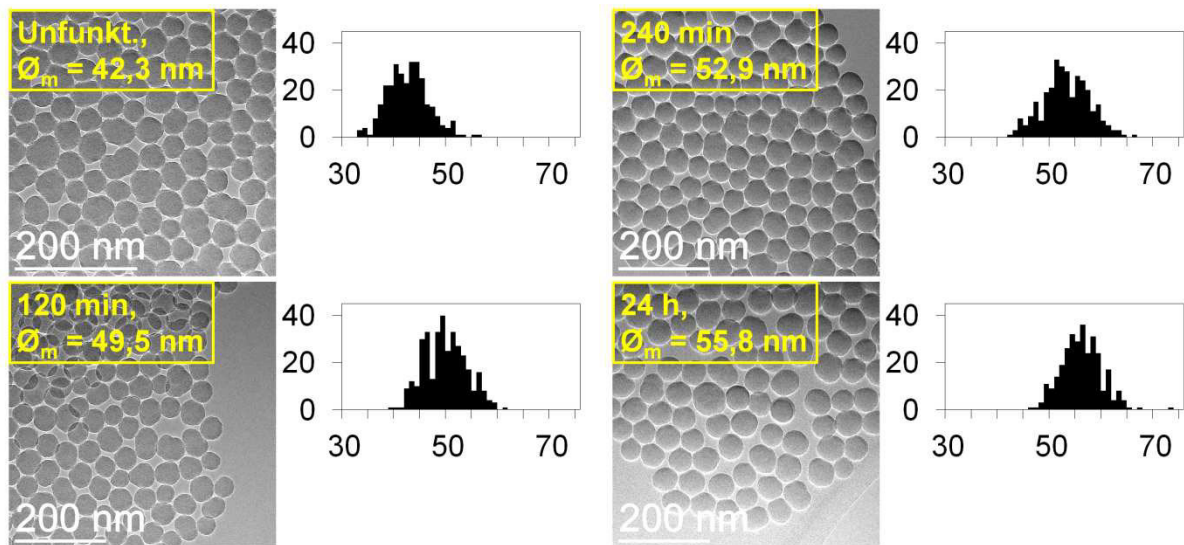


Abbildung 10.4.4: TEM-Abbildungen und zugehörige Histogramme (Auftragung Anzahl gegen Durchmesser [nm]) von Ansatz 7 zu verschiedenen Zeiten der Reaktion.

Nach 90 min Reaktionszeit besitzen die Primärpartikel einen mittleren Durchmesser von 42 nm. 120 min nach Beginn der kontinuierlichen TEOS-Zugabe besitzen die Partikel einen mittleren Durchmesser von 50 nm, welcher nach 240 min auf 53 nm anwächst. Nach 24 h besitzen die Partikel **7** einen mittleren Durchmesser von 56 nm (Abbildung 10.4.4).

10.4.1 Core-Shell-Partikel mit Tetrabutyltitanat

Zur Überprüfung, ob auch eine andersartige Hülle auf die Silica-Partikel aufwächst und zur Abschätzung der dazu benötigten Stoffmenge, wird im Folgenden versucht mit Tetrabutyltitanat eine Hülle um die Partikel zu erzeugen. Zu diesem Zweck werden SiO_2 -Primärpartikel erzeugt und nach 50 min wird mit einer Spritzenpumpe kontinuierlich Tetrabutyltitanat bzw. eine Mischung aus Tetrabutyltitanat und TEOS zugetropft (Abbildung 10.4.1.1). Nach 50 min sind die Primärpartikel noch nicht vollständig ausgewachsen, sodass noch TEOS in der Reaktionslösung vorhanden ist. Dies soll zu einem graduellen und damit besseren Aufwachsverhalten führen, da so sukzessive weniger TEOS und entsprechend der Zugabe in größerem Maße das funktionale Reagenz aufwächst. Auf diese Weise soll ein zu abrupter Übergang zwischen Partikelkern und Partikelhülle verhindert werden, welcher bei der Trocknung der Partikel zu Rissen oder gar zu einem Abplatzen der Hülle führen kann. Darüber hinaus soll das TEOS als 4-facher Netzwerkbildner zu einem besseren Aufwachsverhalten der funktionalisierenden Reagenz (im Fall der Silane 3-fache Netzwerkbildner) und damit auch zu mechanisch stabileren Partikeln führen.

Synthese SiO₂@TiO₂-Core-Shell-Partikel 8 - 11

Gemäß **AAV-S** werden SiO₂-Primärpartikel hergestellt und nach 50 min werden mit einer Spritzenpumpe unterschiedliche Mengen Tetrabutyltitanat bzw. Mischungen aus Tetrabutyltitanat und TEOS (Tabelle 10.4.1.1) gelöst in 17 mL EtOH mit einer Zugabegeschwindigkeit von 2 mL/h hinzugegossen. 24 h nach Beginn der Silan-Zugabe wird die Reaktionslösung abzentrifugiert, die Partikel abgetrennt und in EtOH redispergiert. Dies wird einmal wiederholt und die Partikel werden bei 100 °C für 48 h im Vakuum getrocknet.

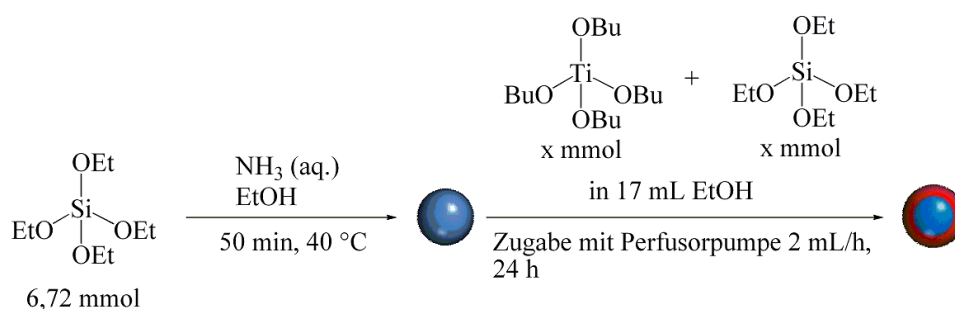


Abbildung 10.4.1.1: Reaktionsschema für die Synthese der SiO₂@TiO₂-Core-Shell-Partikel 8 - 11.

Ansatz	$n((\text{TiOBu})_4)$ [mmol]	$n(\text{TEOS})$ [mmol]	Ethanol
8	9,45	-	-
9	9,45	-	getrocknet
10	4,6	-	getrocknet
11	2,37	2,37	getrocknet

Tabelle 10.4.1.1: Syntheseparameter der Ansätze 3, 5, 6 und 8.

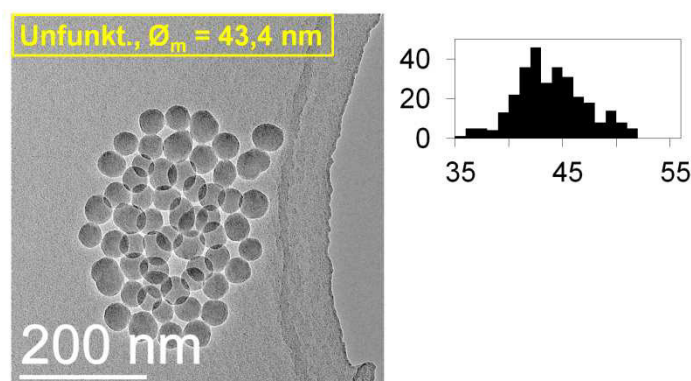


Abbildung 10.4.1.2: Silica-Primärpartikel und Histogramm (Auftragung Anzahl gegen Durchmesser [nm]) von Ansatz 8 nach 50 min Reaktionszeit.

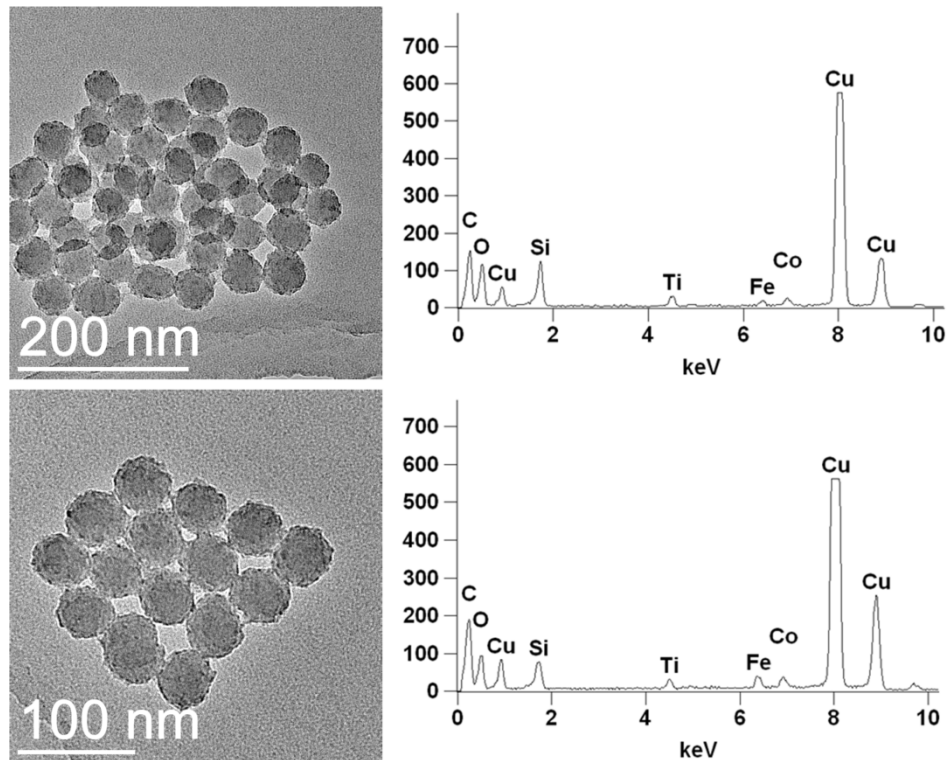


Abbildung 10.4.1.3: SiO₂@TiO₂-Partikel von Ansatz 8 nach 24 h Reaktionszeit. Partikel vor der EDX-Messung (links), EDX-Spektren der gezeigten Partikel (mitte), Partikel nach der EDX-Messung (rechts).

Abbildung 10.4.1.2 zeigt die Silica-Primärpartikel von Ansatz 8 nach 50 min Reaktionszeit und das zugehörige Histogramm. Die Partikel besitzen einen mittleren Durchmesser von 43 nm. Da kein wasserfreies Ethanol bei der Synthese verwendet wird, hydrolysiert und kondensiert bereits ein großer Teil des Tetrabutyltitanats in der Perfusorspritze, sodass große Reste in der Spritze zurückbleiben, also keine Aussage zu der wirklich zugegebenen Stoffmenge möglich sind. Abbildung 10.4.1.3 zeigt die SiO₂@TiO₂-Partikel nach 24 h Reaktionszeit mit den zugehörigen EDX-Spektren. Die Partikel weisen eine Titan haltige Hülle auf, die jedoch aus verschiedenen großen Agglomeraten besteht und nicht gleichmäßig aufgewachsen ist. Dies ist vermutlich auf die bereits in der Perfusorspritze entstandenen Agglomerate zurückzuführen. Die Verwendung von wasserfreiem Ethanol in Ansatz 9 verhindert, dass das Tetrabutyltitanat bereits in der Perfusorspritze hydrolysiert. Die Silica-Primärpartikel besitzen nach 50 min Reaktionszeit einen mittleren Durchmesser von etwa 45 nm (Histogramme werden nicht erstellt). 180 min nach Beginn der Tetrabutyltitanat-Zugabe, d.h. Zugabe von 2,76 mmol Tetrabutyltitanat, haben die Partikel einen Durchmesser von etwa 55 nm und das EDX-Spektrum zeigt die Anwesenheit von Titan an. 300 min nach Zugabebeginn (4,61 mmol Tetrabutyltitanat) zeigen die TEM-Abbildungen (Abbildung 10.4.1.4), dass die Partikel (Durchmesser etwa 60 nm) eine unregelmäßige Hülle besitzen und agglomerieren. Die EDX-Analyse zeigt im Vergleich zu den Partikeln nach 180 min einen höheren Titan-Gehalt an.

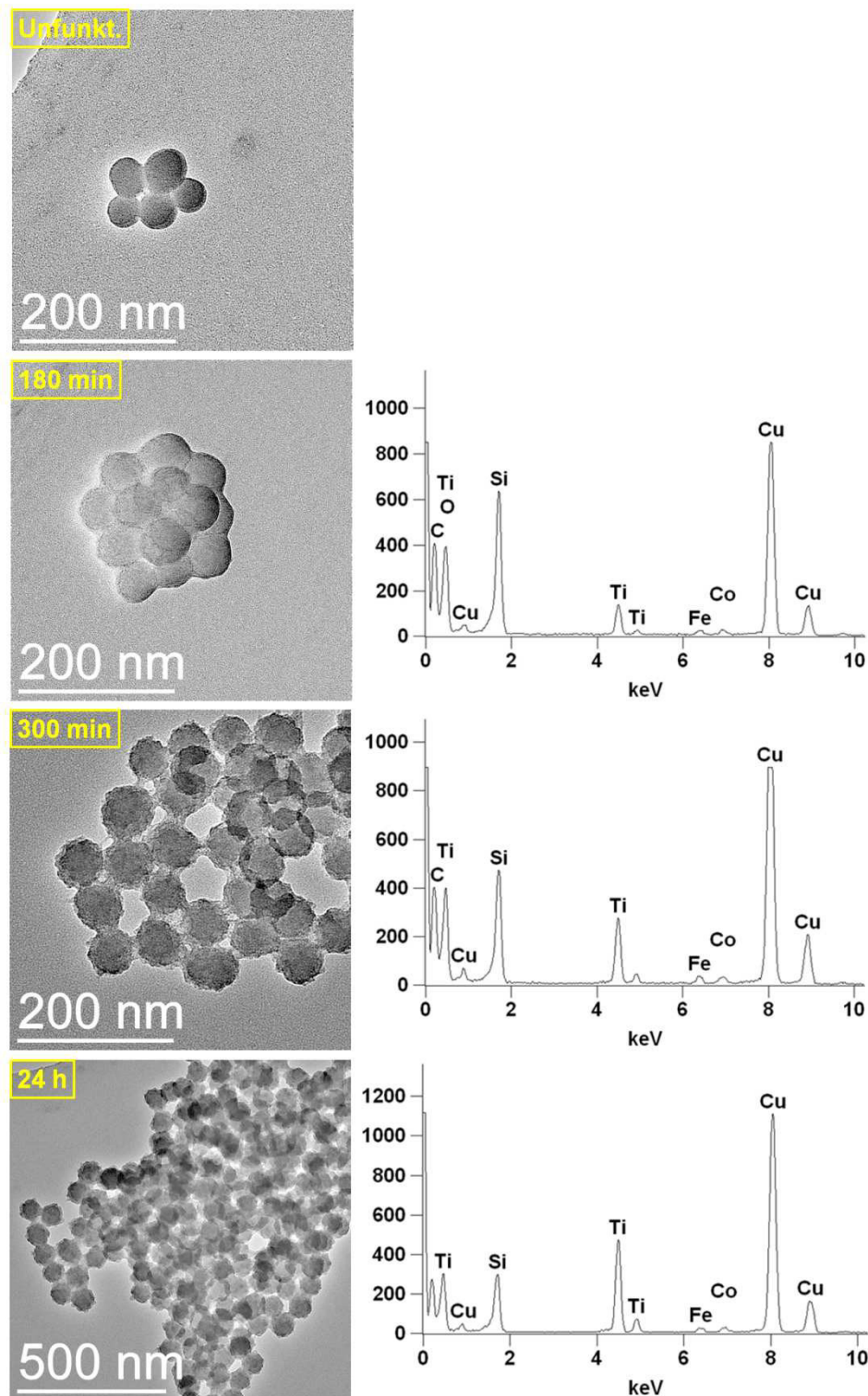


Abbildung 10.4.1.4: TEM-Aufnahmen zu verschiedenen Zeiten der Reaktionssequenz von Ansatz 9 und zugehörige EDX-Spektren.

Die unregelmäßige Hülle deutet darauf hin, dass sich in der Reaktionslösung bereits Agglomerate bilden und diese dann an die Partikel aufkondensieren. Die Hülle aus Agglomeraten ist auch nach 420 min (6,45 mmol Tetrabutyltitanat, Partikeldurchmesser etwa 65 nm) und nach 24 h (9,45 mmol Tetrabutyltitanat, Partikeldurchmesser etwa 75 nm) zu erkennen. Die EDX-Analyse der finalen Partikel zeigt einen erhöhten Titan-Gehalt, sodass ein

Aufwachsen stattfindet. Die Verwendung einer geringeren Menge Tetrabutyltitanat (4,6 mmol) bei Ansatz **10** führt zu keinen Veränderungen hinsichtlich der Partikelmorphologie (siehe Abbildung 10.4.1.5). 24 h nach Zugabebeginn sind unverändert Agglomerate auf den Partikeln zu erkennen und nach den Trocknungsschritten sind die Partikel in großem Maße miteinander agglomeriert. Der Durchmesser der Silica-Primärpartikel liegt etwa bei 50 nm und nach 24 h beträgt der Durchmesser der Core-Shell-Partikel grob 65 nm. Allerdings ist die Hydrolyse- und Kondensationsgeschwindigkeit des Tetrabutyltitanats wohl so hoch, dass eine Agglomeratebildung stattfindet, bevor die Monomere mit der Partikeloberfläche reagieren. Die Verwendung einer noch geringeren Menge Tetrabutyltitanat (2,37 mmol) und einer ebenso großen Menge an TEOS (2,37 mmol) als unterstützenden Netzwerkbildner bei Ansatz **11** führt auch zu keinen Veränderungen hinsichtlich der Partikelmorphologie (siehe Abbildung 10.4.1.6). Die Silica-Primärpartikel sind mit einem Durchmesser von etwa 30 nm kleiner als bei den vorhergehenden Versuchen, was auf eine kurzzeitig durch das Kontaktthermometer bedingte erhöhte Reaktionstemperatur zurückzuführen ist. 24 h nach Zugabebeginn sind weiterhin Agglomerate auf den Partikeln zu erkennen. Der Durchmesser der finalen und der getrockneten Partikel liegt bei etwa 70 nm.

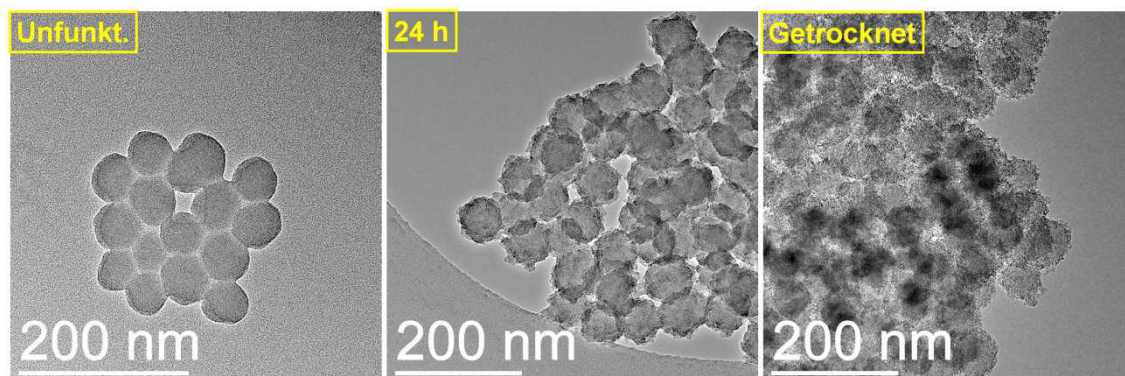


Abbildung 10.4.1.5: TEM-Aufnahmen von Ansatz 10 zu verschiedenen Zeiten der Reaktionssequenz.

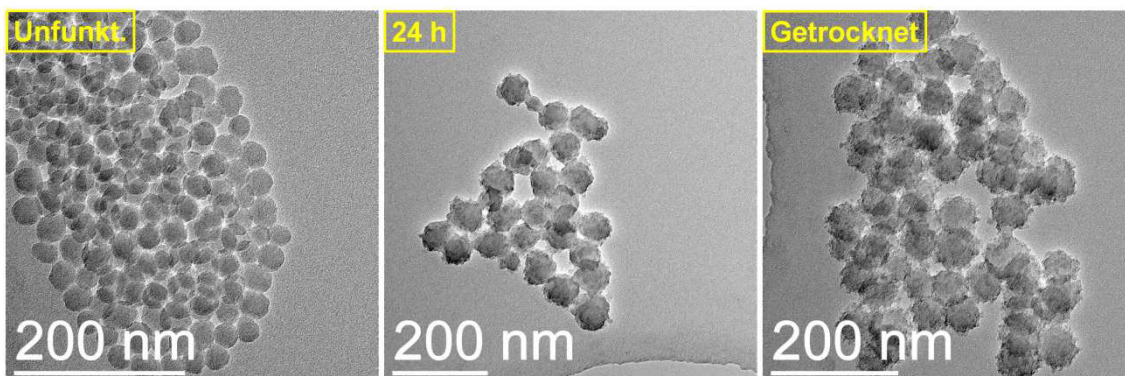


Abbildung 10.4.1.6: TEM-Aufnahmen von Ansatz 11 zu verschiedenen Zeiten der Reaktionssequenz.

Die Versuche zeigen, dass ein Hüllenwachstum um die SiO₂-Primärpartikel stattfindet und liefern einen ersten groben Anhaltspunkt für die dazu benötigte Stoffmenge. Das TiO₂ bindet dabei kovalent an die Primärpartikel an, da ansonsten Agglomerate bzw. eine zweite Population aus TiO₂-Partikeln neben den SiO₂-Partikeln vorhanden sein müssten.

10.4.2 Core-Shell-Partikel mit *p*-Aminophenyltrimethoxysilan

Im Folgenden soll anhand der Ergebnisse der durchgeführten Vorversuche auf empirische Weise ein einheitliches und kontrolliertes Wachstum einer definierten Hülle um die SiO₂-Primärpartikel mit einem möglichst hohen Gehalt an funktionalen Gruppen erreicht werden. Dazu müssen die eingesetzten Stoffmengen an funktionalisierendem Silan und TEOS, sowie die Zugabezeiten und -bedingungen optimiert werden.

Synthese SiO₂@SiO₂/SiO_{3/2}-C₆H₄-NH₂-Core-Shell-Partikel 12 - 22

Gemäß **AAV-S** werden SiO₂-Primärpartikel hergestellt und mit einer Spritzenpumpe wird zu verschiedenen Zeiten *t* nach Reaktionsbeginn eine Mischung bestehend aus verschiedenen Mengen *p*-Aminophenyltrimethoxysilan (APTAMOS) und TEOS gelöst in wasserfreiem EtOH hinzugegeben (siehe Abbildung 10.4.2.1 und Tabelle 10.4.2.1). Nach Zugabebeginn wird zu verschiedenen Zeiten jeweils ein Tropfen der Suspension entnommen und zur weiteren elektronenmikroskopischen Untersuchung auf ein TEM-Netz aufgebracht. 24 h nach Beginn der Silan-Zugabe wird die Suspension abzentrifugiert, die Partikel abgetrennt und in EtOH redispersiert. Dies wird fünfmal wiederholt und die Partikel werden bei 150 °C für 24 h im Vakuum getrocknet.

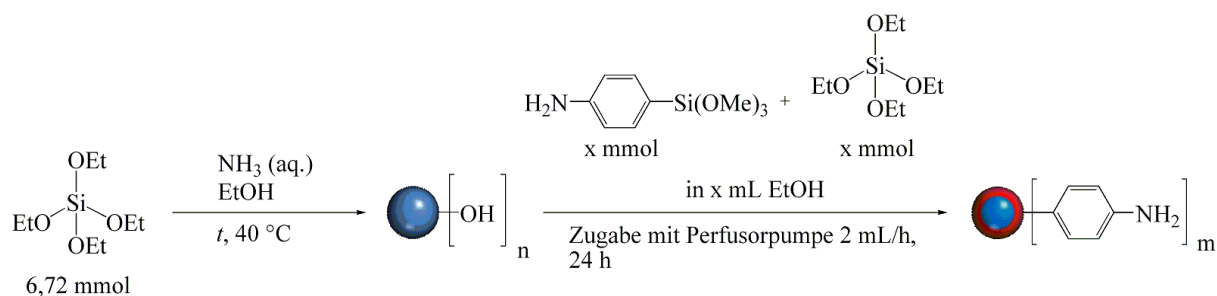


Abbildung 10.4.2.1: Synthese der SiO₂@SiO₂/SiO_{3/2}-C₆H₄-NH₂-Core-Shell-Partikel.

Ansatz	Zugabezeit <i>t</i>	<i>n</i> (APT MOS) [mmol]	<i>n</i> (TEOS) [mmol]	<i>V</i> (EtOH) [mL]	<i>d</i> (Partikel) [nm]	<i>d</i> (Hülle) [nm]
12*	50 min	0,747	-	-	-	-
13	24 h	0,747	-	15	61	0,7
14	24 h	4,64	-	30	43,3	-
15	50 min	2,3	2,3	15	43,6	21
16	50 min	3,516	1,17	20	51,8	-
17	50 min	1,406	0,514	8	38,7	13,8
18	50 min	1,8	0,2	8	41,1	14,5
19	50 min	2	-	8	43,9	-
20	24 h	1,46	-	8	54,7	-
21	30 min	1,71	0,09	8	35,0	9,4
22	50 min	1,71	0,09	8	43,1	16

Tabelle 10.4.2.1: Synthesparameter der Ansätze mit *p*-Aminophenyltrimethoxysilan (* nicht kont.) mit Durchmesser der Primärpartikel und Hüllendicke.

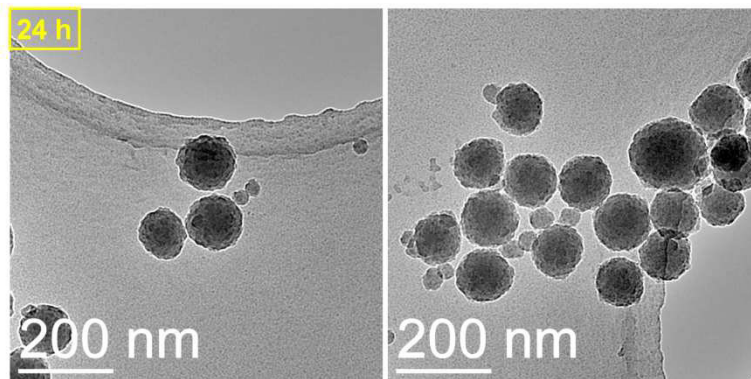


Abbildung 10.4.2.2: TEM-Aufnahmen von Ansatz 12 24 h nach Zugabebeginn.

In Ansatz **12** erfolgt die Zugabe von 7,47 mmol APTMOS im Unterschied zu den weiteren Versuchen in einer Portion (also nicht kontinuierlich) zu den Silica-Primärpartikeln nach 50 min Reaktionszeit der Primärpartikel. Dies führt aber nicht zum erwünschten Ergebnis. Zwar bildet sich um die Silica-Partikel eine Hülle aus (linkes Bild in Abbildung 10.4.2.2), allerdings besteht diese eher aus ankondensierten Agglomeraten. Darüber hinaus bildet sich neben diesen Core-Shell-Partikeln mit einem Durchmesser von etwa 110 nm noch eine zweite Population mit einem Durchmesser von etwa 40 nm. Vermutlich ist daher mit der Zugabe in einer Portion die Sättigungskonzentration des APTMOS in der Reaktionslösung überschritten, sodass eine erneute Nukleation stattfindet. Ansatz **13** wird daher unter kontinuierlichen Zugabebedingungen mit einer Spritzenpumpe durchgeführt und die Zugabe erfolgt nach 24 h Reaktionszeit der Primärpartikel, sodass das weitere Wachstum der Partikel nur auf die zugegebene Stoffmenge an Silan zurückzuführen ist. Die kontinuierliche Zugabe des APTMOS gelöst in EtOH verhindert die Bildung einer zweiten Population. Allerdings ist kein signifikantes Wachstum der Partikel zu erkennen. Die Silica-Primärpartikel besitzen einen mittleren Durchmesser von 61 nm und 24 h nach Beginn der Zugabe beträgt der mittlere Durchmesser 62 nm (Anhang Abbildung D.3). Die Suche nach einem Hinweis für

eingebauten Stickstoff in bzw. auf den Partikeln mit Hilfe von EELS-Untersuchungen führen zu keinem Ergebnis. Daher wird die eingesetzte Stoffmenge Silan in Ansatz **14** erhöht und zur Sicherstellung der Homogenität der zugegebenen Lösung wird auch die Menge an EtOH verdoppelt. Die Zugabe dieser Mischung zu den vollständig ausgebildeten Primärpartikeln führt jedoch nicht zur erwünschten Hüllenbildung. Stattdessen bilden sich unförmige Agglomerate aus dem Silan, welche teilweise die Primärpartikel in sich einschließen (Abbildung 10.4.2.3). Dies kann an einer zu großen Stoffmenge Silan liegen, oder auch daran, dass das Silan als 3-dimensionaler Netzwerkbildner nicht zur Bildung eines definierten Netzwerkes führt und weiteres Hüllenwachstum nach Bildung einer Monolage womöglich gehindert ist.

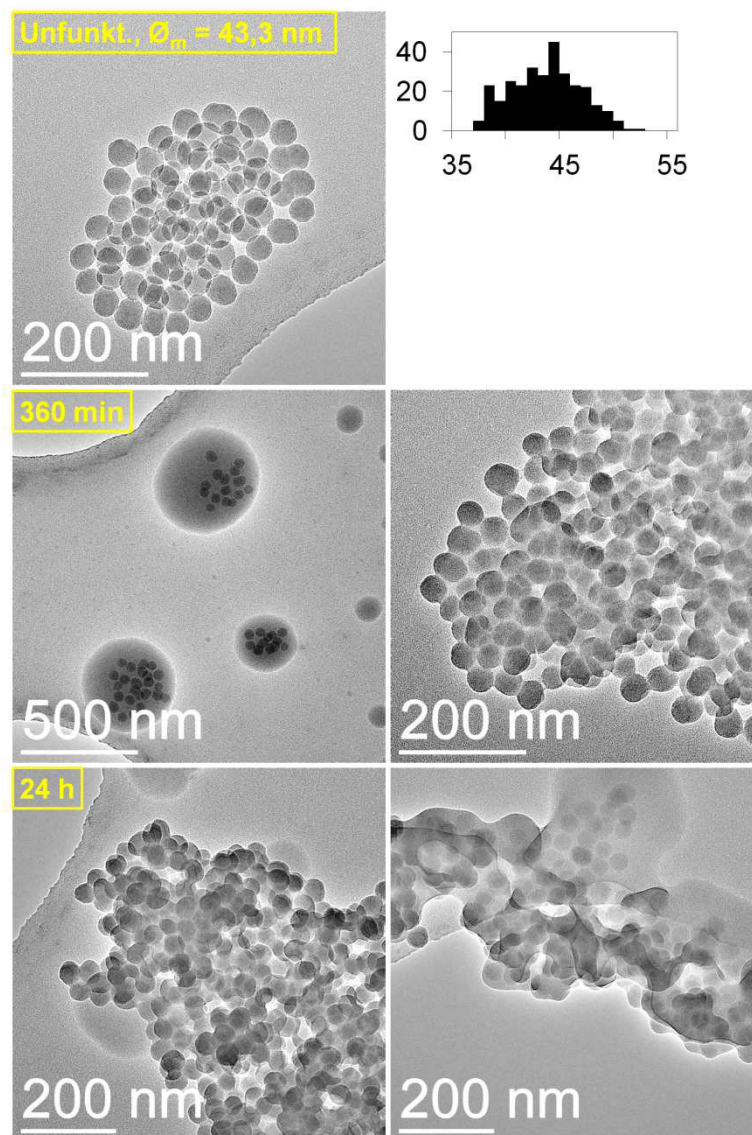


Abbildung 10.4.2.3: TEM-Aufnahmen und zugehöriges Histogramm (Auftragung Anzahl gegen Durchmesser [nm]) von Ansatz 14 zu verschiedenen Zeiten der Reaktionssequenz.

In den folgenden Versuchen wird die Menge an EtOH der Zugabelösung reduziert, zusätzlich TEOS als Netzwerkbildner hinzugefügt und die kontinuierliche Zugabesequenz bereits zu einem früheren Zeitpunkt begonnen. Nach 50 min Reaktionszeit besitzen die Primärpartikel einen mittleren Durchmesser von etwa 40 nm und sind noch nicht vollständig ausreagiert. Durch den Beginn der Zugabe nach 50 min wird somit zu Beginn der Hüllenbildung noch primär das in der Reaktionslösung vorhandene restliche TEOS (bzw. die entsprechenden Hydrolysate) in die entstehende Partikelhülle eingebaut. Damit entsteht innerhalb der Hülle ein Gradient mit einem hohen SiO₂-Gehalt im Inneren und einem zunehmenden Silan-Gehalt nach außen hin. Begonnen wird bei Ansatz **15** mit einer äquimolaren Mischung aus APTMOS und TEOS gelöst in 15 mL EtOH (Abbildung 10.4.2.4).

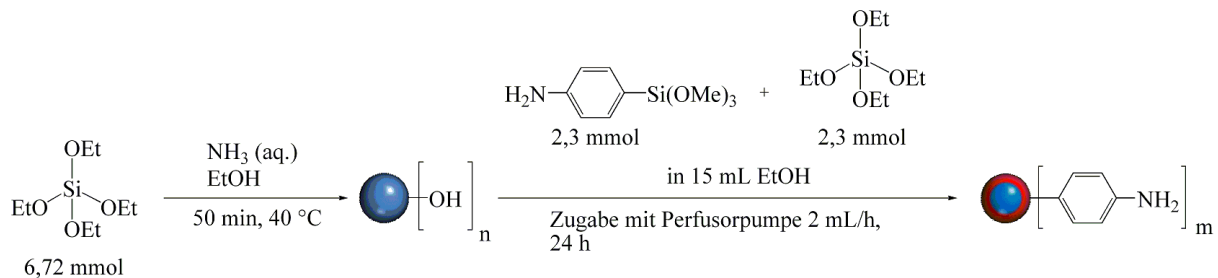


Abbildung 10.4.2.4: Synthese der SiO₂@SiO₂/SiO_{3/2}-C₆H₄-NH₂-Core-Shell-Partikel von Ansatz 15.

Die kontinuierliche Zugabe dieser aus $n(\text{APTMOs}) / n(\text{TEOS}) = 50/50$ führt zu einem weiteren Wachstum der Silica-Primärpartikel. Die Primärpartikel besitzen einen mittleren Durchmesser von 44 nm und 60 min nach Zugabebeginn der APTMOS/TEOS-Lösung beträgt der mittlere Durchmesser 57 nm (Abbildung 10.4.2.5). 150 min und 330 min nach Zugabebeginn weisen die Partikel mittlere Durchmesser von 62 nm bzw. 74 nm auf und wachsen auf einen mittleren Durchmesser von 86 nm 24 h nach Beginn der Zugabe an. Nach der Trocknung besitzen sie einen Durchmesser von 87 nm, was entgegen der eigentlichen Erwartung ist, da die Partikel bei der Trocknung schrumpfen sollten. Dies deutet darauf hin, dass dreimaliges Abzentrifugieren und Redispersieren womöglich noch zu wenig ist, um alle TEOS- und Ammoniak-Reste aus der Reaktionslösung abzutrennen. Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der getrockneten Partikel (Anhang Abbildung D.6) zeigen die sphärische Morphologie der Partikel und Abbildung 10.4.2.6 zeigt die EFTEM-Untersuchungen der getrockneten Partikel. Die Kohlenstoff-Elementverteilungskarte weist eine kohlenstoffhaltige Hülle um die Silica-Primärpartikel nach und das zugehörige Intensitätsprofil zeigt die für eine Hülle erwarteten Schultern. Die Sauerstoffverteilungskarte besitzt entsprechend ein Intensitätsprofil ohne Schultern, welches dem von einheitlichen Vollkugeln entspricht. Die Stickstoffverteilungskarte liefert leider keine interpretierbaren

Ergebnisse, was an dem im Vergleich zum Kohlenstoff deutlich geringeren Gehalt an Stickstoff in der Partikelhülle ($C:N = 1:6$) liegt. Der erfolgreiche Einbau des APTMOS zeigt sich zudem im IR-Spektrum. Die Banden bei 1602 cm^{-1} und 1622 cm^{-1} lassen sich der $\delta_s(N-H)$ und $\delta_{as}(N-H)$ Schwingung zuordnen [195, 200, 201], sowie die Bande bei 1510 cm^{-1} der $\nu(C=C)$ Schwingung. Die Verwendung von TEOS als unterstützender Netzwerkbildner zusammen mit dem Silan führt demnach zu dem erwünschten definierten Wachstum einer Partikelhülle mit funktionellen Gruppen. Das Zunahmevervolumen zwischen den Primär- und den Core-Shell-Partikeln beträgt etwa $284 \cdot 10^3\text{ nm}^3$.

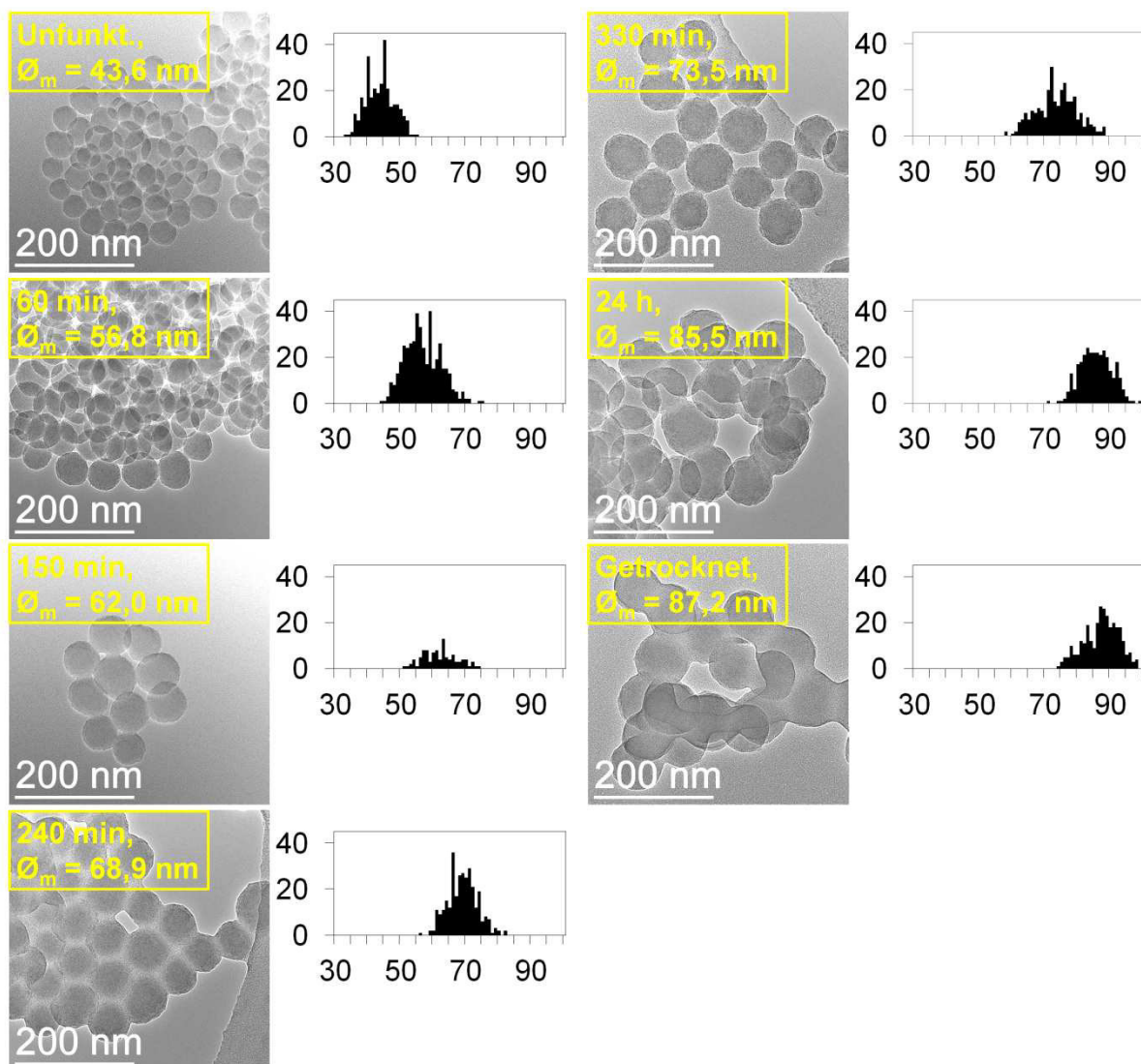


Abbildung 10.4.2.5: TEM-Abbildungen und zugehörige Histogramme (Auftragung Anzahl gegen Durchmesser [nm]) von Ansatz 15 zu verschiedenen Zeiten der Reaktionssequenz.

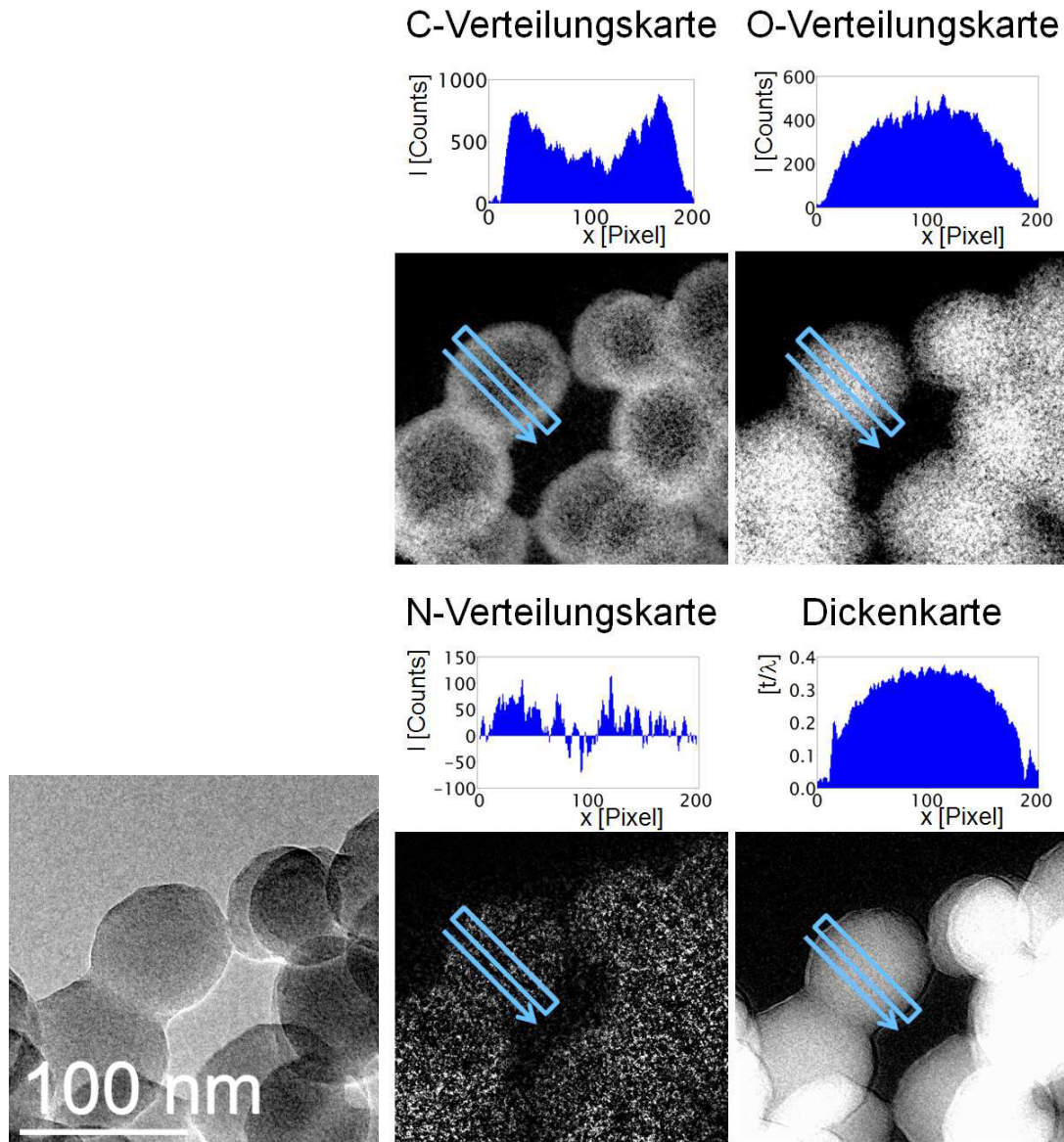


Abbildung 10.4.2.6: TEM-Abbildung der untersuchten Probenstelle und zugehörige EFTEM-Verteilungskarten mit Intensitätsprofilen von Ansatz 15 nach der Trocknung.

Zur Erhöhung des Gehalts der funktionellen Gruppen in der Partikelhülle soll im Weiteren das Verhältnis $n(\text{APT MOS}) / n(\text{TEOS})$ soweit möglich erhöht werden. In Ansatz 16 wird daher eine 75/25 Mischung eingesetzt (Abbildung 10.4.2.7). Aufgrund eines Durchführungsfehlers werden allerdings 20 mL EtOH für die Zugabemischung verwendet, sodass eine direkte Vergleichbarkeit mit Ansatz 15 nicht unbedingt gegeben ist.

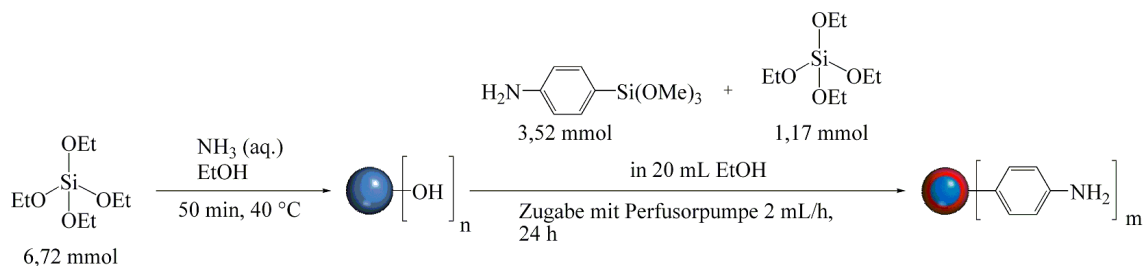


Abbildung 10.4.2.7: Synthese der $\text{SiO}_2 @ \text{SiO}_2 / \text{SiO}_{3/2} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NH}_2$ -Core-Shell-Partikel von Ansatz 16.

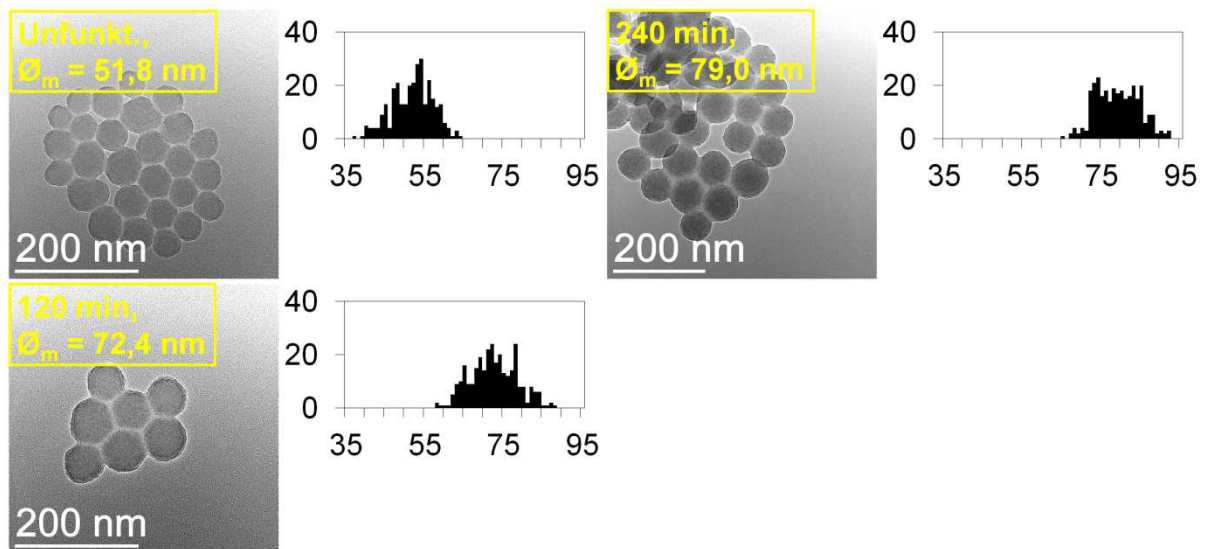


Abbildung 10.4.2.8: TEM-Abbildungen und zugehörige Histogramme (Auftragung Anzahl gegen Durchmesser [nm]) von Ansatz 16 zu verschiedenen Zeiten der Reaktionssequenz.

Die Verwendung dieser Zugabemischung mit einem höheren APTMOS-Gehalt führt ebenfalls zur Ausbildung einer Hülle um die Silica-Primärpartikel. Die Primärpartikel besitzen einen mittleren Durchmesser von 52 nm und 120 min nach Zugabebeginn beträgt der Durchmesser der Partikel 72 nm (Abbildung 10.4.2.8). Auch 240 min nach Zugabebeginn weisen die Partikel eine sphärische Morphologie mit einem mittleren Durchmesser von 79 nm auf. Die EFTEM-Untersuchungen der Proben nach 120 und 240 min (Anhang Abbildung D.8 und Abbildung 10.4.2.9) zeigen deutlich die Ausbildung einer kohlenstoffhaltigen Hülle um die Primärpartikel. Allerdings ist in der Kohlenstoffverteilungskarte in Abbildung 10.4.2.9 bereits zu erkennen, dass die Partikel beginnen zu agglomerieren. Dies setzt sich im weiteren Verlauf der Reaktion fort, sodass die finalen Partikel stark agglomeriert sind und keine einheitliche, sphärische Morphologie mehr besitzen (Anhang Abbildung D.9).

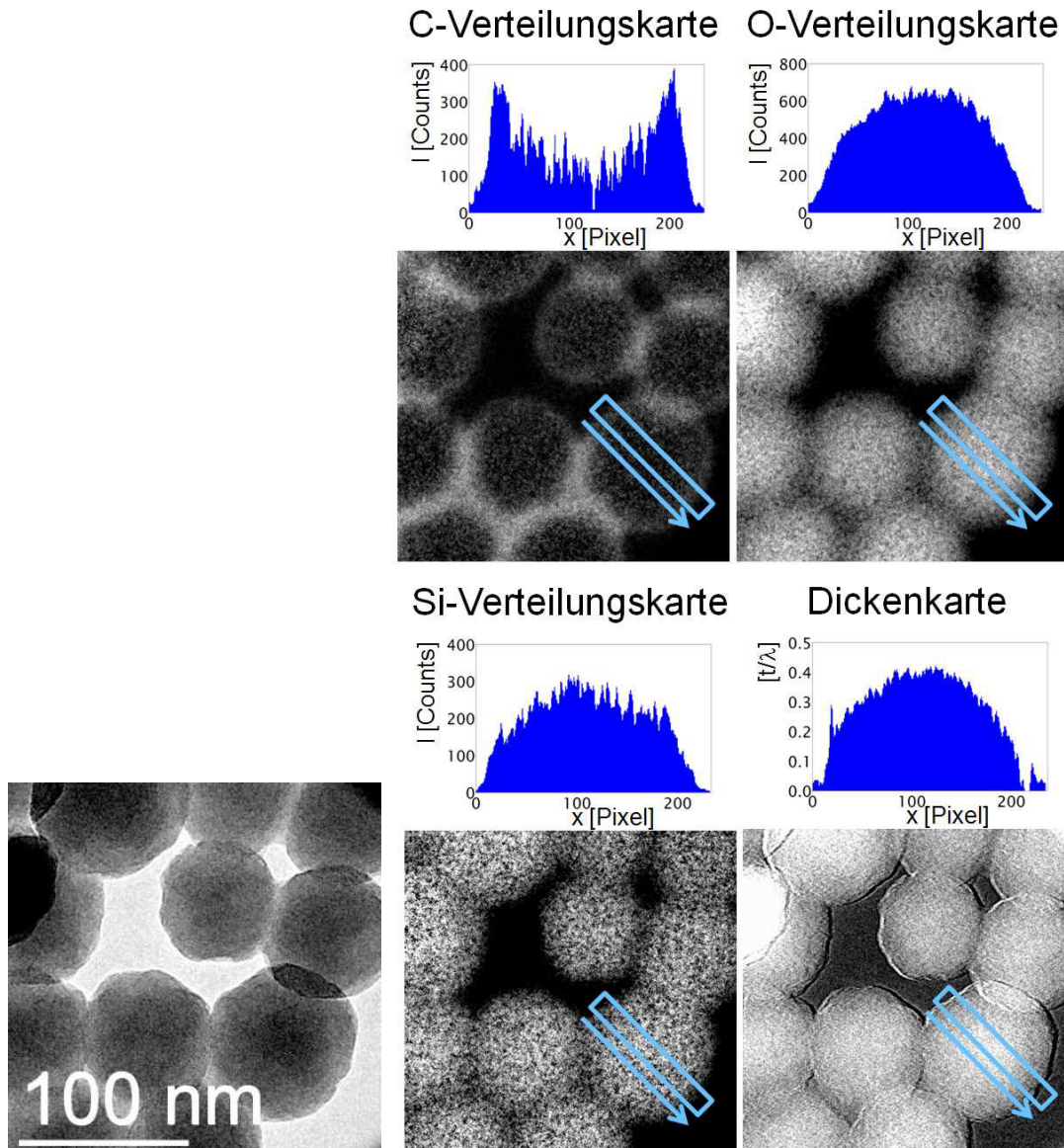


Abbildung 10.4.2.9: TEM-Abbildung der untersuchten Probenstelle und zugehörige EFTEM-Verteilungskarten mit Intensitätsprofilen von Ansatz 16 240 min nach Zugabebeginn.

Zur Vereinheitlichung der Zugabebedingungen werden bei den folgenden Ansätzen die APTMOS/TEOS Mischungen jeweils in 8 mL EtOH gelöst und zugetropft. Da die Partikel in Ansatz **16** agglomerieren, wird zudem die Gesamtstoffmenge an zugegebenem APTMOS und TEOS von 4,7 mmol in Ansatz **16** im Folgenden um mehr als die Hälfte reduziert. Ansatz **17** wird daher mit einer Gesamtstoffmenge an APTMOS und TEOS von weniger als 2 mmol im Stoffmengenverhältnis von etwa 75/25 durchgeführt (Abbildung 10.4.2.10).

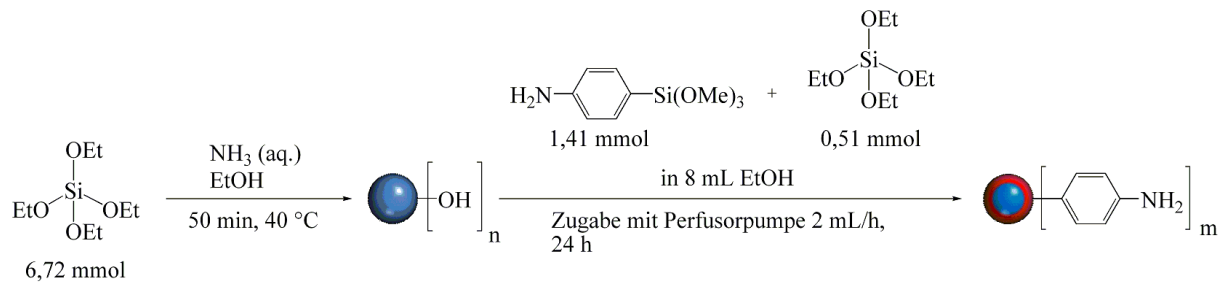


Abbildung 10.4.2.10: Synthese der SiO₂@SiO₂/SiO_{3/2}-C₆H₄-NH₂-Core-Shell-Partikel von Ansatz 17.

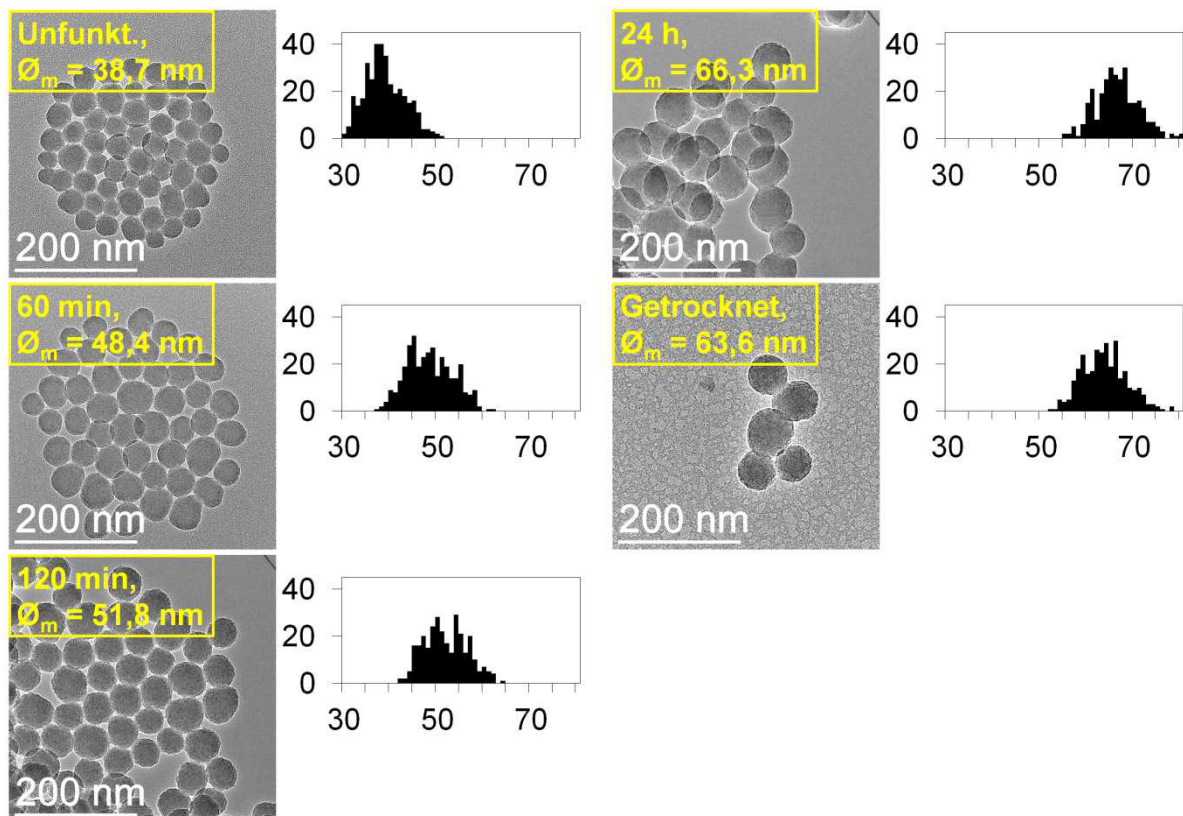


Abbildung 10.4.2.11: TEM-Abbildungen und zugehörige Histogramme (Auftragung Anzahl gegen Durchmesser [nm]) von Ansatz 17 zu verschiedenen Zeiten der Reaktionssequenz.

Die Verwendung einer geringeren Stoffmenge APTMOS und TEOS im Vergleich zu **16** führt ebenfalls zur Ausbildung einer Hülle um die Silica-Primärpartikel, jedoch ohne Agglomeration der Partikel und unter Erhalt der sphärischen Morphologie. Die Primärpartikel besitzen einen mittleren Durchmesser von 39 nm und wachsen bis zum Ende der Reaktion auf 66 nm an (Abbildung 10.4.2.11 und Anhang Abbildung D.12). Die EFTEM-Untersuchungen der Partikel (Abbildung 10.4.2.12 und Anhang Abbildung D.11) zeigen die Ausbildung einer kohlenstoffhaltigen Hülle um die Primärpartikel und das Zunahmevermögen zwischen den Primärpartikeln und den Core-Shell-Partikeln beträgt etwa $120 \cdot 10^3 \text{ nm}^3$.

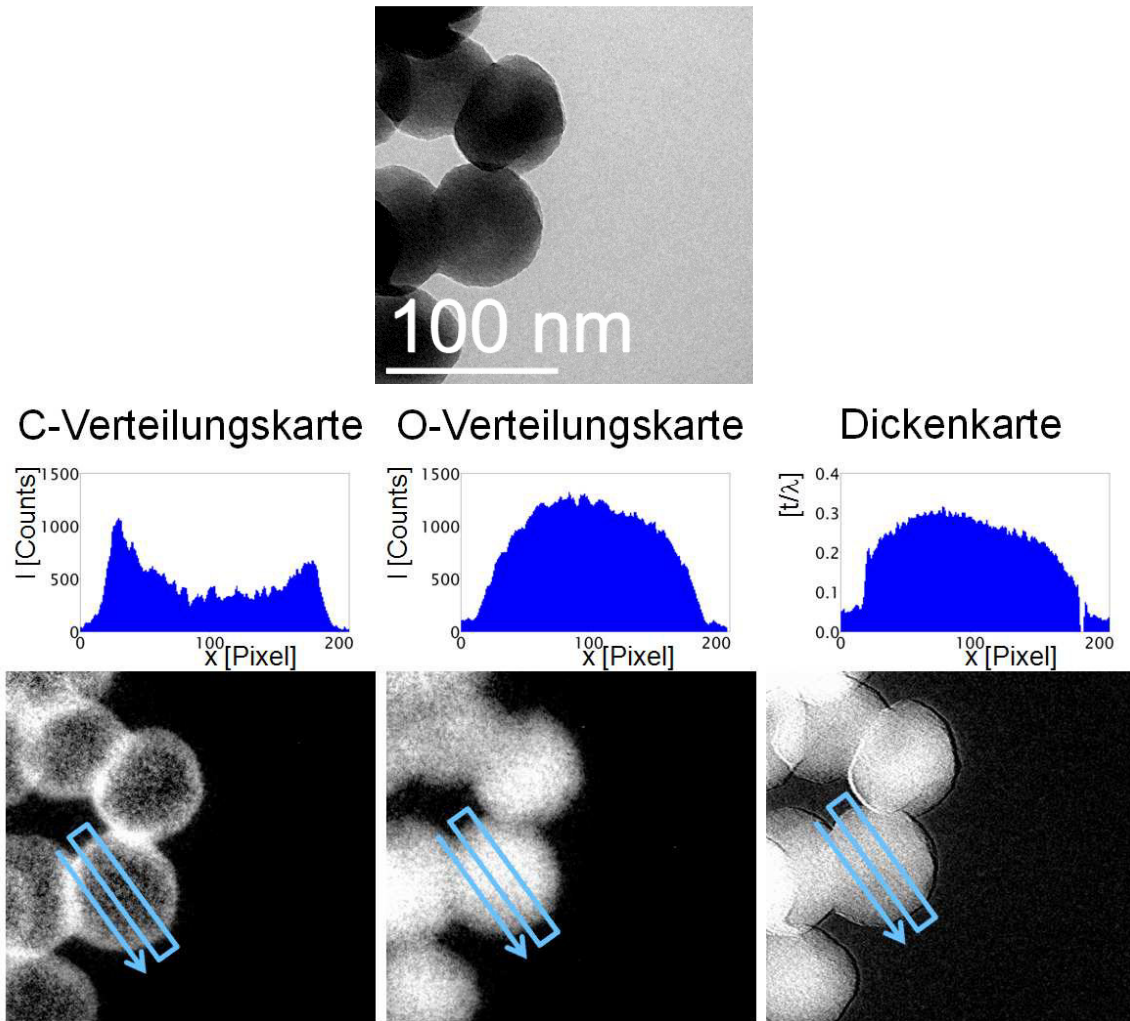


Abbildung 10.4.2.12: TEM-Abbildung der untersuchten Probenstelle und zugehörige EFTEM-Verteilungskarten mit Intensitätsprofilen von Ansatz 17 24 h nach Zugabebeginn.

Diese Synthesebedingungen sollen im Folgenden im Hinblick auf einen möglichst hohen Anteil an APTMOS in der Zugabelösung für das Hüllenwachstum optimiert werden. Ein höherer Anteil APTMOS im Verhältnis zu TEOS (90/10) führt in Ansatz **18** ebenfalls zur Ausbildung einer sphärischen Hülle um die Silica-Primärpartikel. Die Primärpartikel besitzen einen mittleren Durchmesser von 41 nm und 24 h nach Beginn der Zugabe besitzen die Partikel einen Durchmesser von 70 nm (Abbildung 10.4.2.13). In den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen (Anhang Abbildung D.14) wird die sphärische Morphologie der Partikel deutlich und die EFTEM-Untersuchungen der getrockneten Partikel in Abbildung 10.4.2.14 zeigen eine kohlenstoffhaltige Hülle um die Silica-Primärpartikel mit dem dafür erwarteten Intensitätsprofil. Das IR-Spektrum weist darüber hinaus die charakteristischen Banden bei 1605 cm^{-1} und 1620 cm^{-1} ($\delta_s(\text{N-H})$ und $\delta_{as}(\text{N-H})$), sowie 1511 cm^{-1} ($\nu(\text{C=C})$) auf. Die CHNS-Analyse zeigt einen Kohlenstoffgehalt von 18,9 % sowie einen Stickstoffgehalt von 3 % an, was dem erwarteten Verhältnis von etwa 6:1 entspricht und das Zunahmenvolumen zwischen Primär- und Core-Shell-Partikeln beträgt etwa $140 \cdot 10^3\text{ nm}^3$.

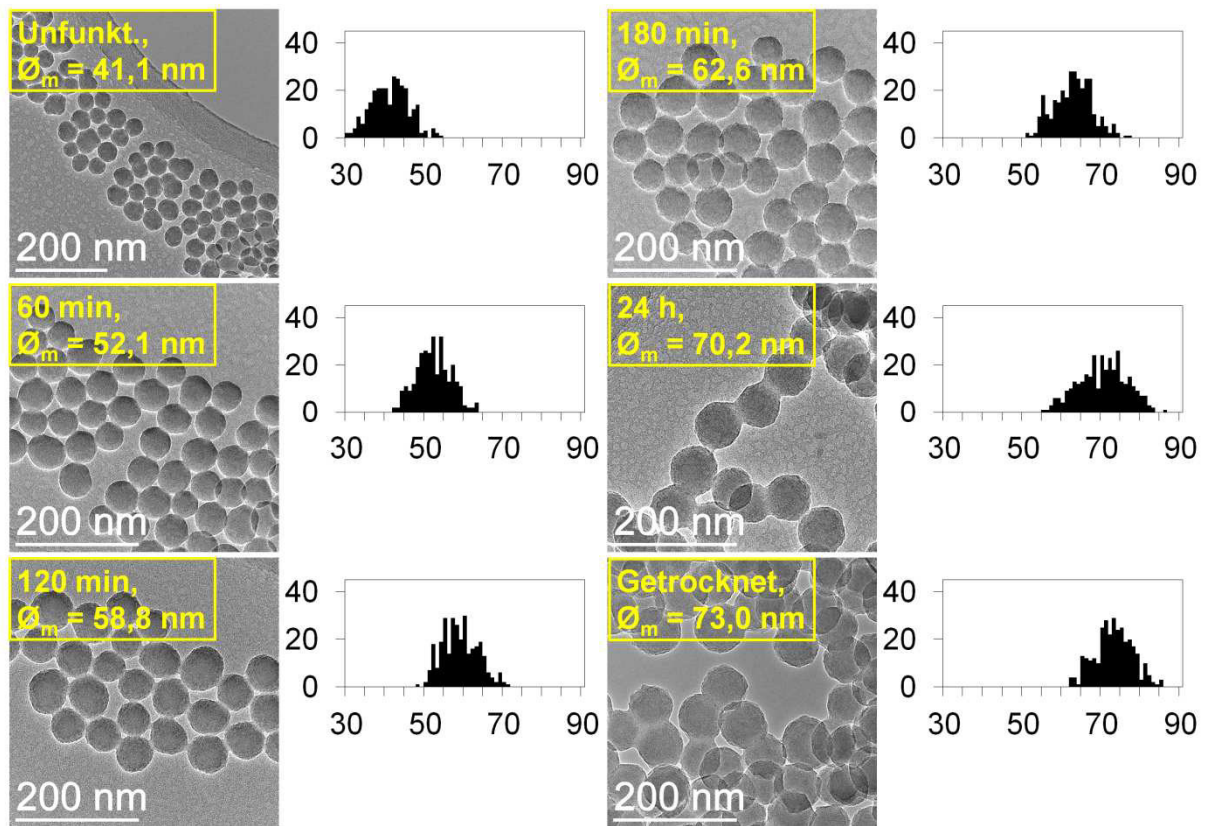


Abbildung 10.4.2.13: TEM-Abbildungen und zugehörige Histogramme (Auftragung Anzahl gegen Durchmesser [nm]) von Ansatz 18 zu verschiedenen Zeiten der Reaktionssequenz.

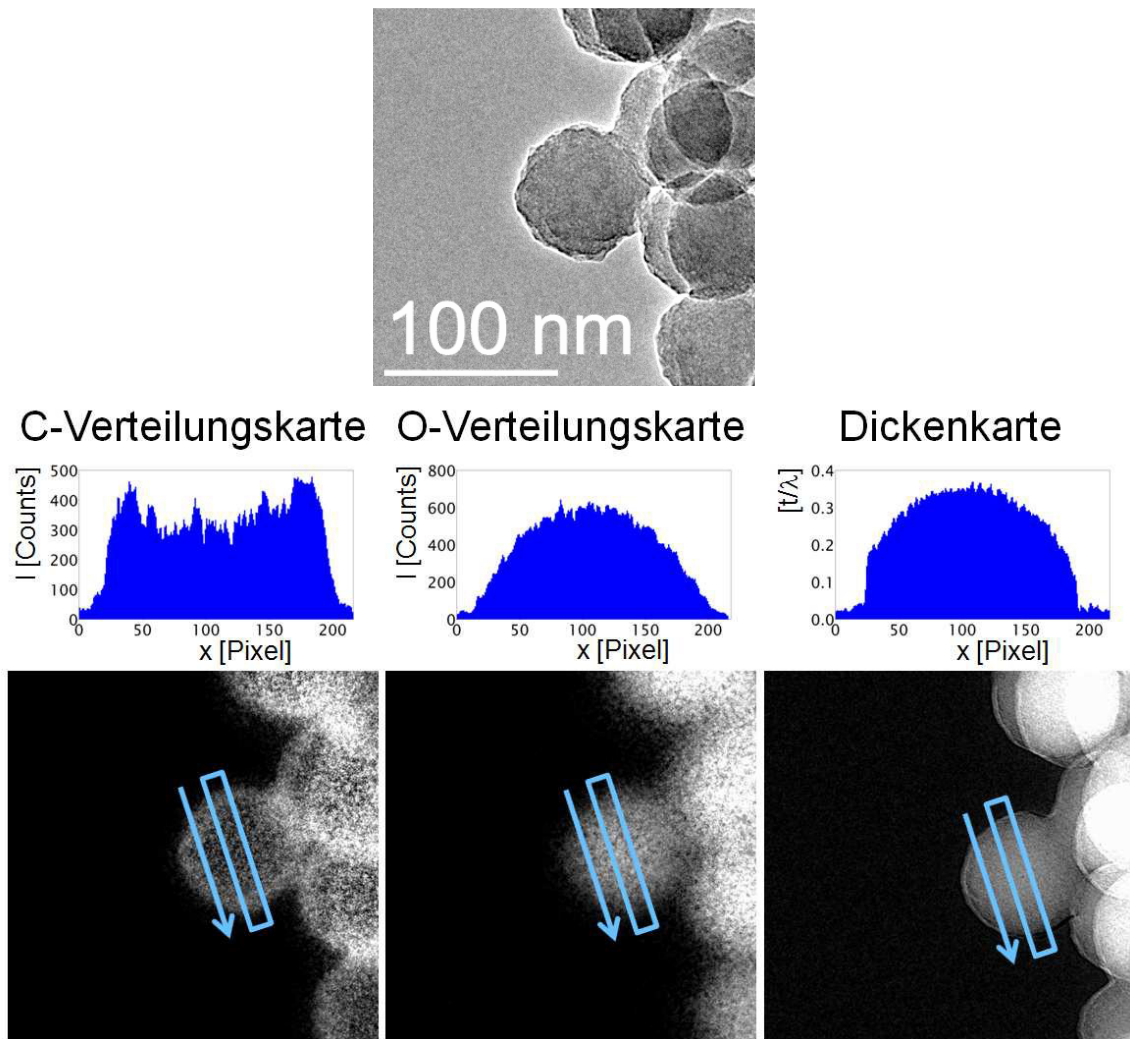


Abbildung 10.4.2.14: TEM-Abbildung der untersuchten Probenstelle und zugehörige EFTEM-Verteilungskarten mit Intensitätsprofilen von Ansatz 18 nach der Trocknung.

Der Versuch in Ansatz **19** ein Hüllenwachstum mit 2 mmol APTMOS ohne weiteres TEOS in der Zugabelösung zu realisieren gelingt nicht. Die Primärpartikel besitzen einen mittleren Durchmesser von 44 nm und wachsen anschließend auf 57 nm 180 min nach Zugabebeginn an (Anhang Abbildung D.16). 240 min nach Zugabebeginn agglomerieren die Partikel jedoch in starkem Ausmaß (Anhang Abbildung D.17). Aus diesem Grund wird der Versuch bei Ansatz **20** mit einer reduzierten Stoffmenge APTMOS (1,46 mmol) wiederholt. Die Verwendung von weniger APTMOS im Vergleich zu Ansatz **19** führt zu keinem erkennbaren Hüllenwachstum um die Silica-Primärpartikel. Die Primärpartikel besitzen einen mittleren Durchmesser von 55 nm und 60 bzw. 120 min nach Zugabebeginn beträgt der Durchmesser der Partikel 56 nm. Dieser ändert sich auch 180 und 240 min nach Beginn der Zugabe nicht (Anhang Abbildung D.19). Am Ende der Reaktion (Abbildung 10.4.2.15) sind die Partikel allerdings wieder stark agglomeriert, bzw. regelrecht von dem funktionalen Silan überzogen. Dies zeigt, dass ein gewisser TEOS-Gehalt in der Zugabelösung erforderlich ist für die Entstehung einer sphärischen Hülle um die Primärpartikel.

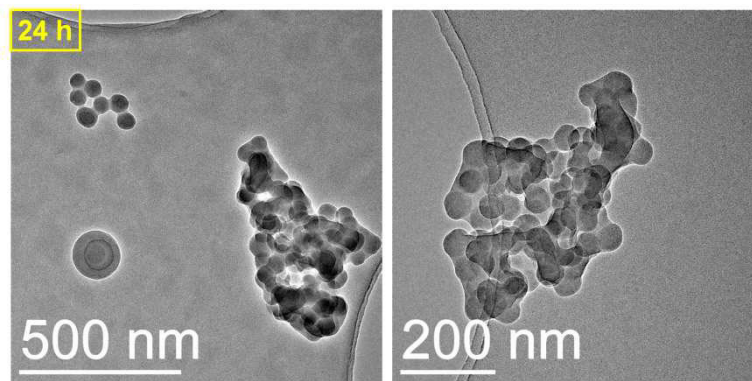


Abbildung 10.4.2.15: TEM-Abbildungen der Partikel von Ansatz 20 24 h nach Zugabebeginn.

Daher wird bei der Zugabelösung im Folgenden wieder TEOS als Netzwerkbildner eingesetzt. In Ansatz **21** wird eine Mischung $n(\text{APTMOs})/n(\text{TEOS}) = 95/5$ verwendet bei einer Gesamtstoffmenge von 1,8 mmol. Aufgrund eines Durchführungsfehlers erfolgt die Zugabe allerdings schon 30 min nach Beginn der Primärpartikelsynthese und nicht erst wie bei den bisherigen Versuchen nach 50 min. Die Synthesebedingungen führen aber zur Ausbildung einer sphärischen Hülle um die Silica-Primärpartikel. Die Primärpartikel besitzen nach 30 min Reaktionszeit einen mittleren Durchmesser von 35 nm und 60 min nach Zugabebeginn beträgt der Durchmesser 40 nm (Abbildung 10.4.2.16). 180 min nach Zugabebeginn weisen die Partikel einen Durchmesser von 45 nm auf und am Ende der Reaktion 54 nm. Die anschließende Trocknung der Partikel führt zu einem leichten Schrumpfen auf 53 nm. Die EFTEM-Untersuchungen der getrockneten Partikel (Abbildung 10.4.2.17) zeigen eine kohlenstoffhaltige Hülle um die Silica-Primärpartikel und das Intensitätsprofil entspricht dem von Core-Shell-Partikeln. Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der getrockneten Partikel (Anhang Abbildung D.21) zeigen die sphärische Morphologie der Partikel und das IR-Spektrum weist die charakteristischen Banden bei 1602 cm^{-1} und 1622 cm^{-1} ($\delta_s(\text{N-H})$ und $\delta_{as}(\text{N-H})$), sowie 1508 cm^{-1} ($\nu(\text{C=C})$) auf. Zudem zeigt die CHNS-Analyse einen Kohlenstoffgehalt von 16,6 % sowie einen Stickstoffgehalt von 2,7 % an, was dem erwarteten Verhältnis von etwa 6:1 entspricht. Damit liegen Core-Shell-Partikel vor, welche für die Synthese von Hybrid-Materialien genutzt werden können.

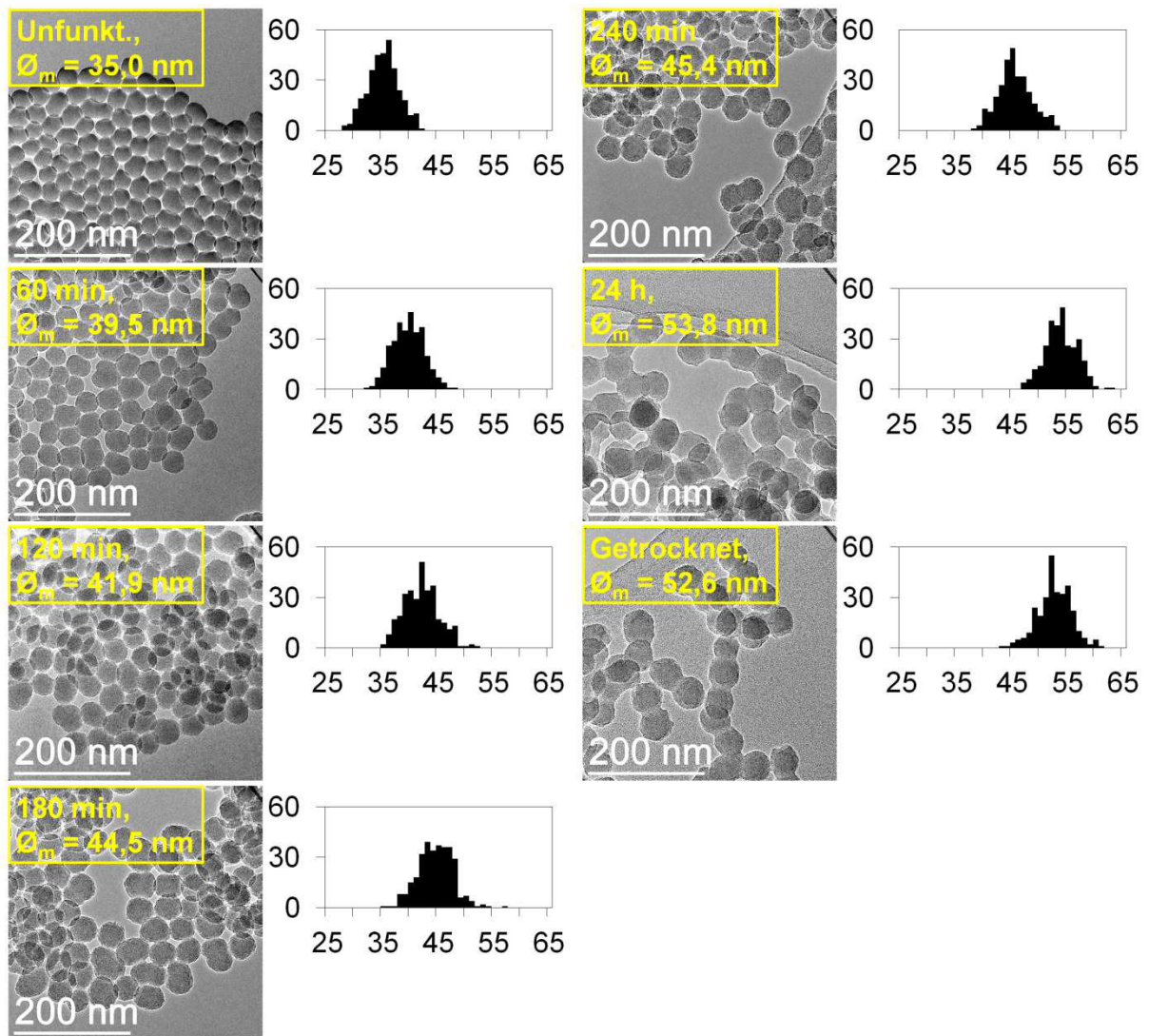


Abbildung 10.4.2.16: TEM-Abbildungen und zugehörige Histogramme (Auftragung Anzahl gegen Durchmesser [nm]) von Ansatz 21 zu verschiedenen Zeiten der Reaktionssequenz.

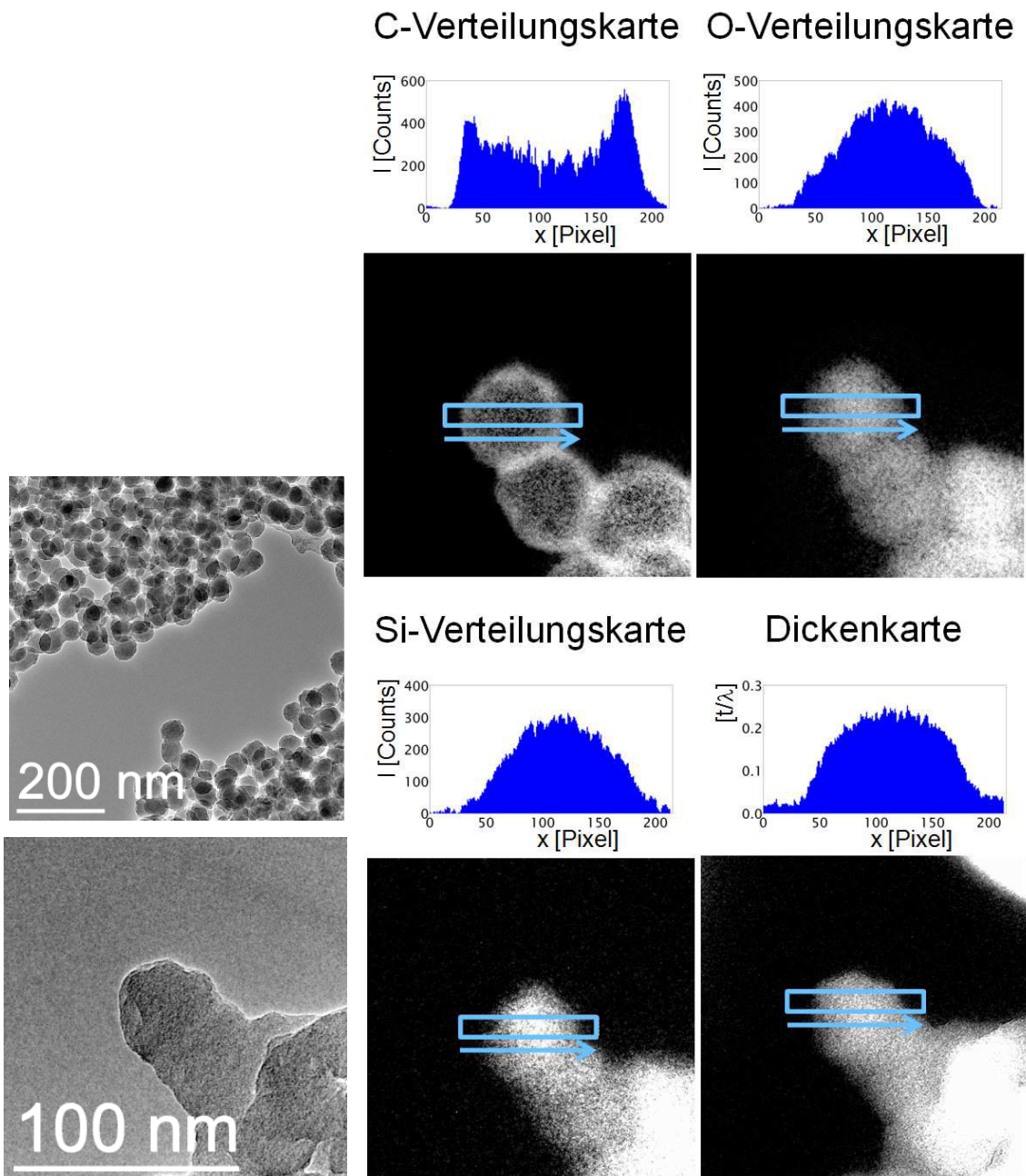


Abbildung 10.4.2.17: TEM-Abbildungen der untersuchten Probenstelle und zugehörige EFTEM-Verteilungskarten mit Intensitätsprofilen von Ansatz 21 nach der Trocknung.

Die Wiederholung des Ansatzes **21**, d.h. Zugabe einer Mischung aus $n(\text{APTMO}) / n(\text{TEOS}) = 95/5$ führt ebenfalls zu Core-Shell-Partikeln. Im Unterschied zu Versuch **21** wird mit der kontinuierlichen Zugabe allerdings, so wie ursprünglich geplant, nach 50 min Reaktionszeit der Primärpartikel begonnen. Die Primärpartikel besitzen einen mittleren Durchmesser von 43 nm und 120 min nach Zugabebeginn beträgt der Durchmesser dann 61 nm. 240 min nach Zugabebeginn wachsen die Partikel auf 70 nm an und am Ende der Reaktion weisen sie einen Durchmesser von 75 nm auf. Die anschließende Trocknung der Partikel führt zu einem leichten Schrumpfen auf 74 nm (Abbildung 10.4.2.18). Die EFTEM-Untersuchungen der getrockneten Partikel (Abbildung 10.4.2.19 und Anhang

Abbildung D.23, D.24, D.25) zeigen wiederum eine kohlenstoffhaltige Hülle um die Silica-Primärpartikel und das Intensitätsprofil entspricht dem von Core-Shell-Partikeln. Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der getrockneten Partikel (Anhang Abbildung D.26) zeigen die sphärische Morphologie und das IR-Spektrum weist die charakteristischen Banden bei 1601 cm^{-1} und 1625 cm^{-1} ($\delta_s(\text{N-H})$ und $\delta_{as}(\text{N-H})$) auf. Die bei den vorhergehenden Ansätzen zu beobachtende Bande bei 1508 cm^{-1} ($\nu(\text{C=C})$) ist allerdings deutlich weniger stark ausgeprägt. Die CHNS-Analyse zeigt einen Kohlenstoffgehalt von 17,1 % sowie einen Stickstoffgehalt von 2,9 % an, was dem erwarteten Verhältnis von etwa 6:1 entspricht. Das Zunahmevervolumen zwischen Primärpartikeln und Core-Shell-Partikeln beträgt etwa $180 \cdot 10^3\text{ nm}^3$.

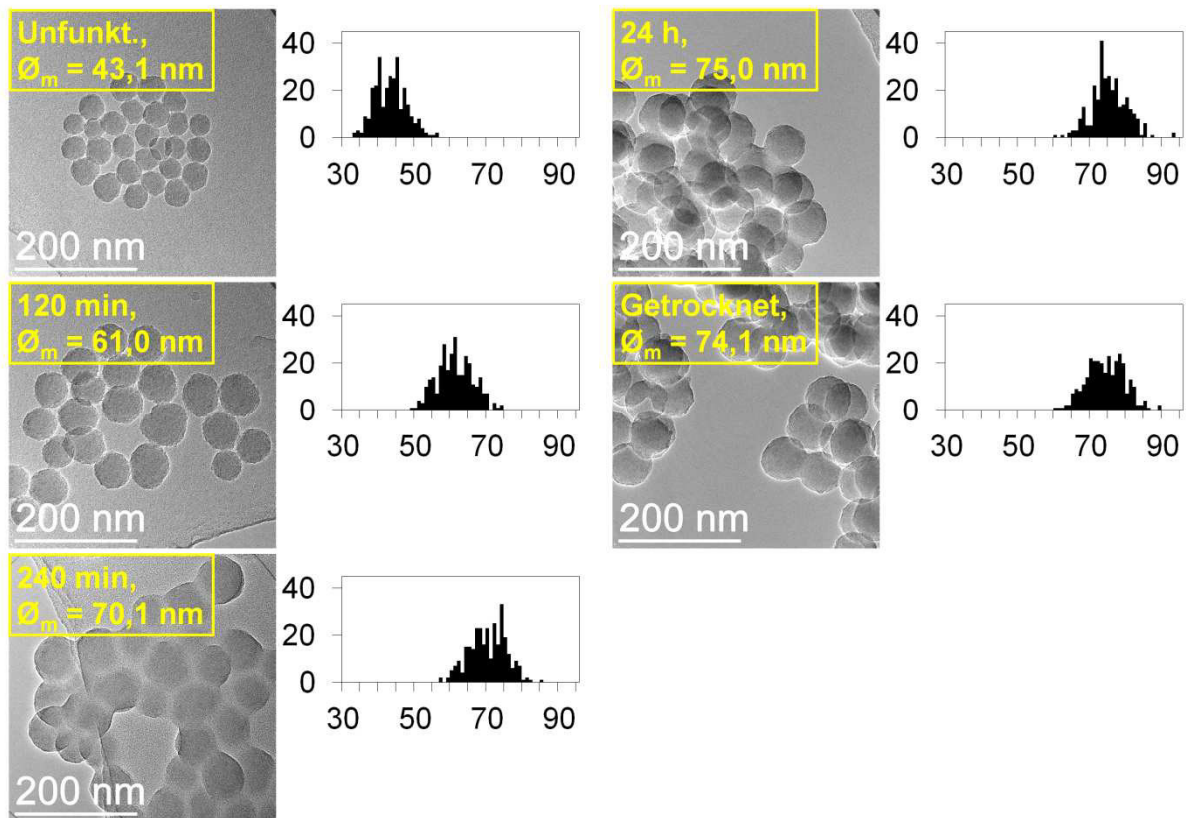


Abbildung 10.4.2.18: TEM-Abbildungen und zugehörige Histogramme (Auftragung Anzahl gegen Durchmesser [nm]) von Ansatz 22 zu verschiedenen Zeiten der Reaktionssequenz.

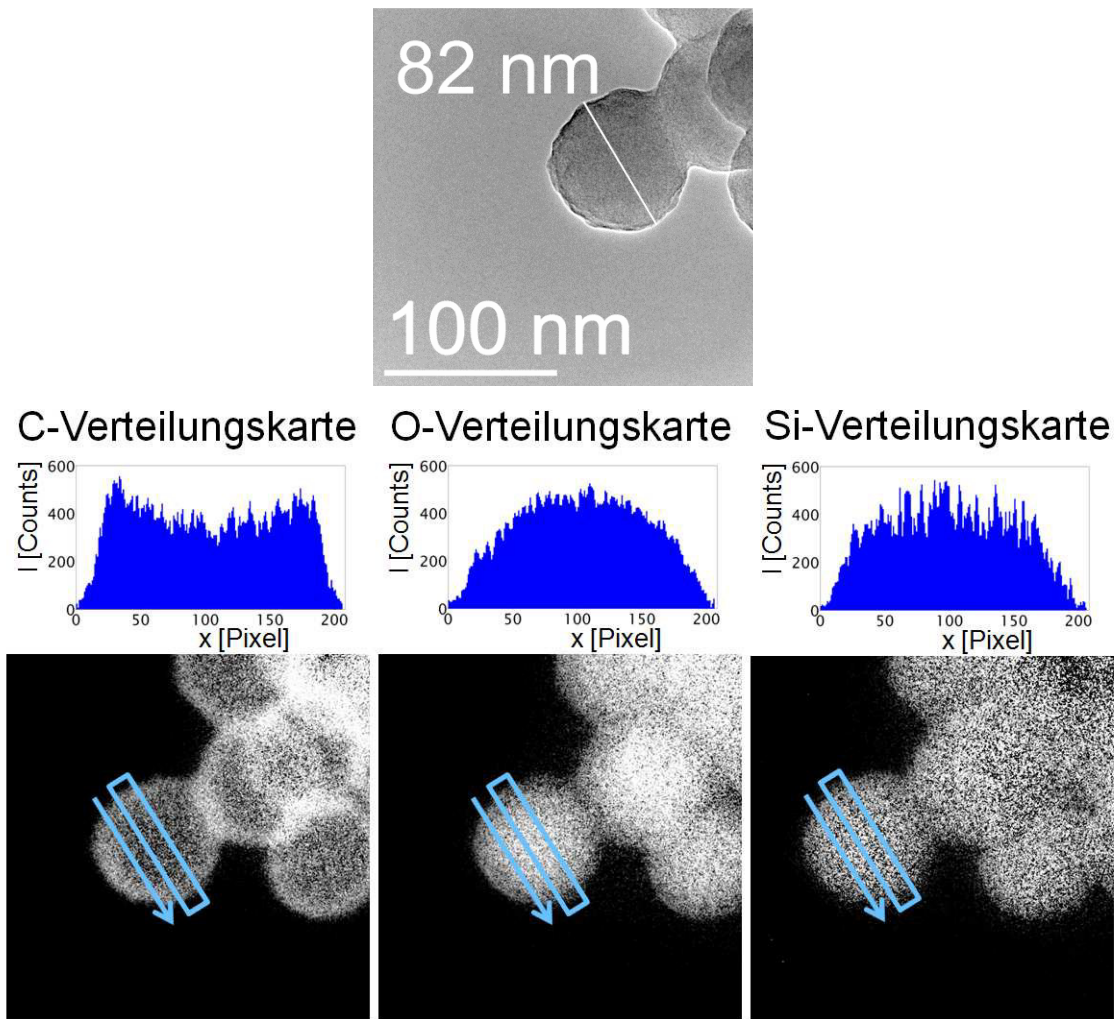


Abbildung 10.4.2.19: TEM-Abbildung der untersuchten Probenstelle und zugehörige EFTEM-Verteilungskarten mit Intensitätsprofilen von Ansatz 22 nach der Trocknung.

10.4.3 Core-Shell-Partikel mit Aminopropyltriethoxysilan

Für die Synthese der Hybrid-Materialien sollen auch SiO_2 -Partikel mit Aminopropyl-Gruppen auf der Oberfläche synthetisiert werden. Im Vergleich zu den bisherigen Anilin-Funktionen liegen mit den Aminopropyl-Funktionen deutlich nukleophilere und damit reaktivere Gruppen auf der Partikeloberfläche vor. Zudem kann eine Überprüfung der chemischen Zugänglichkeit der Amino-Gruppen auf der Partikeloberfläche mit Hilfe des Ninhydrin-Tests durchgeführt werden ^[194]. Zur Überprüfung, ob ein Aufwachsen des funktionalen Silans auf die Partikeloberfläche stattfindet, erfolgt die Zugabe der Aminopropyltriethoxysilan/TEOS-Lösungen im Folgenden erst mal zu den bereits fertig ausreagierten Primärpartikeln. Dadurch kann das weitere Wachstum der Partikel direkt auf die Zugabelösung zurückgeführt werden. Zur Sicherstellung, dass die Partikel nach 24 h Reaktionszeit vollständig ausreagiert sind,

wird die Synthese der Primärpartikel bei Ansatz **23** 4 d lang durchgeführt und überprüft (Abbildung 10.4.3.1).

Synthese $\text{SiO}_2@(\text{SiO}_3/2-\text{CH}_2)_3\text{-NH}_2$ -Core-Shell-Partikel **23**

Gemäß **AAV-S** werden SiO_2 -Primärpartikel hergestellt und über 4 d wird zu verschiedenen Zeiten je ein Tropfen der Suspension entnommen und zur weiteren elektronenmikroskopischen Untersuchung auf ein TEM-Netz aufgebracht. Anschließend werden mit einer Spritzenpumpe 0,4 mL (1,71 mmol) Aminopropyltriethoxysilan gelöst in 8 mL EtOH mit einer Zugabegeschwindigkeit von 2 mL/h hinzugetropft. Nach Zugabebeginn wird zu verschiedenen Zeiten jeweils ein Tropfen der Reaktionslösung entnommen und zur weiteren elektronenmikroskopischen Untersuchung auf ein TEM-Netz gebracht. Eine Aufarbeitung wird nicht durchgeführt.

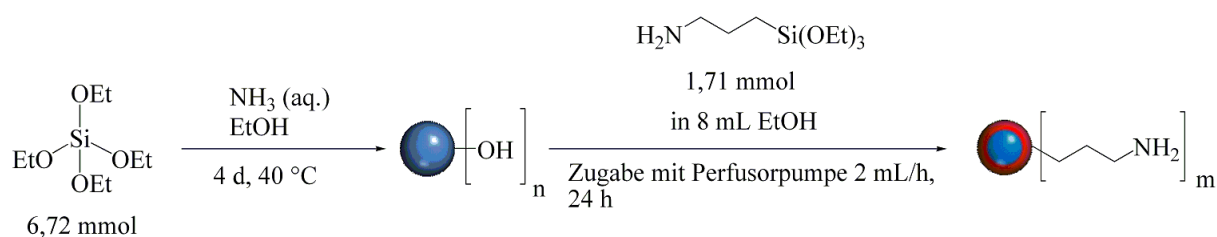


Abbildung 10.4.3.1: Synthese der $\text{SiO}_2@(\text{SiO}_3/2-\text{CH}_2)_3\text{-NH}_2$ -Core-Shell-Partikel von Ansatz 23.

Die TEM-Abbildungen und die zugehörigen Histogramme zu den verschiedenen Reaktionszeiten sind im Anhang in Abbildung E.1 zusammengefasst. 50 min nach Reaktionsbeginn besitzen die Partikel einen mittleren Durchmesser von 38 nm, welcher nach 90 min auf 46 nm anwächst. Nach 24 h beträgt der mittlere Durchmesser 57 nm und ändert sich nicht mehr (siehe Abbildung 10.4.3.2). Damit kann klar gezeigt werden, dass die Monomere nach 24 h vollständig verbraucht sind und die Primärpartikel nicht mehr weiter wachsen. Bei Beginn der Zugabe des APTES besitzen die Partikel einen mittleren Durchmesser von 57 nm, welcher sich nach 60 min und 120 min nicht signifikant verändert. 24 h nach Zugabebeginn besitzen die Partikel einen mittleren Durchmesser von 59 nm und sind demnach nicht signifikant gewachsen. EFTEM-Untersuchungen der Partikel zeigen keine kohlenstoffhaltige Hülle. Zur Erzielung eines Hüllenwachstums wird daher bei den folgenden Ansätzen in Anlehnung an die erfolgreiche Funktionalisierung mit APTMOS ein gewisser Anteil TEOS mit zu der Zugabelösung gegeben.

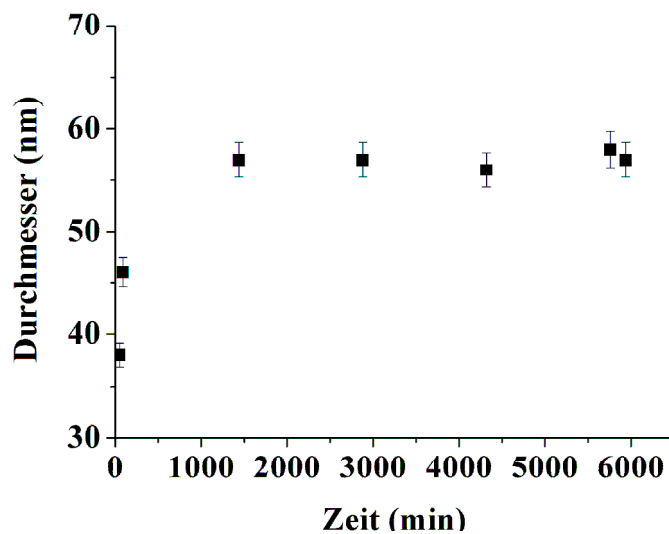


Abbildung 10.4.3.2: Wachstum der SiO₂-Primärpartikel von Ansatz 23.

Synthese SiO₂@SiO₂/SiO_{3/2}-(CH₂)₃-NH₂-Core-Shell-Partikel 23 - 34

Gemäß **AAV-S** werden SiO₂-Primärpartikel hergestellt und nach 24 h bzw. 50 min (siehe Tabelle 10.4.3.1) wird mit einer Spritzenpumpe eine Mischung aus Aminopropyltriethoxysilan (APTES) und TEOS in 8 mL EtOH gelöst mit einer Zugabegeschwindigkeit von 2 mL/h hinzugegeben. Nach Zugabebeginn wird zu verschiedenen Zeiten jeweils ein Tropfen der Reaktionslösung entnommen und zur weiteren elektronenmikroskopischen Untersuchung auf ein TEM-Netz aufgebracht.

Bei den Ansätzen **26** und **27** geschieht die Zugabe nicht kontinuierlich, sondern in einer Portion. Dazu wird die Mischung aus APTES und TEOS in 2 mL EtOH gelöst und mit einer Spritze zugegeben.

24 h nach Beginn der Silan-Zugabe wird die Reaktionslösung abzentrifugiert, die Partikel abgetrennt und in EtOH redispersiert. Dies wird fünfmal wiederholt, anschließend werden die Partikel bei 150 °C für 24 h im Vakuum getrocknet.

Ansatz	Zugabezeit <i>t</i>	<i>n</i> (APTES) [mmol]	<i>n</i> (TEOS) [mmol]	<i>V</i> (EtOH) [mL]	<i>d</i> (Partikel) [nm]	<i>d</i> (Hülle) [nm]
23	4 d	1,71	-	8	56,6	1,1
24	24 h	1,71	0,9	8	60	-
25	24 h	1,62	0,18	8	61	-
26	24 h	1,44	0,36	2*	60	-
27	24 h	2,88	0,72	2*	60	-
28	24 h	1,26	0,54	8	58,7	4,4
29	24 h	1,08	0,72	8	65,7	3,9
30	24 h	1,35	0,45	8	61,2	2,3
31	24 h	1,35	0,45	8	60,3	1,4
32	50 min	1,35	0,45	8	41,2	13,9
33	50 min	1,71	0,09	8	41,9	11,8
34	50 min	2,57	0,14	8	49,6	12,8

Tabelle 10.4.3.1: Syntheseparameter der Ansätze 23 - 34 mit Aminopropyltriethoxysilan (* nicht kont.) mit Durchmesser der Primärpartikel und Hüllendicke.

Die Zugabe einer Mischung aus Aminopropyltriethoxysilan und TEOS im Verhältnis 95/5 in Ansatz **24** und 90/10 in Ansatz **25** zu den vollständig ausreagierten Primärpartikeln führt nicht zur Ausbildung einer sphärischen Hülle um die Silica-Primärpartikel. Die Primärpartikel besitzen nach 24 h Reaktionszeit je einen mittleren Durchmesser von etwa 60 nm, welcher sich nach Beginn der Zugabe nicht ändert. 24 h nach Zugabebeginn weisen die Partikel allerdings einen leichten Überzug auf (Anhang Abbildung E.3 und E.4) und sind miteinander verwachsen (Anhang Abbildung E.4 und Abbildung 10.4.3.3).

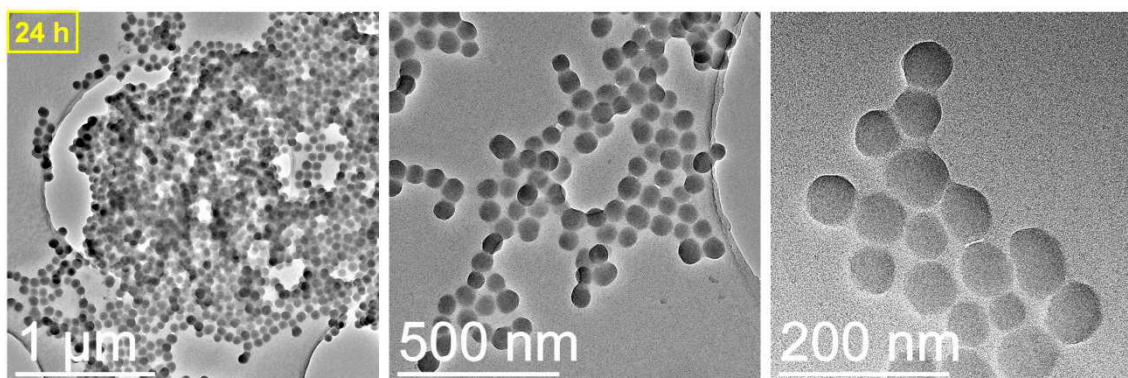


Abbildung 10.4.3.3: TEM-Abbildungen der Partikel von Ansatz 25 24 h nach Zugabebeginn.

Da die Partikel kein Hüllenwachstum zeigen wird in Ansatz **26** der TEOS-Anteil weiter erhöht ($n(\text{APTES}) / n(\text{TEOS}) = 80/20$). Zudem wird die Zugabe der Mischung nicht kontinuierlich sondern in einer Portion durchgeführt, um die Konzentrationen der Reaktanden unmittelbar nach der Zugabe in der Reaktionslösung im Vergleich zu einer kontinuierlichen Zugabe deutlich zu erhöhen. Dies führt aber auch nicht zu weiterem Partikelwachstum bzw. zur Ausbildung einer sphärischen Hülle um die Silica-Primärpartikel (Anhang Abbildung E.8). Entweder ist die zugegebene Stoffmenge nicht ausreichend hoch, sodass die

Konzentration in der Reaktionslösung nicht über der Sättigungskonzentration c_s liegt (Abbildung 4.3.1), oder es ist mehr TEOS notwendig, da sich eventuell eine Monolage des Aminopropylsilans anlagert, aber weiteres Wachstum unterbindet. Deshalb wird bei Ansatz **27** die Stoffmenge der Reaktanden in der Zugabelösung verdoppelt, doch auch dies führt nicht zu weiterem Partikelwachstum (Anhang Abbildung E.10). 24 h nach der Zugabe sind die Partikel allerdings abermals miteinander verwachsen. Bei Ansatz **28** wird wieder eine kontinuierliche Zugabe durchgeführt und im Vergleich zu Ansatz **25** eine noch TEOS reichere Zugabemischung verwendet ($n(\text{APTES}) / n(\text{TEOS}) = 70/30$). Dies führt zu einem weiteren Wachstum der Silica-Primärpartikel.

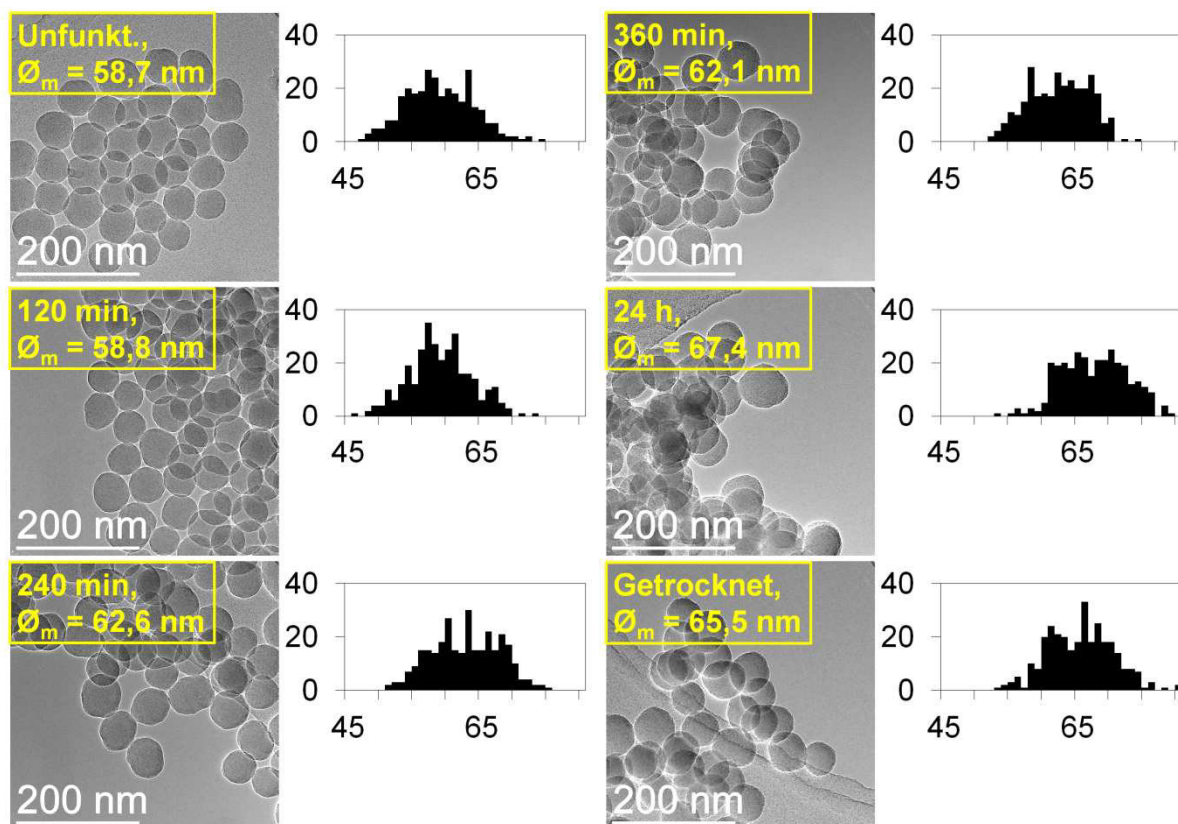


Abbildung 10.4.3.4: TEM-Abbildungen und zugehörige Histogramme (Auftragung Anzahl gegen Durchmesser [nm]) von Ansatz 28 zu verschiedenen Zeiten der Reaktionssequenz.

Die Primärpartikel besitzen nach 24 h Reaktionszeit einen mittleren Durchmesser von etwa 59 nm, welcher im weiteren Verlauf nach Beginn der Zugabe auf 67 nm nach 24 h anwächst (Abbildung 10.4.3.4). Untersuchungen der getrockneten Partikel mit EFTEM zeigen vorhandenen Kohlenstoff an, allerdings ist kein Profil zu erkennen, welches die typischen Schultern für Core-Shell-Partikel aufweist (Abbildung 10.4.3.5 und Anhang Abbildung E.12). Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der getrockneten Partikel (Anhang Abbildung E.13) zeigen die sphärische Morphologie der Partikel. Das IR-Spektrum zeigt keine charakteristischen Banden für eine gelungene Funktionalisierung, aber die

CHNS-Analyse zeigt 1,4 % Stickstoff und 5,4 % Kohlenstoff an, was dem erwarteten Verhältnis von 1:3 in etwa entspricht, wenn man noch von vorhandenen restlichen Ethoxygruppen innerhalb der Partikel ausgeht. Dass Aminopropyl-Funktionen auf der Oberfläche vorhanden und chemisch zugänglich sind, zeigt der positive Ninhydrin Test an. Die Volumenzunahme zwischen den unfunktionalisierten Primär- und den Core-Shell-Partikeln beträgt etwa $54 \cdot 10^3 \text{ nm}^3$.

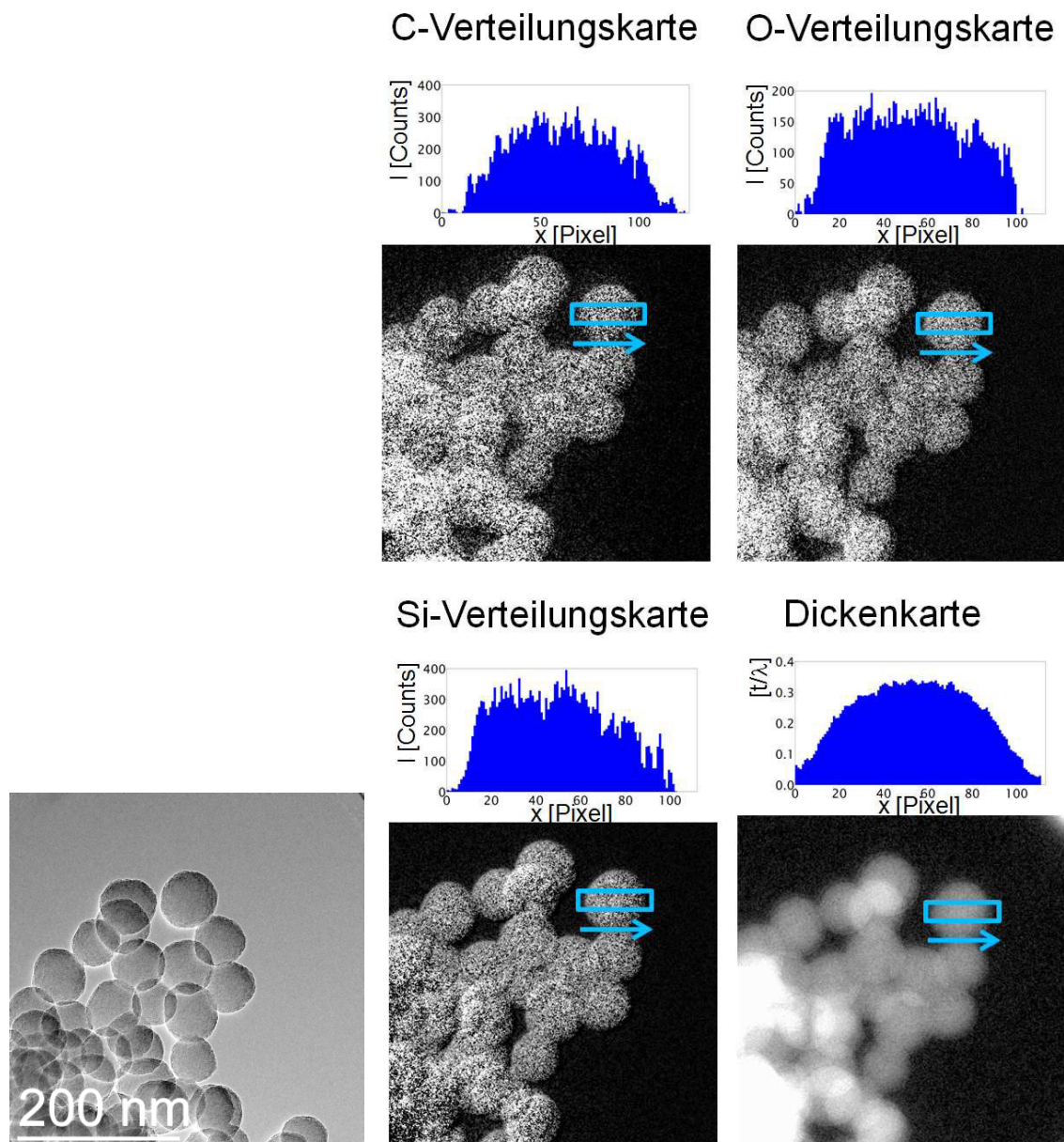


Abbildung 10.4.3.5: TEM-Abbildung der untersuchten Probenstelle und zugehörige EFTEM-Verteilungskarten mit Intensitätsprofilen von Ansatz 28 nach der Trocknung.

Da der erhöhte TEOS-Anteil zu einem Hüllenwachstum der Partikel führt, wird in Ansatz **29** ein noch höherer Anteil verwendet ($n(\text{APTES}) / n(\text{TEOS}) = 60/40$). Auch bei diesem Ansatz findet ein sphärisches Hüllenwachstum statt, diesmal von etwa 66 nm auf 73 nm nach 24 h (Anhang Abbildung E.15 und E.19). Untersuchungen der getrockneten Partikel mit EFTEM

zeigen vorhandenen Kohlenstoff an, allerdings wiederum ohne das typische Schulterprofil (Anhang Abbildung E.16 bis Abbildung E.18). Das IR-Spektrum zeigt keine charakteristischen Banden für eine gelungene Funktionalisierung, aber die CHNS-Analyse zeigt 1,4 % Stickstoff und 5,9 % Kohlenstoff an, was unter Berücksichtigung noch vorhandener Ethoxygruppen dem erwarteten Verhältnis von 1:3 in etwa entspricht. Der Ninhydrin-Test beweist das Vorhandensein von Aminopropyl-Funktionen auf der Oberfläche. Die Volumenzunahme zwischen den Primär- und den Core-Shell-Partikeln beträgt etwa $51 \cdot 10^3 \text{ nm}^3$ und liegt damit im Bereich des vorangehenden Reaktionsansatzes **28**. Zur Überprüfung, ob eine Erhöhung des Kohlenstoffanteils in der Partikelhülle möglich ist, wird bei Ansatz **30** der Aminopropyltriethoxysilan-Gehalt in der Zugabemischung erhöht ($n(\text{APTES}) / n(\text{TEOS}) = 75/25$). Dabei findet ebenfalls ein Hüllenwachstum statt und die Primärpartikel mit einem mittleren Durchmesser von etwa 61 nm wachsen auf 66 nm nach 24 h an (Abbildung 10.4.3.6). Untersuchungen der Partikel mit EFTEM zu verschiedenen Zeiten der Reaktionssequenz zeigen vorhandenen Kohlenstoff an (Anhang Abbildung E.21 bis E.24), wenn auch ohne das typische Schulterprofil. Jedoch ist ersichtlich, dass der Kohlenstoff bereits nach 2 h mit eingebaut ist, sodass das geringe Wachstum nicht darin begründet sein kann, dass die Konzentration des Aminopropyltriethoxysilans unter der Sättigungskonzentration liegt. Der Ninhydrin-Test fällt positiv aus und die Volumenzunahme zwischen den Primärpartikeln und den Core-Shell-Partikeln beträgt mit $26 \cdot 10^3 \text{ nm}^3$ etwa nur die Hälfte im Vergleich zu dem vorangehenden Reaktionsansatz. Die Wiederholung des Ansatzes führt zu vergleichbaren Ergebnissen wie bei Ansatz **30**. Die Primärpartikel wachsen von etwa 60 nm auf etwa 64 nm nach 24 h an (Anhang Abbildung E.27), sodass die Volumenzunahme mit etwa $24 \cdot 10^3 \text{ nm}^3$ im Bereich des vorangehenden Reaktionsansatzes liegt. Zur Verbesserung des Hüllenwachstums wird in Anlehnung an die Funktionalisierungen mit *p*-Aminophenyltrimethoxysilan die Zugabe der APTES/TEOS-Lösung in den folgenden Ansätzen bereits nach 50 min zu den dann noch nicht vollständig ausreagierten Primärpartikeln durchgeführt.

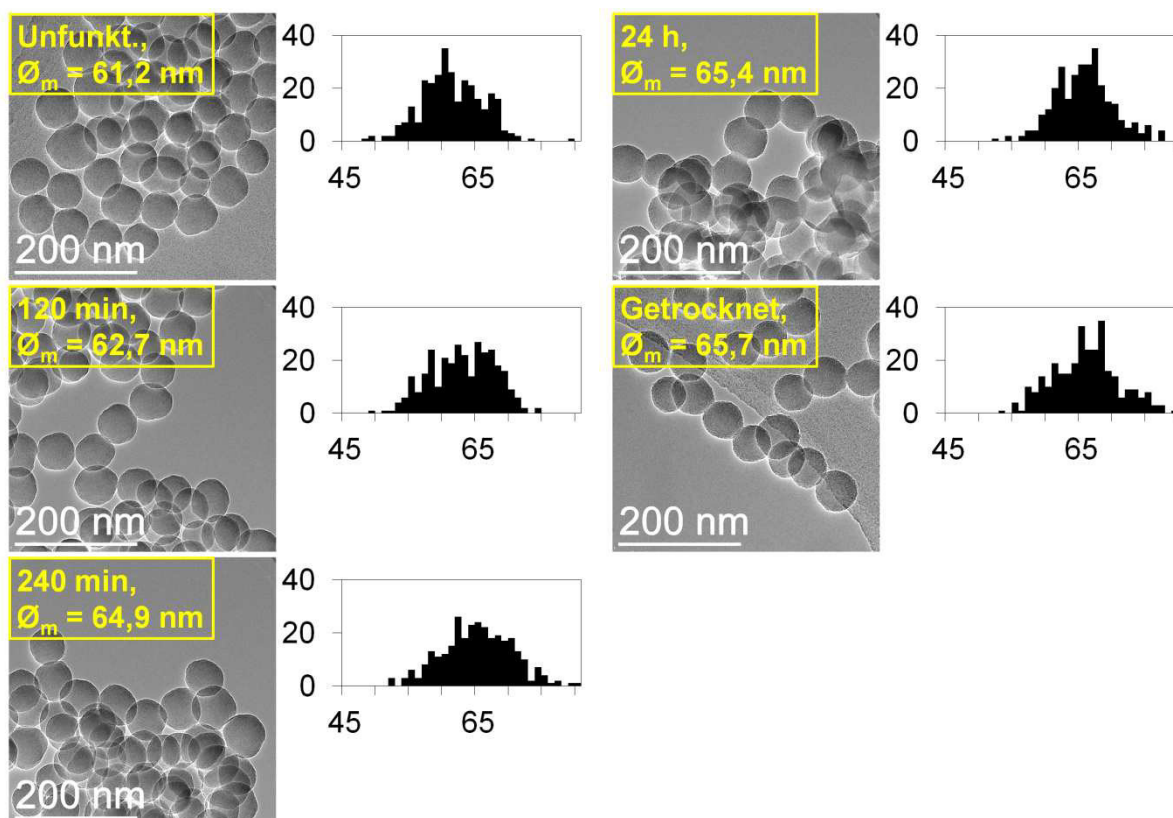


Abbildung 10.4.3.6: TEM-Abbildungen und zugehörige Histogramme (Auftragung Anzahl gegen Durchmesser [nm]) von Ansatz 30 zu verschiedenen Zeiten der Reaktionssequenz.

Dies wird in Ansatz 32 wie bei den beiden vorangegangenen Ansätzen mit einer Mischung aus Aminopropyltriethoxysilan und TEOS im Verhältnis 75/25 durchgeführt und führt zu einem deutlich signifikanteren Wachstum der Silica-Partikel. Die Primärpartikel besitzen nach 50 min Reaktionszeit einen mittleren Durchmesser von etwa 41 nm, welcher im weiteren Verlauf nach Beginn der Zugabe nach 60 min auf 52 nm ansteigt. Nach 120 min beträgt der Durchmesser 58 nm, nach 240 min 62 nm und nach 24 h sind die Partikel auf einen mittleren Durchmesser von 69 nm angewachsen (Abbildung 10.4.3.7). Untersuchungen der getrockneten Partikel mit EFTEM (Abbildung 10.4.3.8 und Anhang Abbildung E.30) zeigen vorhandenen Kohlenstoff an, aber auch wieder ohne das typische Schulterprofil für Core-Shell-Partikel. Die sphärische Morphologie der Partikel bleibt auch nach der abgeänderten Synthese erhalten (Anhang Abbildung E.31) und das IR-Spektrum zeigt bei 1622 cm^{-1} und 1600 cm^{-1} ($\delta_s(\text{N-H})$ und $\delta_{\text{as}}(\text{N-H})$) schwache Banden, welche auf eine Funktionalisierung hindeuten. Die CHNS-Analyse zeigt 2,2 % Stickstoff und 6,1 % Kohlenstoff an, was dem erwarteten Verhältnis von 1:3 in etwa entspricht und mehr eingebaute Aminofunktionen im Vergleich zu den vorangegangenen Versuchen bedeutet. Dass Aminopropyl-Funktionen auf der Oberfläche vorhanden und chemisch zugänglich sind, zeigt der positive Ninhydrin Test

an. Die Volumenzunahme zwischen den noch nicht ausreagierten unfunktionalisierten Primärpartikeln und den Core-Shell-Partikeln beträgt etwa $135 \cdot 10^3 \text{ nm}^3$.

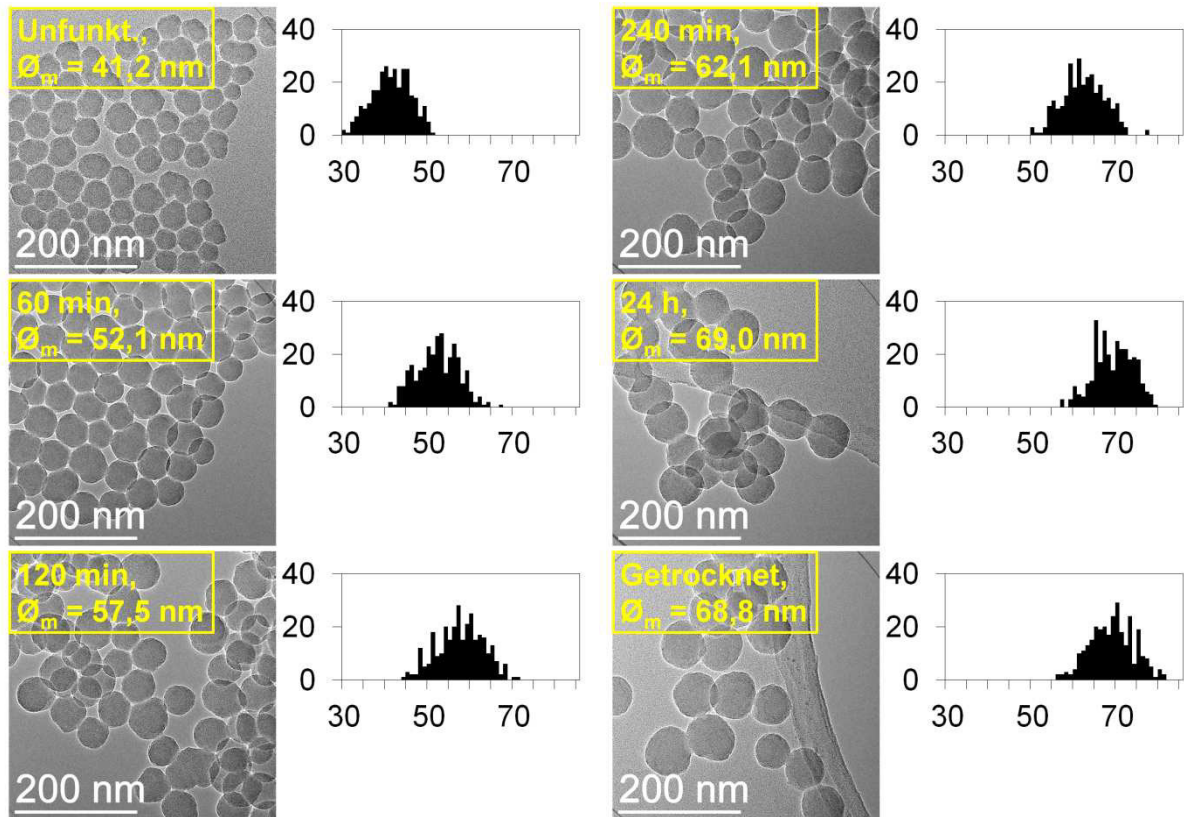


Abbildung 10.4.3.7: TEM-Abbildungen und zugehörige Histogramme (Auftragung Anzahl gegen Durchmesser [nm]) von Ansatz 32 zu verschiedenen Zeiten der Reaktionssequenz.

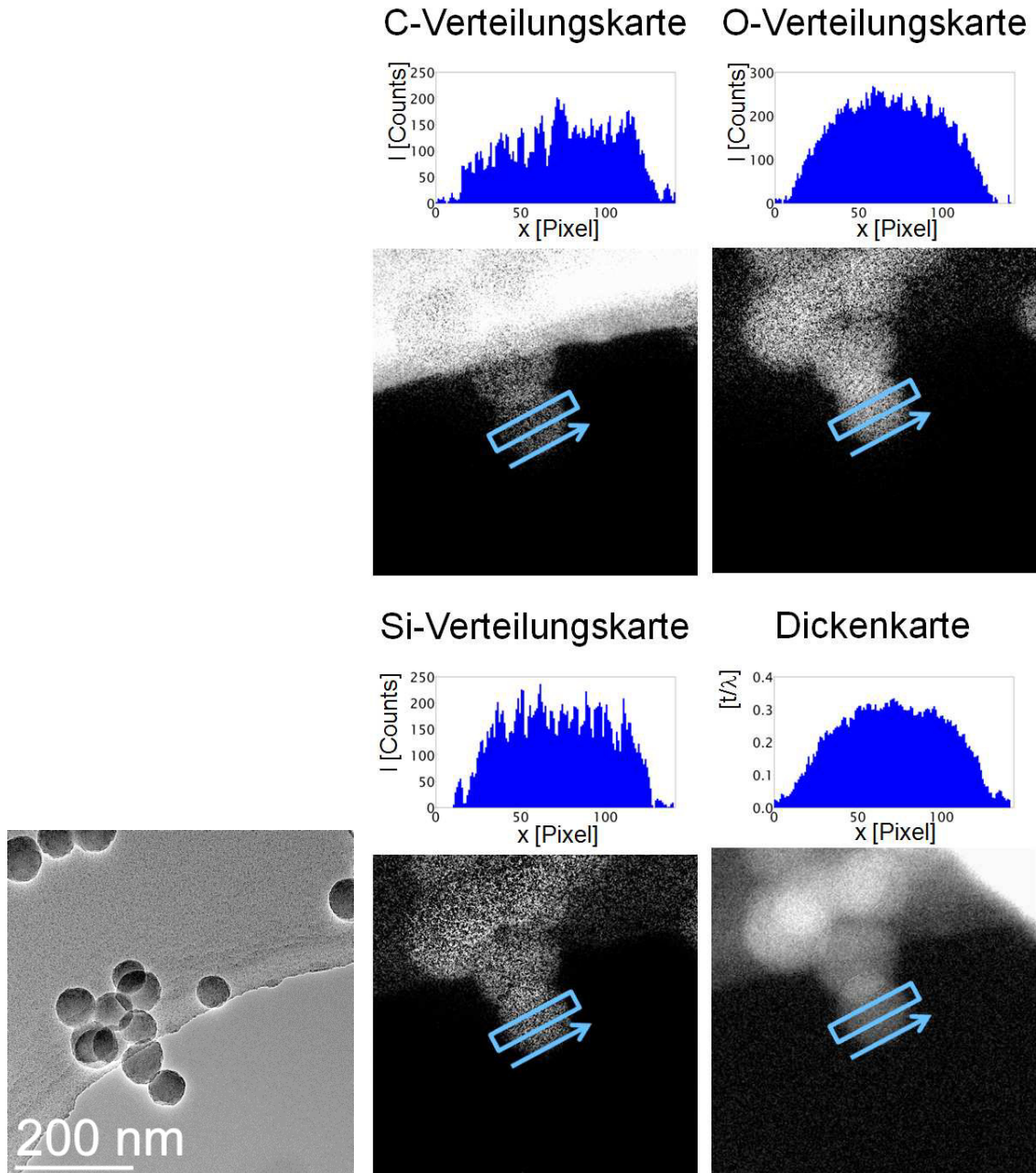


Abbildung 10.4.3.8: TEM-Abbildung der untersuchten Probenstelle und zugehörige EFTEM-Verteilungskarten mit Intensitätsprofilen von Ansatz 32 nach der Trocknung.

Bei Ansatz **33** wird versucht durch einen deutlich erhöhten APTES-Gehalt in der Zugabemischung den Funktionalisierungsgrad weiter zu steigern. Dazu wird eine Zugabemischung aus Aminopropyltriethoxysilan und TEOS im Verhältnis 95/5 verwendet. Dies führt ebenfalls zu einem signifikanten Hüllenwachstum der Silica-Partikel. Die Primärpartikel besitzen nach 50 min Reaktionszeit einen mittleren Durchmesser von etwa 42 nm und wachsen auf 65,4 nm 24 h nach Zugabebeginn an (Abbildung 10.4.3.9). Untersuchungen der getrockneten Partikel mit EFTEM (Abbildung 10.4.3.10 und Anhang Abbildung E.33 und E.34) zeigen den vorhandenen Kohlenstoff an, allerdings ist wiederum kein Schulterprofil vorhanden. Das IR-Spektrum zeigt im Bereich um 1620 cm^{-1} ($\delta_s(\text{N-H})$)

und 1600 cm^{-1} ($\delta_{\text{as}}(\text{N-H})$) schwach ausgeprägte Banden und der Ninhydrin-Test bestätigt das Vorhandensein von Amino-Gruppen auf der Oberfläche. Die CHNS-Analyse zeigt 1,9 % Stickstoff und 6,7 % Kohlenstoff an, sodass im Vergleich zum vorhergehenden Ansatz etwas weniger Stickstoff einbaut ist. Die Volumenzunahme zwischen den noch nicht ausreagierten unfunktionalisierten Primärpartikeln und den Core-Shell-Partikeln beträgt etwa $108 \cdot 10^3\text{ nm}^3$ und liegt damit leicht unter dem Wert des vorangehenden Reaktionsansatzes.

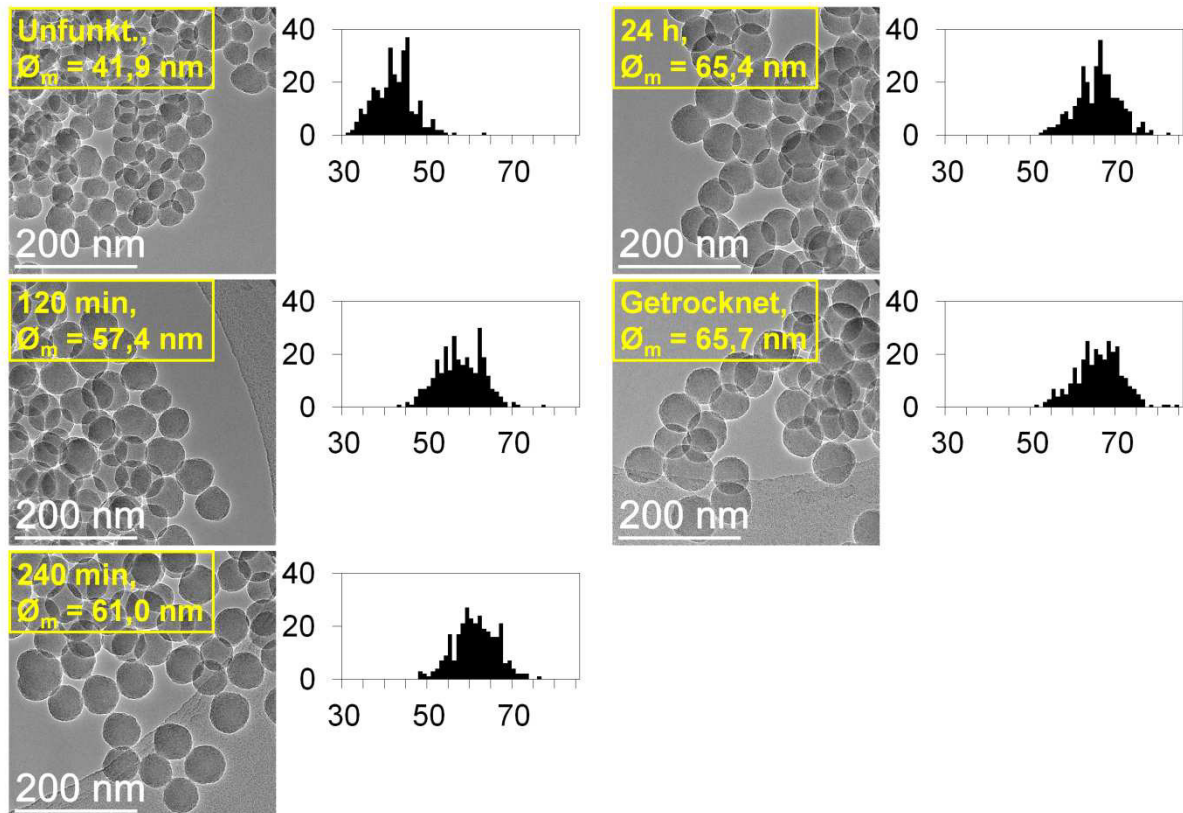


Abbildung 10.4.3.9: TEM-Abbildungen und zugehörige Histogramme (Auftragung Anzahl gegen Durchmesser [nm]) von Ansatz 33 zu verschiedenen Zeiten der Reaktionssequenz.

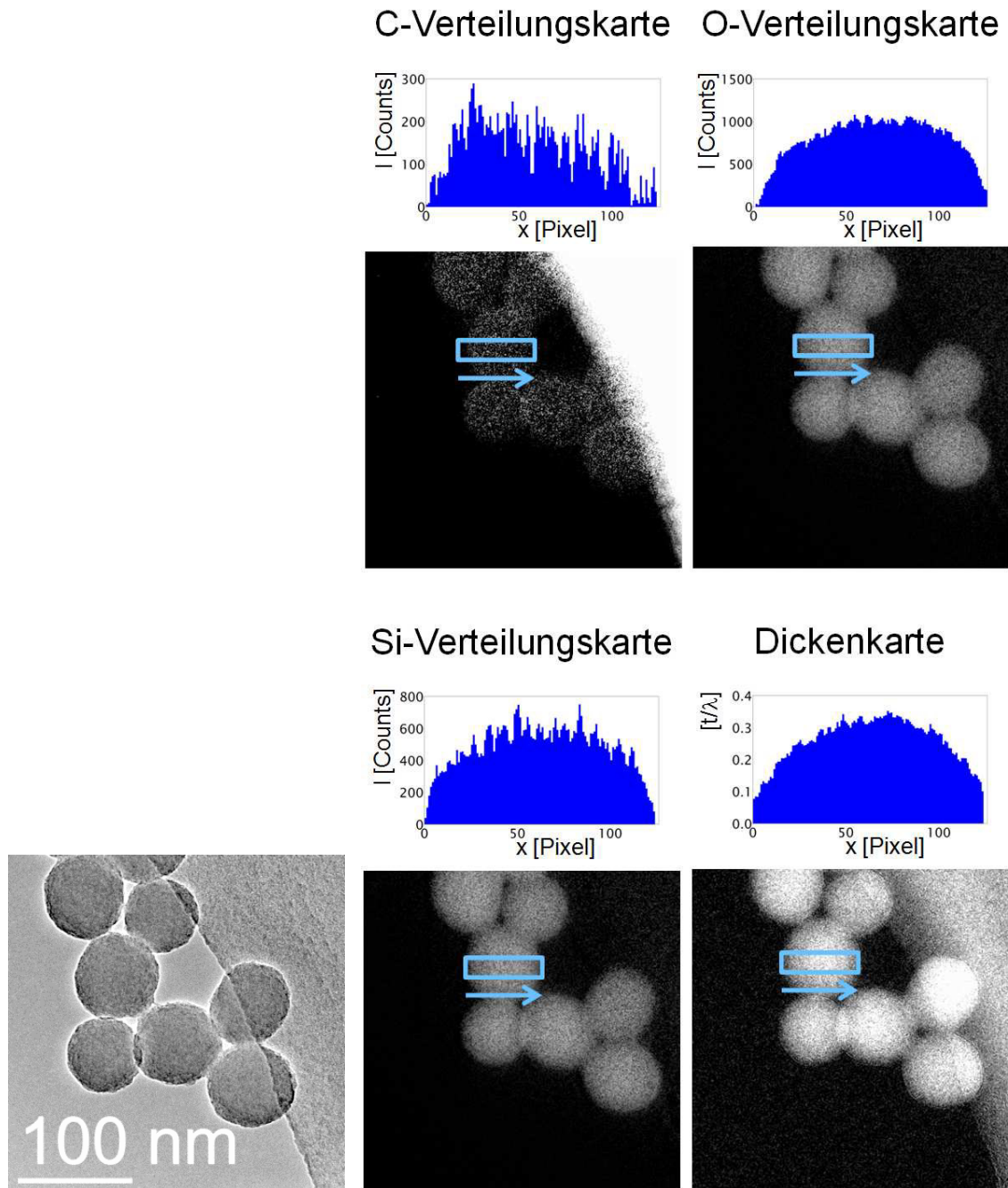


Abbildung 10.4.3.10: TEM-Abbildung der untersuchten Probenstelle und zugehörige EFTEM-Verteilungskarten mit Intensitätsprofilen von Ansatz 33 nach der Trocknung.

Durch eine Erhöhung der Stoffmengen an APTES und TEOS in der Zugabemischung um das anderthalbfache bei gleichbleibendem Verhältnis ($n(\text{APTES}) / n(\text{TEOS}) = 95/5$) soll bei Ansatz 34 eine dickere Hülle realisiert werden. Die Primärpartikel besitzen nach 50 min Reaktionszeit einen mittleren Durchmesser von etwa 50 nm, welcher im weiteren Verlauf nach Beginn der Zugabe schließlich bis auf 75 nm anwächst (Abbildung 10.4.3.11). Untersuchungen der Partikel mit EFTEM (Abbildung 10.4.3.12 sowie Anhang Abbildung E.37 bis E.39) zeigen den eingebauten Kohlenstoff in den sphärischen Partikeln (Anhang Abbildung E.40) an.

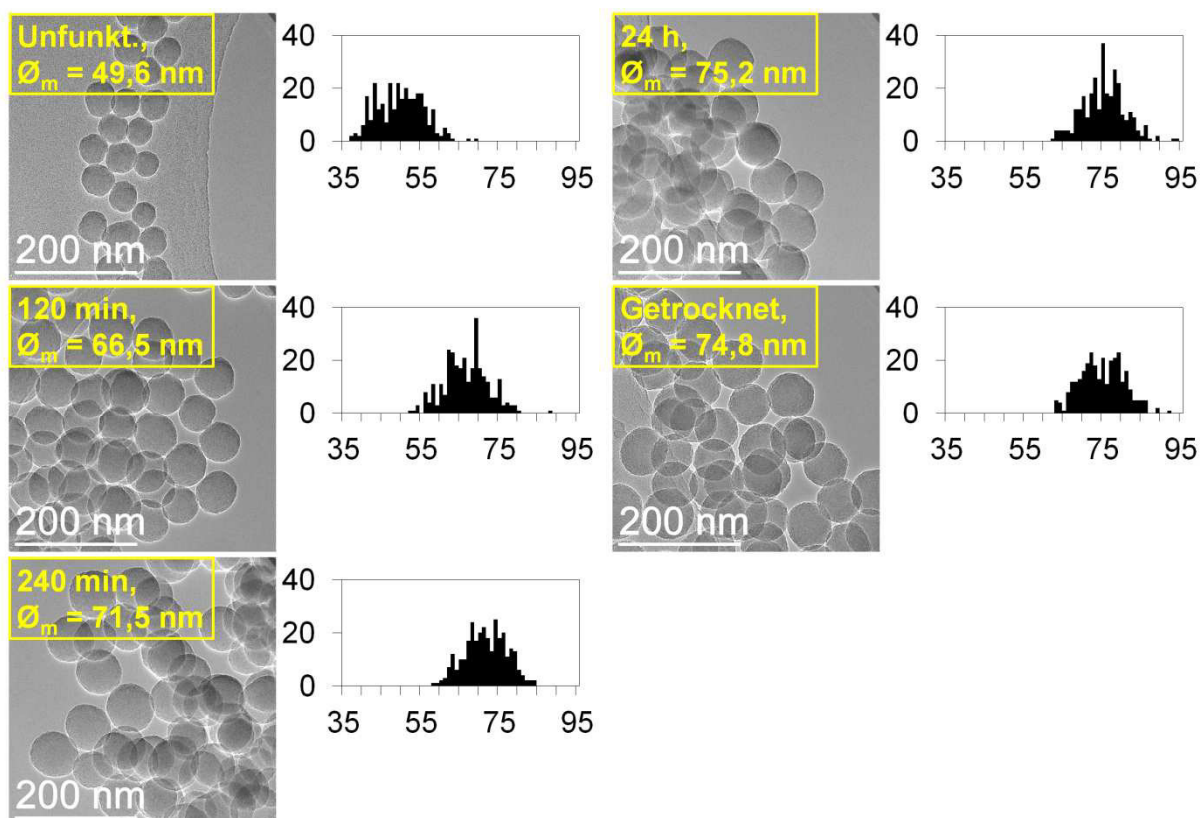


Abbildung 10.4.3.11: TEM-Abbildungen und zugehörige Histogramme (Auftragung Anzahl gegen Durchmesser [nm]) von Ansatz 34 zu verschiedenen Zeiten der Reaktionssequenz.

Das IR-Spektrum weist die erwarteten schwachen Banden bei 1620 cm^{-1} ($\delta_s(\text{N-H})$) und 1600 cm^{-1} ($\delta_{\text{as}}(\text{N-H})$) auf, welche eine Funktionalisierung anzeigen. Um auszuschließen, dass der Ninhydrin-Test positiv ausfällt, weil sich noch nicht vollständig abgewaschenes Edukt auf der Partikeloberfläche befindet, wird der Test etwas anders als bisher durchgeführt. Dazu wird eine Glasfritte (Por.5) zuerst mit EtOH gespült und der zum Spülen genutzte EtOH mit dem Ninhydrin-Test auf eventuell bereits vorhandene Aminogruppen aus der Glasfritte getestet. Dieser Test fällt negativ aus. Anschließend werden 3 Spatelspitzen der getrockneten $\text{SiO}_2@\text{SiO}_{3/2}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$ -Core-Shell-Partikel in die Fritte gegeben und dreimal mit EtOH gewaschen und redispergiert. Das Filtrat wird mit dem Ninhydrin-Test auf abgewaschene aminogruppenhaltige Reste hin untersucht und fällt negativ aus, sodass kein Abwaschen der Gruppen von der Partikeloberfläche stattfindet. Die Partikel werden ebenfalls mit dem Ninhydrin-Test untersucht und zeigen ein positives Resultat, welches damit auf der Oberfläche vorhandene Aminopropyl-Funktionen (Abbildung 10.4.3.13) nachweist. Die CHNS-Analyse zeigt 2,0 % Stickstoff und 6,8 % Kohlenstoff an, was dem erwarteten Verhältnis von 1:3 in etwa entspricht. Die Volumenzunahme zwischen den Primär- und den Core-Shell-Partikeln beträgt etwa $159 \cdot 10^3\text{ nm}^3$ und liegt damit anderthalbfach über dem

Wert des vorangehenden Reaktionsansatzes, was mit der anderthalbfachen Stoffmenge einhergeht.

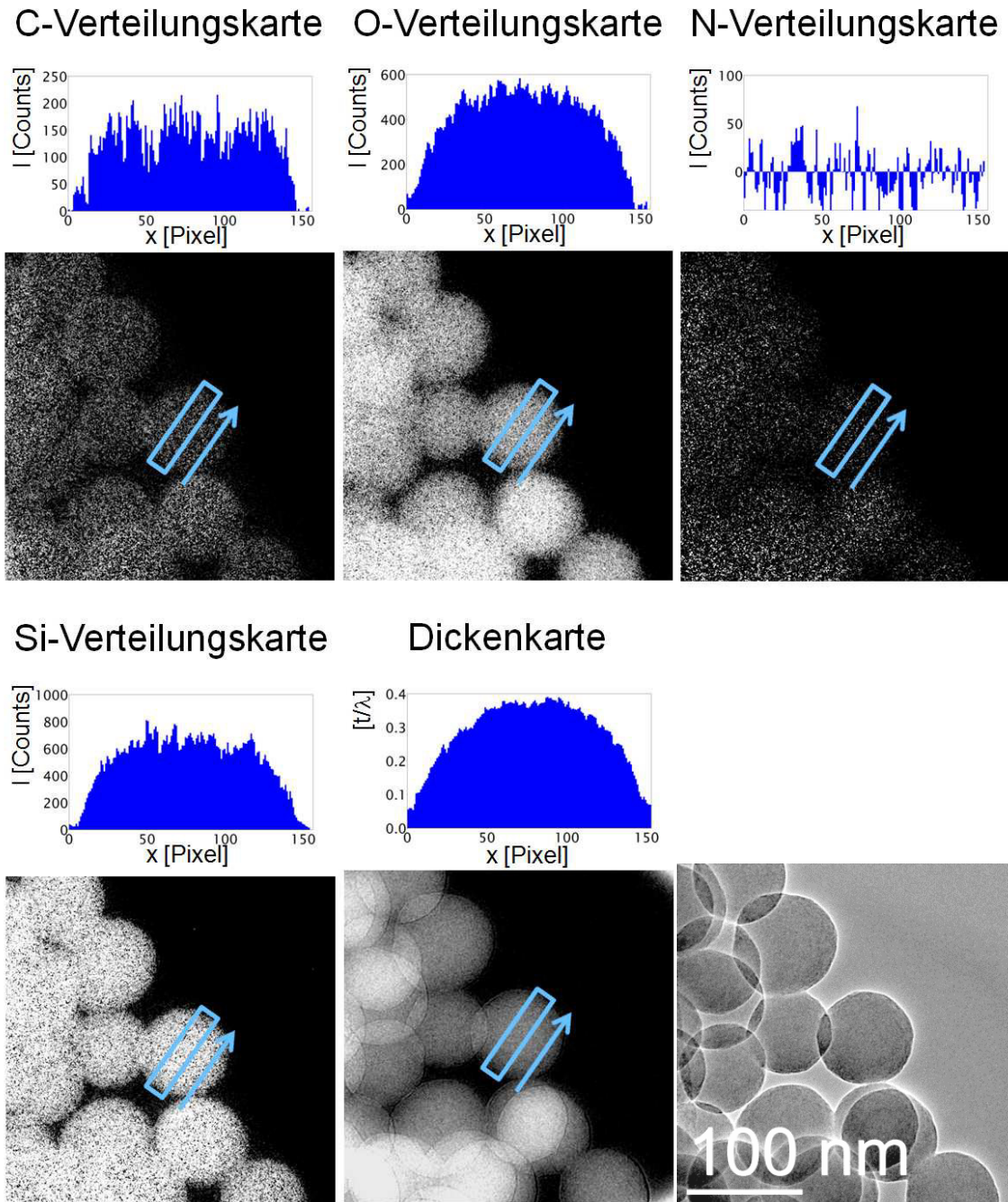


Abbildung 10.4.3.12: TEM-Abbildung der untersuchten Probenstelle und zugehörige EFTEM-Verteilungskarten mit Intensitätsprofilen von Ansatz 34 nach der Trocknung.

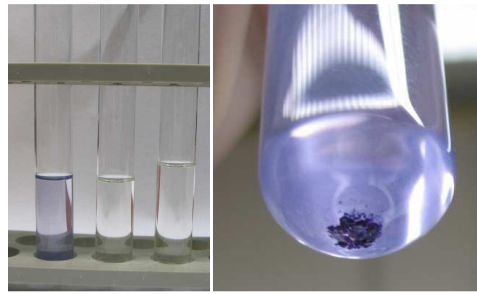


Abbildung 10.4.3.13: Ninhydrin-Test der Partikel von Ansatz 34 nach der Trocknung (Rggl. links und großes Bild rechts), des Filtrats der Fritte (Rggl. mitte) und des Filtrats der Partikel (Rggl. rechts).

10.4.4 Funktionalisierung mit Tetrachlorsilan

Synthese SiO₂-Partikel 35

Gemäß **AAV-S** werden SiO₂-Partikel hergestellt und nach 24 h werden die Partikel abzentrifugiert, abgetrennt und in EtOH redispergiert. Dies wird dreimal wiederholt und die Partikel werden bei 100 °C für 24 h im Vakuum getrocknet.

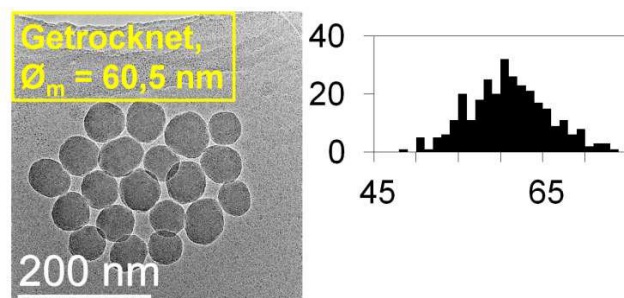


Abbildung 10.4.4.1: TEM-Abbildung und zugehöriges Histogramm (Auftragung Anzahl gegen Durchmesser [nm]) der getrockneten Partikel von Ansatz 35.

Der Ninhydrin-Test der getrockneten Partikel (Abbildung 10.4.4.1) verläuft negativ, sodass eine Verfälschung des Tests bei den anderen Core-Shell-Silica-Partikeln durch eventuell noch vorhandenes Ammoniak oder andere Verunreinigungen ausgeschlossen werden kann. Für den nächsten Funktionalisierungsschritt werden die Partikel im Folgenden noch rehydroxyliert.

Rehydroxylierung und Funktionalisierung der SiO₂-Partikel 35-CI

In einem 100 mL Schlenkkolben werden die SiO₂-Partikel **35** mit 50 mL konz. Schwefelsäure für 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Partikel werden abfiltriert (Por. 4), mit bidest. Wasser und Diethylether gewaschen und für 24 h im Vakuum getrocknet.

Funktionalisierung der Silica-Partikel mit Tetrachlorsilan

In einem 100 mL Schlenkcolben mit Rückflusskühler und Trockenrohr werden 0,286 g der rehydroxylierten SiO_2 -Partikel **35** mit 20 mL Tetrachlorsilan gegeben und 12 h unter leichtem Argonstrom bei 59 °C unter Rückfluss gerührt. Das Tetrachlorsilan wird unter Vakuum abgezogen und die Partikel werden ohne weitere Aufarbeitung weiter verwendet.

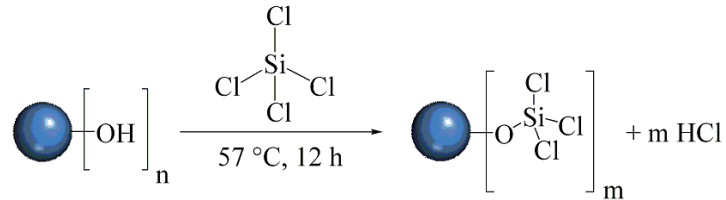


Abbildung 10.4.4.2: Funktionalisierung der Partikel von Ansatz 35-Cl.

Untersuchungen der getrockneten Partikel mit EFTEM (Abbildung 10.4.4.3) zeigen das erwartete Silicium- und Sauerstoffprofil für reine SiO_2 -Partikel. Eine Kohlenstoffverteilungskarte kann erwartungsgemäß nicht erhalten werden, ebenso wie eine Chlorverteilungskarte, da die Abbildung einer Monolage auf der Oberfläche nicht möglich ist.

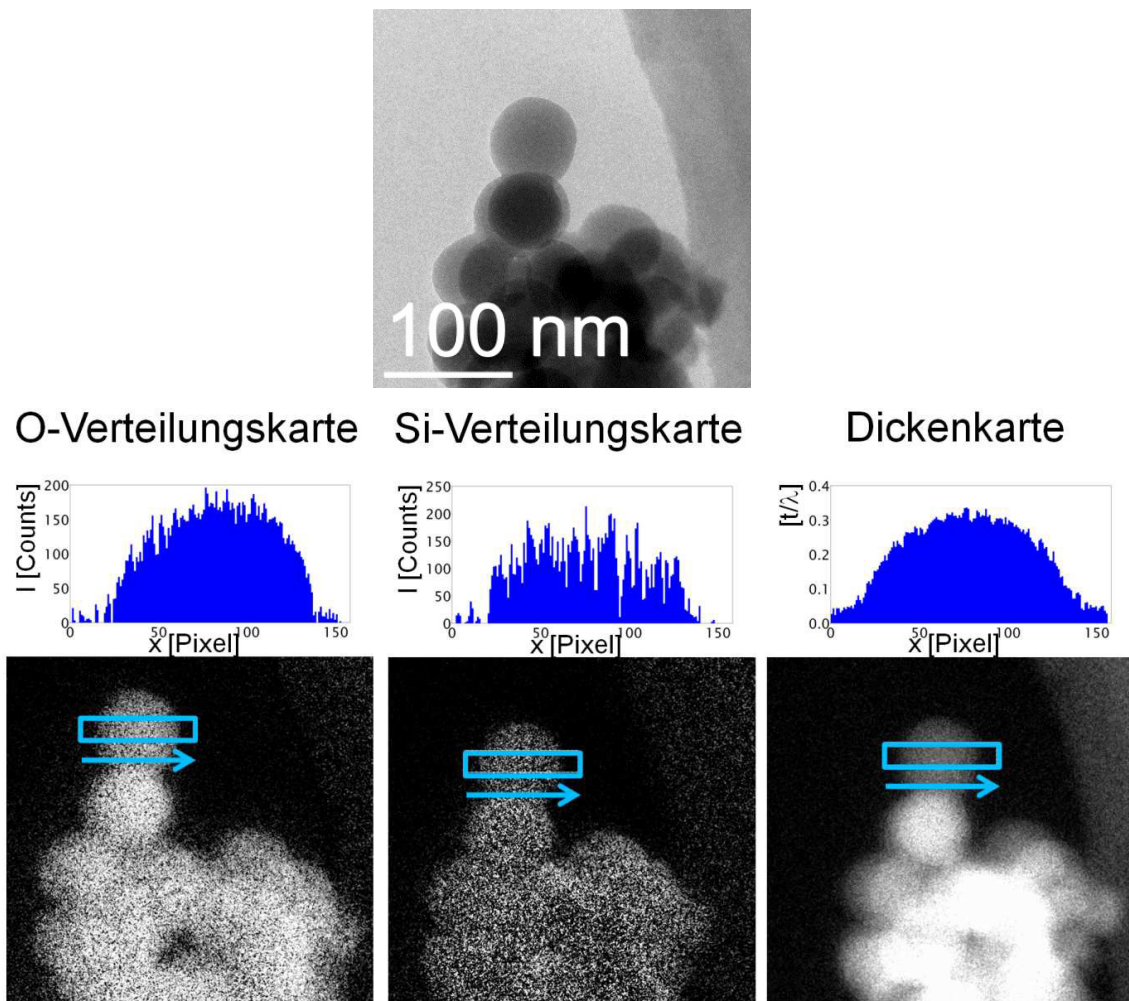


Abbildung 10.4.4.3: TEM-Abbildung der untersuchten Probenstelle und zugehörige EFTEM-Verteilungskarten mit Intensitätsprofilen von Ansatz 35-Cl nach der Trocknung.

Insgesamt werden im Rahmen der Synthese und Funktionalisierung von Silica-Partikeln drei verschiedenartige Funktionalisierungen im Hinblick für die weitere Nutzung dieser Partikel zur Synthese von Hybrid-Materialien durchgeführt. Ausgehend von der Arbeit von Delville et al. ^[51] werden in den Vorversuchen weitere Wachstumsphasen zur Vergrößerung des Durchmessers der Partikel erfolgreich realisiert, ohne dass sich zusätzliche unerwünschte Populationen ausbilden. Dabei wird sowohl die portionsweise als auch die kontinuierliche weitere Zugabe von TEOS genutzt. Auch eine Funktionalisierung dieser Partikel mit einer Monolage aus Anilin-Funktionen wird durchgeführt.

Die Synthesebedingungen (Temperatur, Lösungsmittel) für die Silica-Primärpartikel werden hinsichtlich des Durchmessers der Partikel optimiert und das Wachstumsverhalten untersucht. Die gefundenen Syntheseparameter führen zu SiO₂-Partikeln mit einem finalen Durchmesser im Bereich von 60 nm. Die Partikel erreichen 50 min nach Reaktionsbeginn einen Durchmesser von etwa 40 nm, welcher nach 90 min auf etwa 50 nm ansteigt und schließlich nach 24 h zu Partikeln mit einem Durchmesser von etwa 60 nm führt, die nicht mehr weiter wachsen. Die Vorversuche mit Tetrabutyltitanat zur Herstellung von Core-Shell-Partikeln liefern erste Anhaltspunkte für die einzusetzenden Stoffmengen zur Bildung einer Hülle mit einer Dicke im Bereich von etwa 5 - 15 nm. Zudem wird die Zugabe der funktionalisierenden Reagenz zu den noch nicht völlig ausreagierten Primärpartikeln erfolgreich getestet. Die so gesammelten Syntheseparameter werden für die Synthese von Core-Shell-Partikeln mit Funktionalisierung durch *p*-Aminophenyltrimethoxysilan übertragen und auf empirische Weise für das System optimiert. Dafür erweist sich eine aus den Arbeiten von Delville ^[51] und Fabbri et al. ^[193] kombinierte Synthesestrategie als erfolgreich. Dazu wird gemäß Delville ^[51] eine kontinuierliche Zugabe des Silans mittels einer Spritzenpumpe durchgeführt und der Zugabebeginn nach Fabbri ^[193] so gewählt, dass noch nicht vollständig ausgebildete, d.h. noch in der Wachstumsphase befindliche Primärpartikel vorliegen. Zum Erhalt der sphärischen Morphologie der sich bildenden Core-Shell-Partikel erweist sich eine zusätzliche Menge an TEOS in der Zugabelösung als erforderlich. Für die vorliegenden Synthesebedingungen kann eine Maximierung des Stoffmengenverhältnisses $n(\text{APTMO}) / n(\text{TEOS})$ in der Zugabelösung von 95/5 erreicht werden, damit möglichst viele funktionale Gruppen in der Hülle vorhanden sind.

In diesem Punkt erweist sich die hier genutzte Synthesestrategie der von Fabbri ^[C24] als überlegen. Seine portionsweise Zugabe von Vinyltriethoxysilan (VTEOS) bereits 5 min nach Synthesebeginn führt nur bei einem Verhältnis von $n(\text{VTEOS}) / n(\text{TEOS}) = 10/90$ zu sphärischen Partikeln. Die Hüllendicke der synthetisierten Core-Shell-Partikel liegt im

Bereich von 10 - 20 nm, wobei durch eine entsprechende Veränderung der Syntheseparameter (Stoffmenge APTMOS und TEOS sowie Volumen des Ethanols in der Zugabelösung) eine breite Variation möglich sein sollte. Der erfolgreiche Einbau des APTMOS in die Partikelhülle kann mit EFTEM-Abbildungen sowie IR-Spektren nachgewiesen werden. Damit stehen Core-Shell-Partikel mit Anilin-Funktionen auf der Oberfläche für die Nutzung in den folgenden Hybrid-Synthesen zur Verfügung. Eingesetzt werden dabei die erfolgreichen Ansätze **15**, **18**, **21** und **22**.

Zusätzlich zur Synthese von Core-Shell-Partikeln mit *p*-Aminophenyltrimethoxysilan werden auch Core-Shell-Partikel mit Aminopropyltriethoxysilan hergestellt. Dabei zeigt sich, dass die Zugabe der funktionalisierenden Mischung zu den ausreagierten SiO₂-Primärpartikeln erst bei einem Verhältnis $n(\text{APTES}) / n(\text{TEOS})$ von 70/30 zu einer Hüllenbildung führt. Höhere APTES-Gehalte scheinen ein Wachstum zu verhindern. Dagegen führt die Zugabe der funktionalisierenden Mischung zu den noch nicht vollständig ausreagierten Primärpartikeln zu einem deutlich besseren Hüllenwachstum und erlaubt eine Maximierung des APTES-Gehaltes in der Zugabemischung auf ein Verhältnis von $n(\text{APTES}) / n(\text{TEOS}) = 95/5$. Im Vergleich zur Arbeit von Osaka et al. ^[194] zeigt sich auch hier ein großer Vorteil der durchgeführten Synthesestrategie. Osaka nutzt direkt zu Synthesebeginn Mischungen aus APTES und TEOS für die Synthese seiner Partikel. Diese Partikel sind jedoch agglomeriert und bereits ab einem Verhältnis von $n(\text{APTES}) / n(\text{TEOS}) > 50/50$ nicht mehr sphärisch und sehr uneinheitlich hinsichtlich ihrer Morphologie und Größenverteilung. Auch im Vergleich zu der aktuellen Arbeit von Yoshitake et al. ^[195] liegt ein deutlich höherer APTES-Gehalt vor. Yoshitake et al. nutzen ebenfalls zu Synthesebeginn Mischungen aus APTES und TEOS zur Partikelsynthese. Das höchste von ihnen genutzte Stoffmengenverhältnis beträgt dabei $n(\text{APTES}) / n(\text{TEOS}) = 1/3$ und führt zu Partikeln mit einem Durchmesser von 1 µm, welche nicht monodispers sind. Buitenhuis et al. ^[168] stellen kleinere Partikel her und funktionalisieren diese nach der Primärpartikelsynthese u.a. mit APTES. Dabei gelingt eine Funktionalisierung mit einer Mischung aus $n(\text{APTES}) / n(\text{TEOS})$ im Verhältnis von 2:1 und führt zu einer Hüllendicke im Bereich von 2 nm. Die Hüllendicke der in dieser Arbeit hergestellten Core-Shell-Partikel beträgt bis zu etwa 15 nm und kann wie bei den mit APTMOS synthetisierten Partikeln durch entsprechende Veränderung der Syntheseparameter variiert werden. Der Nachweis des Einbaus von Aminopropyl-Funktionen mit EFTEM-Abbildungen gelingt nicht in eindeutigster Art und Weise. Es kann zwar ein Einbau von Kohlenstoff gezeigt werden, jedoch ist das typische Intensitätsprofil mit Schultern nicht zu erkennen. Die IR-Spektren zeigen jedoch eine erfolgreiche Funktionalisierung an und mit

Hilfe des Ninhydrin-Tests gelingt ein zweifelsfreier Nachweis von auf der Oberfläche vorhandenen und chemisch zugänglichen Aminopropyl-Funktionen. Damit stehen auch Core-Shell-Partikel mit Aminopropyl-Funktionen auf der Oberfläche für die Nutzung in den folgenden Hybrid-Synthesen zur Verfügung. Eingesetzt werden dabei die Ansätze **30**, **32** und **34**. Neben der Funktionalisierung mit Amino-Funktionen gelingt gemäß den Arbeiten von Binnewies et al. ^[196 - 197] auch eine Funktionalisierung der Oberfläche mit Si-Cl-Funktionen, sodass Ansatz **35-Cl** ebenfalls für Hybrid-Synthesen genutzt werden kann.

11 Funktionalisierung Carbon Nanotubes

11.1 Ausgangsmaterial

Bei den in dieser Arbeit verwendeten unfunktionalisierten Multi-Walled Carbon Nanotubes handelt es sich um Baytubes[®] der Fa. Bayer. Diese werden nach dem CCVD (*catalytic chemical vapor deposition*) Verfahren aus Ethen als Kohlenstoffquelle hergestellt. Als Katalysator dienen Nanopartikel, welche u.a. Mangan und Kobalt enthalten. Laut Datenblatt beträgt der Kohlenstoffanteil mehr als 95 %, die Anzahl der Wände betragen 3 - 15, die Außendurchmesser der Nanotubes messen 5 - 20 nm und der Innendurchmesser der innersten Röhre 4 nm. Die Länge der Nanotubes liegt im Bereich von 1 - 10 μm . Abbildung 11.1.1 zeigt TEM-Abbildungen der unbehandelten Nanotubes. Es ist ein Gemisch aus Nanotubes mit unterschiedlichen Längen und Durchmessern zu erkennen, sowie noch vorhandene Katalysatorpartikel. Es handelt sich um bambusartige Nanoröhren, d.h. es liegen im Inneren abgeschlossene Röhren vor. Die Syntheseart der Tubes bedingt eine hohe Anzahl vorhandener Defekte, wie z.B. Endkappen welche nicht fullerenartig sind und die Tubes enthalten Verengungen. Solche Einschnürungen und auch die intakten Endkappen erfordern das Vorliegen von 5- und 7-Ringen in diesen Bereichen. Es handelt sich daher also um ein recht heterogenes Gemisch von verschiedenartigsten Nanoröhren, was eine einheitliche Funktionalisierung verhindert. Die Analytik der erhaltenen Baytubes[®] mittels Raman-Spektroskopie (siehe Kapitel 4.4) zeigt Banden bei 1289 cm^{-1} (D-Band) und 1606 cm^{-1} (G-Band) mit einem Intensitätsverhältnis von $I_D/I_G = 0,499$. Die CHNS-Analytik ergibt 97,70 % Kohlenstoff, 0,51 % Wasserstoff, 0,04 % Stickstoff, sowie 0,07 % Schwefel. Die Summe dieser Werte beträgt 98,32 %, sodass noch knapp 2 % Verunreinigungen wie z.B. Katalysatorpartikel vorhanden sind.

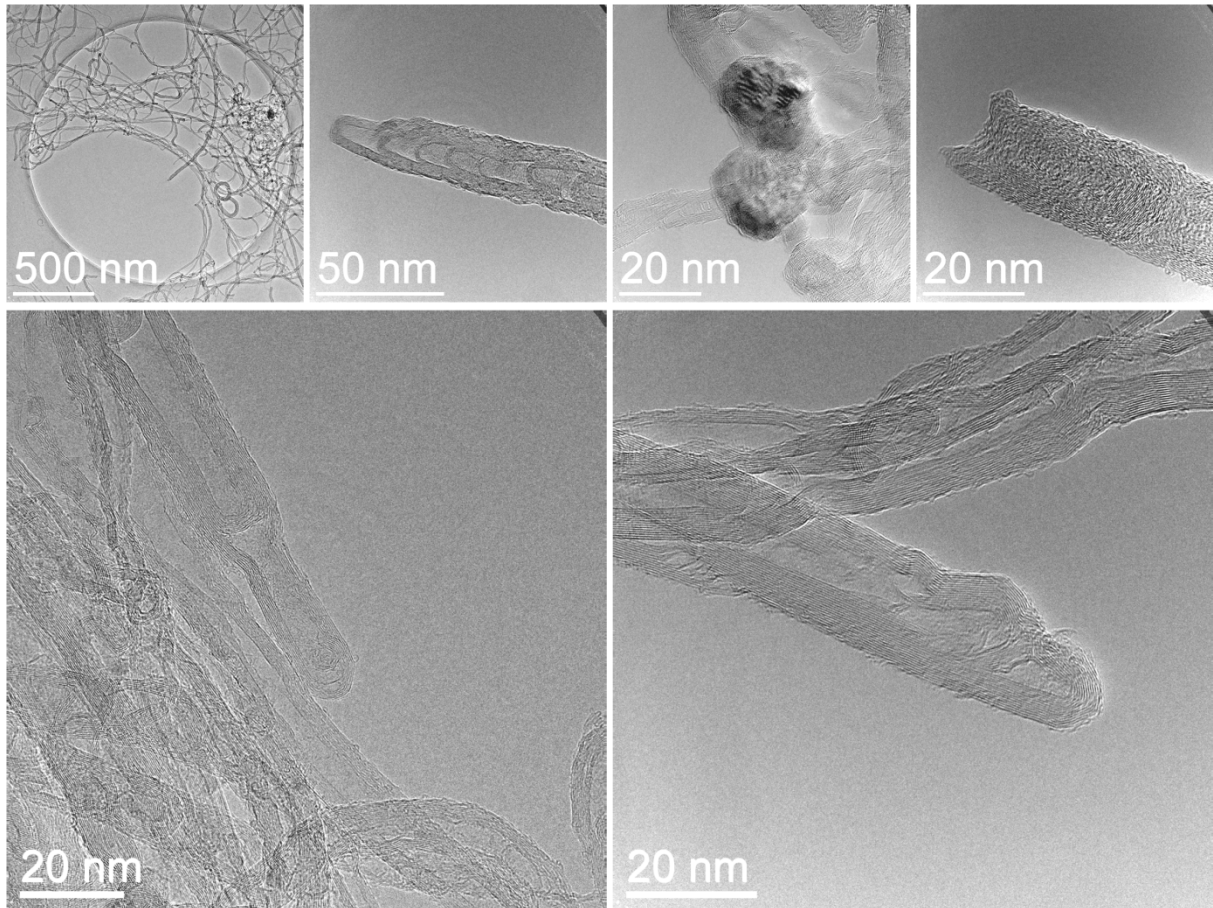


Abbildung 11.1.1: TEM-Abbildungen der unbehandelten Baytubes®.

Bei einem Teil der verwendeten funktionalisierten Multi-Walled Carbon Nanotubes handelt es sich um mit Aminogruppen funktionalisierte MWNTs der Firma NanoLab Inc. (Typ BPD30L5-20-NH₂). Die MWNTs sind ebenfalls aus bambusartigen Nanoröhren aufgebaut und werden gemäß Lit. ^[202] funktionalisiert. Dazu werden die MWNTs mit einer Mischung aus konzentrierter Schwefelsäure und konzentrierter Salpetersäure oxidiert und anschließend mit Ethylendiamin und der Kupplungsreagenz HATU umgesetzt (Abbildung 11.1.2).

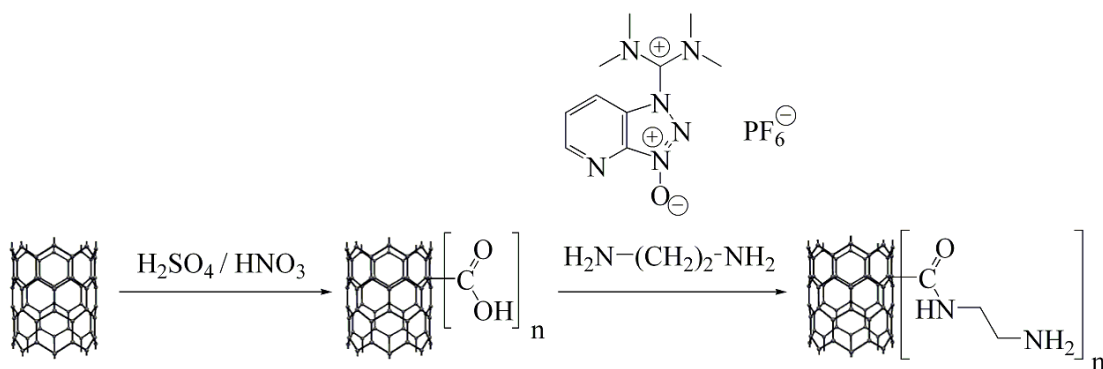


Abbildung 11.1.2: Reaktionsschema zur Funktionalisierung der NanoLab-MWNTs gemäß ^[202].

Spezieller Teil

Laut Datenblatt beträgt der Kohlenstoffanteil mehr als 95 %, der Außendurchmesser der Nanotubes beträgt 30 ± 10 nm und die Länge der Nanotubes liegt im Bereich von 5 - 20 μm . Abbildung 11.1.3 zeigt TEM-Abbildungen der erhaltenen MWNTs, wobei wie bei den Baytubes[®] ein Gemisch aus MWNTs mit unterschiedlichen Längen und Durchmessern vorliegt. Darüber hinaus sind auch hier noch vorhandene Katalysatorpartikel und vorhandene Defekte wie Einschnürungen bzw. nicht mehr vorhandene Endkappen zu erkennen. Die CHNS-Analyse der Partikel ergibt 74,09 % Kohlenstoff, 5,19 % Stickstoff, 1,98 % Wasserstoff und darüber hinaus auch noch 3,56 % Schwefel. Der Schwefel stammt vermutlich noch aus dem Oxidationsschritt in der Säuremischung aus konzentrierter Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure im Verhältnis 1:3. Die Summe der Werte beträgt 84,82 %, sodass neben den Elementen noch ein hoher Anteil an Sauerstoff (aus dem Oxidationsschritt) sowie Verunreinigungen wie Katalysatorpartikel vorhanden sind.

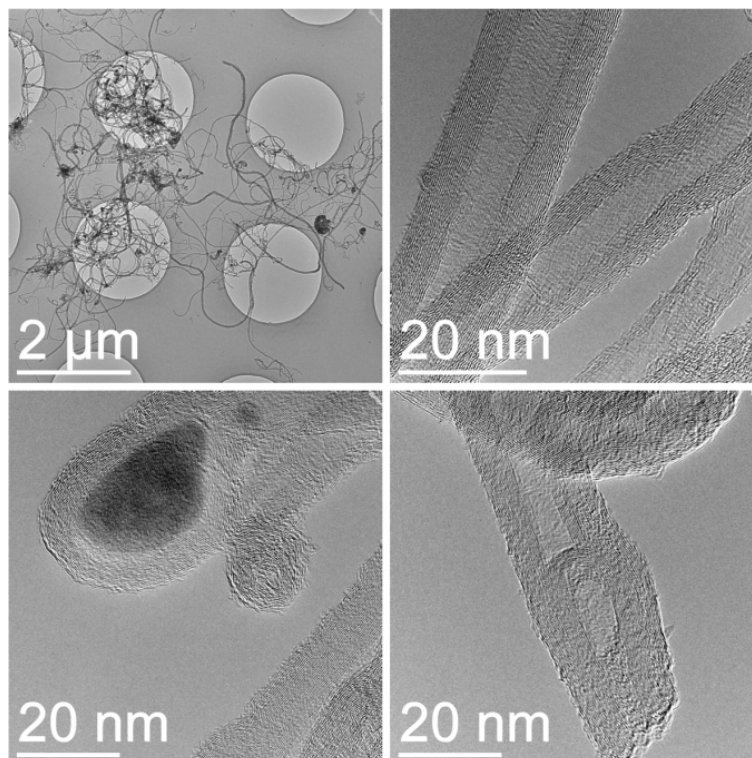


Abbildung 11.1.3: TEM-Abbildungen der NanoLab-MWNTs (Typ BPD30L5-20-NH2).

11.2 Funktionalisierung der CNTs mit der Billups-Reaktion

Das zur Funktionalisierung genutzte Syntheseprotokoll orientiert sich an den Arbeiten von Tour et al. ^[108]. Dabei wird die so genannte Billups-Reaktion genutzt, d.h. Umsetzung der Carbon Nanotubes mit Alkalimetall in flüssigem Ammoniak und einer organischen Iodverbindung zur Oberflächenfunktionalisierung (siehe auch Kapitel 6). Die Billups-Reaktion wurde bisher mit Single- und Multi-Walled Carbon Nanotubes durchgeführt, jedoch sind keine Arbeiten mit Baytubes bekannt.

Für die Funktionalisierung wird die in Abbildung 11.2.1 gezeigte Syntheseapparatur verwendet. Sie besteht aus einer mit Kaliumhydroxid gefüllten Trockensäule zur Vortrocknung des eingeleiteten gasförmigen Ammoniaks. Danach schließen sich 2 Kühlfallen zu weiteren Vortrocknung an. Dafür werden diese mit Alkalimetall (Na bzw. K) bestückt und das Ammoniak mit einer Kältemischung (Ethanol / Trockeneis) in die erste Kühlfalle einkondensiert. Sobald genügend flüssiges Ammoniak vorhanden ist, wird die Gaszufuhr beendet und das Ammoniak aus der ersten Kühlfalle vorsichtig verdampft und in die zweite Kühlfalle einkondensiert. Die dritte Kühlfalle kann für einen weiteren Trocknungsschritt oder als Reaktionskühlfalle genutzt werden. Wird sie zur weiteren Trocknung verwendet, so dient das in Abbildung 11.2.1 gezeigte Schlenkrohr als Reaktionsgefäß.

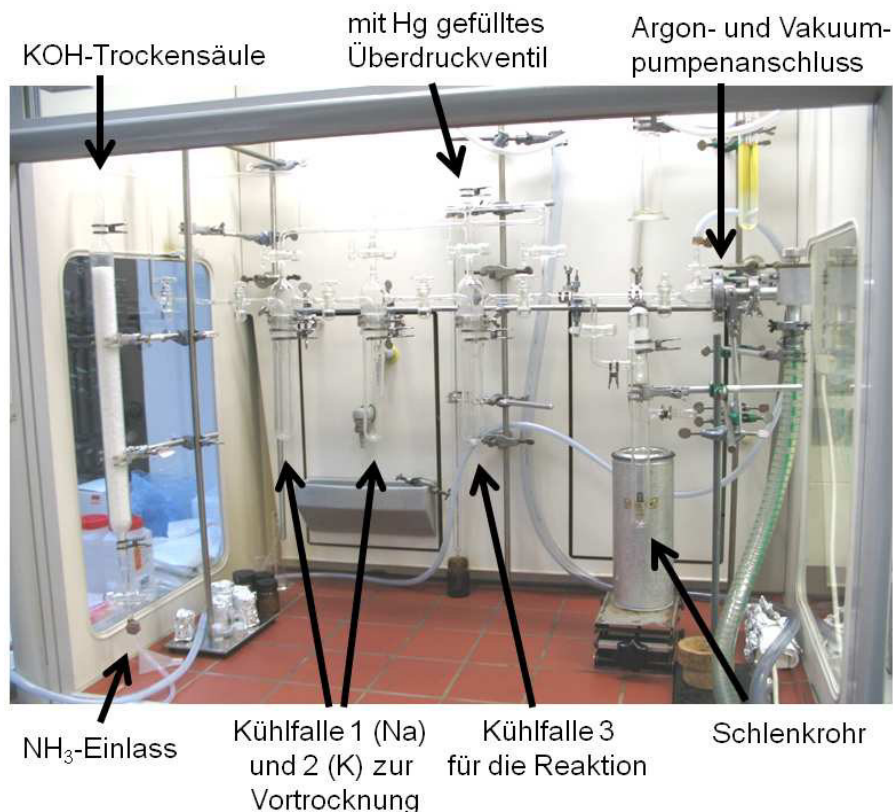


Abbildung 11.2.1: Syntheseapparatur mit Trockenrohr, Kühlfallen zur Trocknung und Reaktionsgefäß.

Funktionalisierung der MWNTs: Synthese **B1 - B6**

- 1) In die beschriebene Apparatur werden 65 mL Ammoniak in die erste, vorher unter Argon-Gegenstrom mit Na bestückte Kühlfalle einkondensiert. Durch vorsichtiges und schrittweises Entfernen der Ethanol / Trockeneis-Kältemischung wird das Ammoniak anschließend langsam in die zweite, mit K bestückte Kühlfalle überkondensiert.
- 2) Danach wird das Ammoniak auf die gleiche Weise in die mit 50 mg MWNTs (Baytubes), verschiedenen Mengen Li bzw. Na (siehe Tabelle 11.2.1) und einem Rührfisch befüllte Kühlfalle 3 überkondensiert.
- 3) Nach vollständiger Einkondensation werden unter Argongegenstrom unterschiedliche Mengen 4-Iodanilin (siehe Tabelle 11.2.1) hinzugegeben und die Reaktionslösung für 1 h gerührt.
- 4) Anschließend wird die Kältemischung entfernt und das Ammoniak über Nacht abgedampft.
- 5) Die Aufarbeitung erfolgt durch vorsichtige Zugabe von MeOH (30 mL) und bidest. Wasser (30 mL) in die Kühlfalle 3. Die MWNTs werden mit einer Glasfritte (Por. 5) abfiltriert und mit Aceton (50 mL), DMF (100 mL), Aceton (50 mL), Wasser (150 mL), Aceton (50 mL) gewaschen und anschließend bei 70 °C für 12 h im Vakuum getrocknet.

Zur Verlängerung der Reaktionszeit werden die Ansätze **B7 - B11** in den Syntheseschritten 2 - 4 etwas abgeändert durchgeführt.

Modifizierte Funktionalisierung der MWNTs: Synthese **B7 - B11**

- 2) Danach wird das Ammoniak auf die gleiche Weise in die mit 50 mg MWNTs (Baytubes), verschiedenen Mengen Li bzw. Na und 4-Iodanilin (Tabelle 11.2.1), sowie einem Rührfisch befüllte Reaktionskühlfalle überkondensiert (jeweilige Dauer der Einkondensation bei diesen Ansätzen siehe Vorlaufzeit Tabelle 11.2.1).
- 3) Nach vollständiger Einkondensation des Ammoniaks wird die Reaktionsmischung mit Hilfe einer Zeitschaltuhr für 12 h über Nacht gerührt.
- 4) Das restliche Ammoniak (etwa 50 mL) wird am nächsten Tag durch schrittweises Entfernen der Kältemischung langsam abgedampft (jeweilige Dauer des Abdampfens siehe Nachlaufzeit Tabelle 11.2.1).

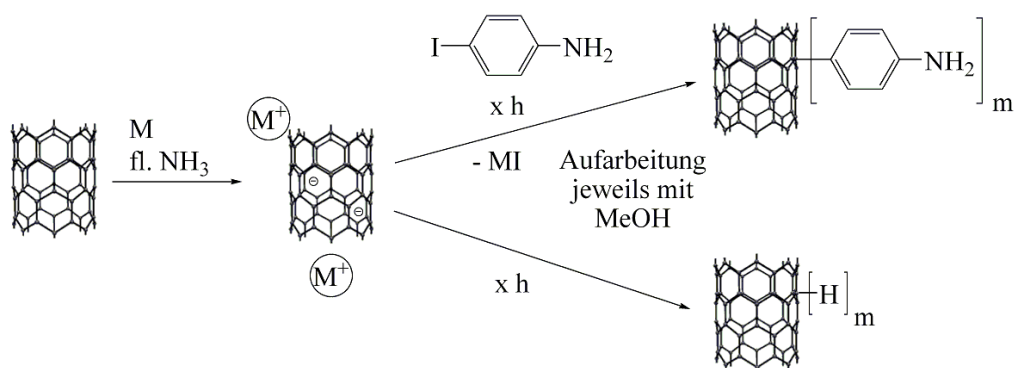


Abbildung 11.2.2: Reaktionsschema für die Umsetzung von MWNTs in fl. NH₃ mit Alkalimetall (M) mit und ohne organische Iodverbindung.

Ansatz	M	$m(M)$ [g]	$n(M)$ [mmol]	$m(RI)$ [g]	$n(RI)$ [mmol]	Vorlaufzeit	Rührzeit	Nachlaufzeit
B1	Li	0,04	5,76	3,59	16,4	-	1 h	n.b.
B2	Li	0,04	5,76	3,59	16,4	-	1 h	n.b.
B3	Na	0,1325	5,76	3,59	16,4	-	1 h	n.b.
B4	Na	0,1325	5,76	3,59	16,4	-	1 h	n.b.
B5	Na	0,1325	5,76	3,59	16,4	-	1 h	n.b.
B6	Na	0,1325	5,76	0	0	-	1 h	n.b.
B7	Na	0,1325	5,76	3,59	16,4	4 h 45 min	12 h	10 h
B8	Li	0,04	5,76	3,59	16,4	2 h 45 min	12 h	11 h
B9	Na	0,265	11,5	3,59	16,4	5 h 20 min	12 h	7 h 40 min
B10	Na	0,265	11,5	7,18	32,7	2 h 30 min	12 h	10 h 45 min
B11	Na	0,265	11,5	0	0	2 h 45 min	12 h	9 h 30 min

Tabelle 11.2.1: Reaktionsparameter der verschiedenen Ansätze mit verwendetem Alkalimetall (M), verwendetem 4-Iodanilin (RI), Rührzeit mit Vor- und Nachlaufzeit (n.b. = nicht bestimmt).

Der Ansatz **B1** dient der Optimierung der Syntheseapparatur. Bei Ansatz **B1** wird die Reaktion (Abbildung 11.2.2) in dem in Abbildung 11.2.1 gezeigten Schlenkrohr durchgeführt, was sich allerdings als problematisch erweist, da das Überkondensieren des Ammoniaks in das Schlenkrohr zu lange dauert. Ab Ansatz **B2** wird daher für alle weiteren Ansätze Kühlfalle 3 als Reaktionsgefäß genutzt. Die Intensitätsverhältnisse der beiden Signale (D-Band und G-Band) in den Raman-Spektren von Ansatz **B1** und **B2** zeigen vergleichbare Werte (siehe Tabelle 11.2.2) und damit eine vergleichbare Anzahl an Defekten. Für Ansatz **B1** ergibt sich ein I_D/I_G -Verhältnis von 0,40 und für Ansatz **B2** eines von 0,39. Die Ansätze **B3**, **B4** und **B5** werden mit Natrium statt Lithium durchgeführt. Für die Verhältnisse I_D/I_G ergeben sich auch dabei vergleichbare Werte von 0,38, 0,36 und 0,41. Damit scheint die Wahl des Alkalimetalls keine Auswirkungen auf die Reaktion zu haben. Die Durchführung der Reaktion ohne 4-Iodanilin bei Ansatz **B6** führt bei der Aufarbeitung mit Methanol zu Wasserstoffatomen anstelle der Anilin-Gruppen auf der Oberfläche. Das I_D/I_G -Verhältnis beträgt dabei 0,43 und liegt im Rahmen des Wertes von Ansatz **B5**. Die Unterschiede beider Versuche zeigen sich in der CHNS-Analyse. Ansatz **B5** enthält mit 1,85 % Stickstoff etwas

mehr als Ansatz **B6** mit 1,33 %. Dies zeigt aber auch, dass sich Ammoniak bzw. in der Alkalimetall / Ammoniak-Lösung entstehende Amide MNH_2 mit in die Nanotubes einlagern bzw. einbauen. Die aus den Spektren erhaltenen I_D/I_G -Verhältnisse liegen alle in vergleichbaren Größenordnungen. Allerdings besitzen die unbehandelten Baytubes ein Verhältnis von I_D/I_G von 0,499 was im Widerspruch zu den geringeren Werten der Ansätze **B1** - **B6** steht. Die abgeänderte Durchführung der Billups Reaktion mit deutlich längeren Reaktionszeiten bei den Ansätzen **B7** bis **B11** führt zu einer deutlichen Erhöhung der I_D/I_G -Verhältnisse. Die Werte liegen im Bereich von 0,57 bis 0,6 und sind damit größer als das Verhältnis bei den unbehandelten Nanotubes. Wiederum zeigt sich kein signifikanter Unterschied in den Intensitätsverhältnissen bei Variation des Alkalimetalls. Die Verwendung von Natrium (Ansatz **B7**) und Lithium (Ansatz **B8**) führt in beiden Fällen zu I_D/I_G -Verhältnissen von etwa 0,57. Die Verwendung der doppelten Stoffmenge Natrium bei Ansatz **B9** führt mit einem Wert von 0,6 zu einem noch höheren I_D/I_G -Verhältnis, was eine höhere Defektanzahl bedeutet. Die zusätzliche Verdopplung der Stoffmenge an 4-Iodanilin bei Ansatz **B10** zeigt mit einem Verhältnis von 0,59 wie zu erwarten keinen weiteren Einfluss auf das I_D/I_G -Verhältnis, da die Anzahl der erzeugten Defekte sich dadurch nicht ändert. Die Verwendung der doppelten Stoffmenge Natrium ohne 4-Iodanilin bei Ansatz **B11** lässt sich nicht mit den bisherigen I_D/I_G -Verhältnissen vergleichen, da die Ramanspektren keine Integration der Intensitäten des D- und G-Bandes zulassen. Dies lässt auf eine starke Zerstörung der Nanotubes schließen. Die TEM-Untersuchungen in Abbildung 11.2.3 bestätigen dies. Deutlich zu erkennen sind die sehr rauhen Außenwände der Nanotubes sowie abgelöste Teile an den im Vergleich zu den Wänden noch reaktiveren Spitzen der Tubes.

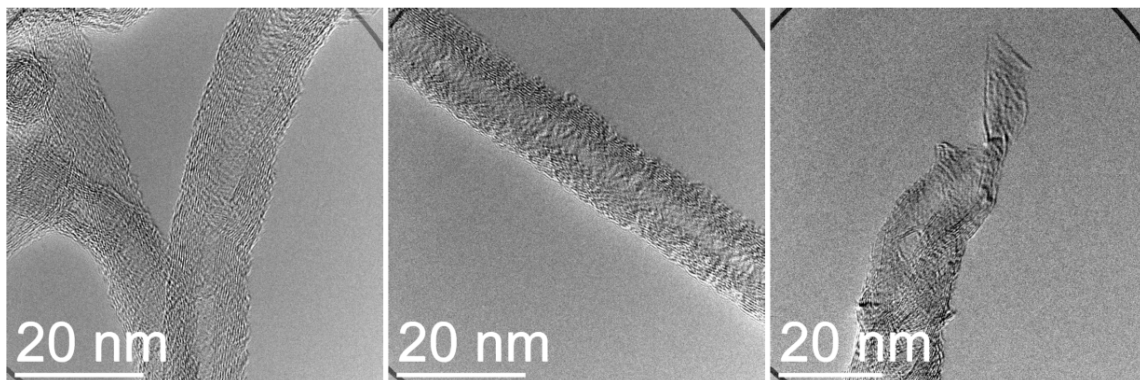


Abbildung 11.2.3: TEM-Abbildungen von Ansatz B11.

Ansatz	M	n(M) [mmol]	n(RI) [mmol]	I _D /I _G	G-Band [cm ⁻¹]	D-Band [cm ⁻¹]	CHNS-Analytik [%]				
							C	H	N	S	Σ
unbeh.	-	-	-	0,499	1606	1289	97,70	0,51	0,04	0,07	98,32
B1	Li	5,76	16,4	0,397	1601	1286					
B2	Li	5,76	16,4	0,385	1597	1287					
B3	Na	5,76	16,4	0,379	1595	1283	88,69	1,04	2,06	0	91,79
B4	Na	5,76	16,4	0,357	1605	1285					
B5	Na	5,76	16,4	0,414	1598	1290	88,37	1,00	1,85	0,06	91,28
B6	Na	5,76	0	0,433	1605	1292	92,66	1,16	1,33	0	95,15
B7	Na	5,76	16,4	0,573	1605	1296	90,62	0,69	1,00	0,31	92,62
B8	Li	5,76	16,4	0,57	1603	1292	91,79	0,81	1,00	0,39	93,99
B9	Na	11,5	16,4	0,601	1603	1284	91,88	0,64	0,73	0,24	93,49
B10	Na	11,5	32,7	0,588	1596	1288	88,02	0,78	1,23	0,23	90,26
B11	Na	11,5	0	-	1592	1292	85,53	2,38	1,56	0,28	89,75

Tabelle 11.2.2: Reaktionsparameter und Analytikergebnisse der verschiedenen Ansätze (unbeh. = Baytubes wie erhalten) mit verwendetem Alkalimetall (M), verwendetem 4-Iodanilin (RI), Intensitätsverhältnis D-Band/G-Band (I_D/I_G), Bandenlage und CHNS-Analytik.

Damit stehen mit den Ansätzen **B7**, **B8**, **B9** und **B10** funktionalisierte MWNTs für die weitergehende Nutzung in Hybrid-Synthesen zur Verfügung. Am besten geeignet scheint dazu Ansatz **B8**, da laut CHNS-Analytik im Vergleich mit den anderen Ansätzen am wenigsten Nebenbestandteile vorhanden sind. Die Summe der erfassten Elemente ergibt 94 % der untersuchten Gesamtmenge, sodass noch 6 % weitere, nicht erfasste Bestandteile vorliegen. Dies sind die Katalysatorreste, der bei der Aufarbeitung eingebaute Sauerstoff in Form von z.B. OH-Gruppen und Rückstände aus der Synthese wie Reste an 4-Iodanilin oder auch LiI. Insgesamt kann somit gezeigt werden, dass die Billups-Reaktion auch erfolgreich mit Baytubes durchgeführt werden kann, wobei der dabei eingebaute Stickstoff im Bereich von 1 - 2 Massenprozent liegt. Damit ist der Funktionalisierungsgrad in etwa vergleichbar mit den NanoLab-Tubes, welche 5,19 Massenprozent Stickstoff enthalten. Dieser Wert bezieht sich allerdings auf die Anbindung von Ethylendiamin, sodass zwei Stickstoffatome pro Aminogruppe eingeführt werden. Ein direkter Vergleich der in dieser Arbeit funktionalisierten MWNTs mit funktionalisierten MWNTs anderer Gruppen anhand der Intensitätsverhältnisse aus den Raman-Spektren ist nicht möglich, da die Spektren maßgeblich von der Laserenergie und -intensität sowie den experimentellen Bedingungen abhängen. Die je nach vorliegenden Bedingungen gemessenen I_D/I_G-Verhältnisse von unbehandelten MWNTs variieren stark und liegen im Bereich von 0,3 bis 2,7, weshalb sich die Spektren allein für relative Vergleiche eignen ^[10].

11.3 Funktionalisierung der CNTs durch Oxidation

Neben der Funktionalisierung der MWNTs nach dem Billups-Protokoll, sollen die MWNTs auch mit Hilfe oxidativer Methoden und anschließender weiterer Syntheseschritte funktionalisiert werden [80, 182, 183, 203]. Bei der Oxidation der MWNTs werden Carbonsäuregruppen (Abbildung 11.3.1) und in geringerem Maße Alkoholfunktionen erzeugt, welche dann in den weiteren Funktionalisierungsschritten modifiziert werden können.

Oxidation der MWNTs: Synthese Ox1

In einem 500 mL Kolben mit Rückflusskühler werden 0,05 g MWNTs (Baytubes) in einer Mischung aus 100 mL konzentrierter Schwefelsäure und 40 mL konzentrierter Salpetersäure dispergiert und im Ultraschallbad 4 h lang bei 70 °C umgesetzt. Das Reaktionsgemisch wird mit einer Glasfritte (Por. 5) abfiltriert und mit bidest. Wasser bis zur Neutralität gewaschen.

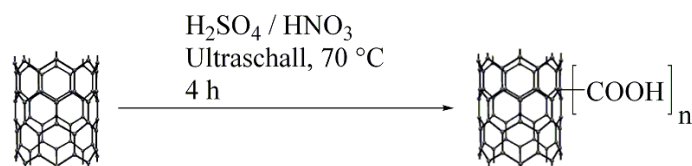


Abbildung 11.3.1: Oxidation der MWNTs von Ansatz Ox1.

Die TEM-Untersuchungen der abfiltrierten Multi-Walled Carbon Nanotubes (Abbildung 11.3.2) zeigen, dass die Tubes aufgrund der langwierigen Filtration in starkem Maße durch die Säure angegriffen und teilweise zerstört sind. Darüber hinaus ist in großem Umfang amorpher Kohlenstoff vorhanden, sodass diese Tubes nicht für weiterführende Reaktionen genutzt werden können. Zur Vermeidung der langen Filtrationszeiten werden die nächsten Ansätze daher ohne die viskose Schwefelsäure durchgeführt.

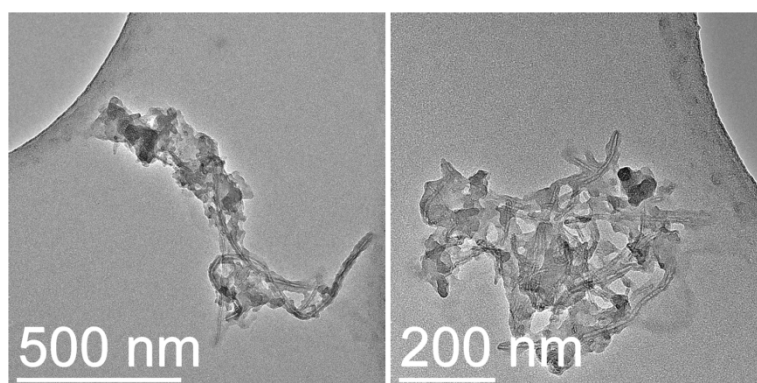


Abbildung 11.3.2: TEM-Abbildungen der oxidierten MWNTs von Ansatz Ox1.

Oxidation der MWNTs: Synthese Ox2 - Ox4

In einem 500 mL Kolben mit Rückflusskühler werden verschiedene Mengen MWNTs (Baytubes, Mengen siehe Tabelle 11.3.1) mit konzentrierter Salpetersäure vorgelegt, 15 min in einem Ultraschallbad dispergiert und unterschiedlich lange (siehe Tabelle 11.3.1) bei 120 °C gerührt. Die MWNTs werden mit einer Glasfritte (Por. 5) abfiltriert und mit bidest. Wasser bis zur Neutralität gewaschen. Ansatz **Ox4** wird noch mit verdünnter Salzsäure zur Protonierung der vorhandenen Carboxylat-Gruppen gewaschen. Die Nanotubes werden für 60 h bei 100 °C im Vakuum getrocknet.

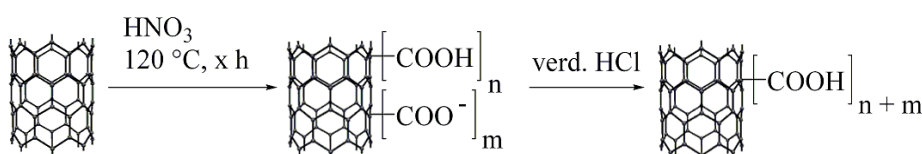


Abbildung 11.3.3: Oxidation der MWNTs der Ansätze Ox2 - Ox4.

Ansatz	m [g]	V [mL]	t [h]	I _D /I _G	G-Band [cm ⁻¹]	D-Band [cm ⁻¹]	CHNS-Analytik [%]				
							C	H	N	S	Σ
Ox2	0,2	150	4	0,563	1595	1289	86,97	0,98	0,73	0,05	88,73
Ox3	0,2	150	18	0,628	1604	1291	82,62	0,77	0,36	0,13	83,88
Ox4	0,24	200	7	0,548	1591	1293	86,79	1,19	0,25	0,29	88,52

Tabelle 11.3.1: Reaktionsparameter und Analytikergebnisse der verschiedenen Ansätze mit eingesetzter Menge MWNTs (m), Volumen Salpetersäure (V), Reaktionsdauer (t), Intensitätsverhältnis D-Band/G-Band (I_D/I_G), Bandenlage und CHNS-Analytik.

Die TEM-Untersuchungen der Ansätze zeigen den Grad der Zerstörung der MWNTs. Die 4 stündige Oxidation der Nanotubes führt noch zu keinen signifikanten Veränderungen der Außenwände (Abbildung 11.3.4). Das Raman-Spektrum zeigt mit einem I_D/I_G-Verhältnis von 0,563 jedoch einen Anstieg der vorhandenen Defekte im Vergleich zu den unbehandelten Nanotubes (I_D/I_G = 0,499) an (Tabelle 11.2.2). Die 18 stündige Oxidation führt zu einer noch höheren Anzahl an Defekten (I_D/I_G = 0,628), jedoch ist in den TEM-Abbildungen (Abbildung 11.3.5) ersichtlich, dass die Außenwände in starkem Maße angegriffen werden. Dies wird auch in der CHNS-Analyse bestätigt, welche einen C-Gehalt von 87 % für Ansatz **Ox2** und 82,6 % für Ansatz **Ox3** zeigt. Dies deutet auf einen höheren Sauerstoffgehalt der MWNTs aus Ansatz **Ox3** hin. Ebenso liegt bei den oxidierten Proben ein leicht erhöhter Stickstoffgehalt im Vergleich zu den unbehandelten MWNTs vor. Dies wird in anderen Arbeiten mit dem Einbau von Nitroso- (-NO) und Nitrogruppen (-NO₂) erklärt^[80]. Ansatz **Ox4** führt ebenfalls zu einer Erhöhung der Anzahl an Defekten (I_D/I_G = 0,548) im Vergleich zu den unbehandelten MWNTs. Das I_D/I_G-Verhältnis ist allerdings etwas niedriger im Vergleich zu Ansatz **Ox2**, was jedoch an der Auswertung der Raman-Spektren liegen kann. Die TEM-Abbildungen

(Abbildung 11.3.6) zeigen, dass die MWNTs deutlich weniger stark geschädigt werden im Vergleich zu Ansatz **Ox3**. Damit sind die MWNTs aus Ansatz **Ox4** am besten geeignet für eine anschließende weitere Funktionalisierung.

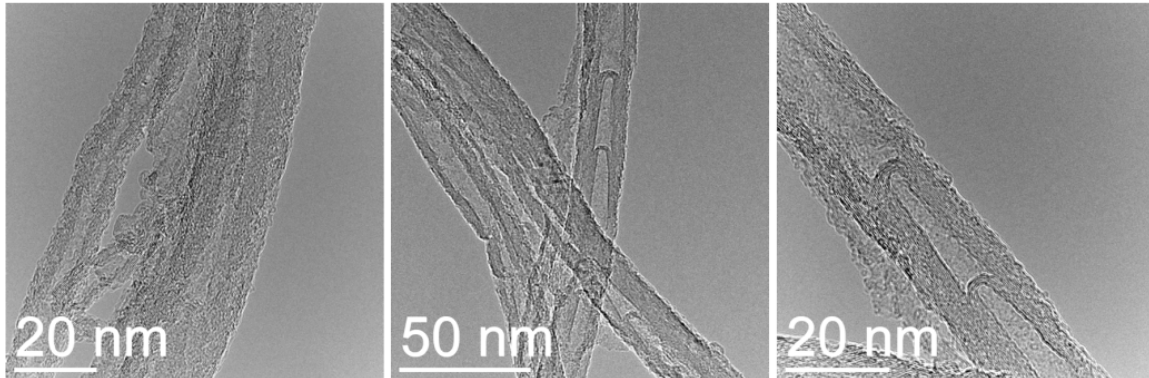


Abbildung 11.3.4: TEM-Abbildungen der MWNTs von Ansatz Ox2.

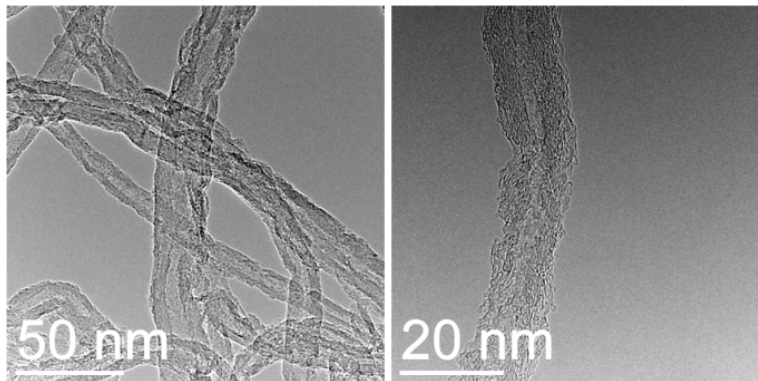


Abbildung 11.3.5: TEM-Abbildungen der MWNTs von Ansatz Ox3.

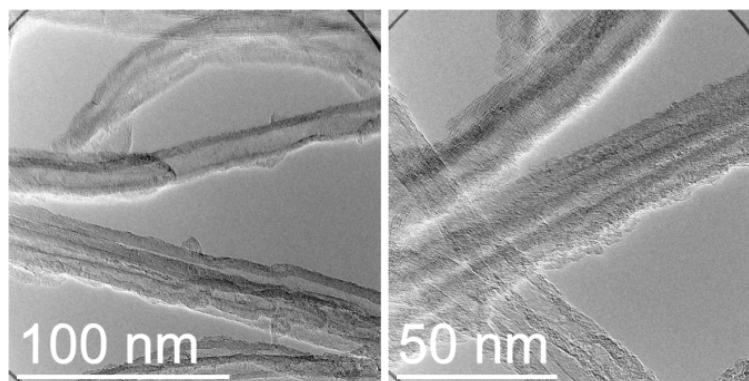


Abbildung 11.3.6: TEM-Abbildungen der MWNTs von Ansatz Ox4.

Zur weiterführenden Funktionalisierung mit Säurechloridfunktionen werden die Nanotubes aus Ansatz **Ox4** gemäß bekannten Reaktionsansätzen ^[181 - 183, 203] mit Thionylchlorid umgesetzt (Abbildung 11.3.7).

Funktionalisierung der MWNTs **Ox4** mit Thionylchlorid: Synthese **Ox4-Cl**

In einem 250 mL Schlenk Kolben mit Rückflusskühler und Trockenrohr werden 0,1 g der MWNTs **Ox4** mit 40 mL Thionylchlorid vorgelegt, 15 min in einem Ultraschallbad dispergiert und unter leichtem Argonstrom bei 75 °C für 24 h unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen wird das Thionylchlorid unter Vakuum abgezogen.

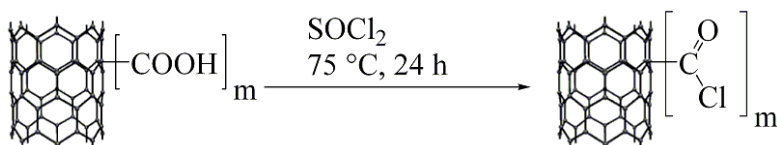


Abbildung 11.3.7: Umsetzung der oxidierten MWNTs mit Thionylchlorid.

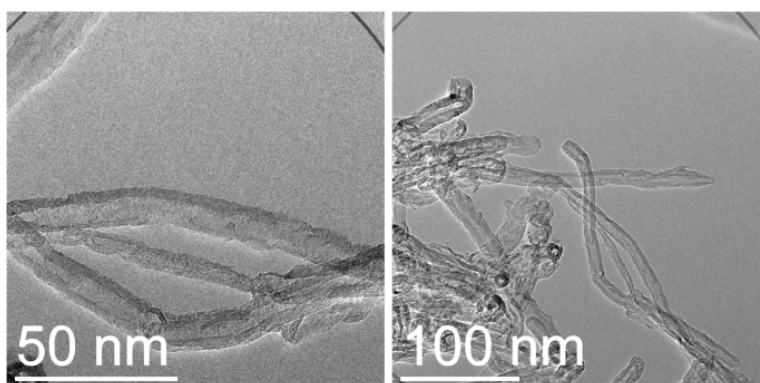


Abbildung 11.3.8: TEM-Abbildung der MWNTs von Ansatz Ox4-Cl.

Die TEM-Abbildungen (Abbildung 11.3.8) der mit Thionylchlorid umgesetzten MWNTs zeigen keinen Unterschied im Vergleich zu dem Ausgangsmaterial **Ox4**, sodass keine weitere Schädigung der Nanotubes vorliegt und diese direkt für Hybrid-Synthesen eingesetzt werden können.

11.4 Funktionalisierung der CNTs mit Tetrachlorsilan

Zur Umsetzung der nach dem Billups-Protokoll funktionalisierten MWNTs mit aminoendfunktionalisiertem Poly(*m*-phenylenisophthalamid) werden die MWNTs von Ansatz **B8** mit Tetrachlorsilan umgesetzt (Abbildung 11.4.1), sodass Si-Cl-Funktionen auf der Oberfläche vorhanden sind, welche in entsprechenden Hybrid-Synthesen mit den Aminofunktionen des Polymers reagieren können.

Synthese **B8-SiCl**

In einem 100 mL Schlenkcolben mit Rückflusskühler und Trockenrohr werden 0,0035 g MWNTs **B8** mit 25 mL Tetrachlorsilan vorgelegt, 15 min in einem Ultraschallbad dispergiert und bei 59 °C unter Rückfluss und leichtem Argon-Strom für 24 h gerührt. Das Tetrachlorsilan wird unter Vakuum abgezogen und die MWNTs ohne weitere Aufarbeitung weiter genutzt. Von der Probe wird ein kleiner Teil auf ein TEM-Netz aufgebracht.

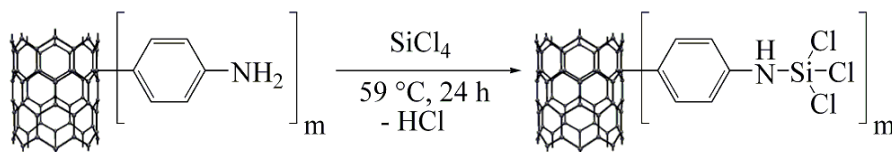


Abbildung 11.4.1: Umsetzung der MWNTs von Ansatz B8 mit SiCl₄.

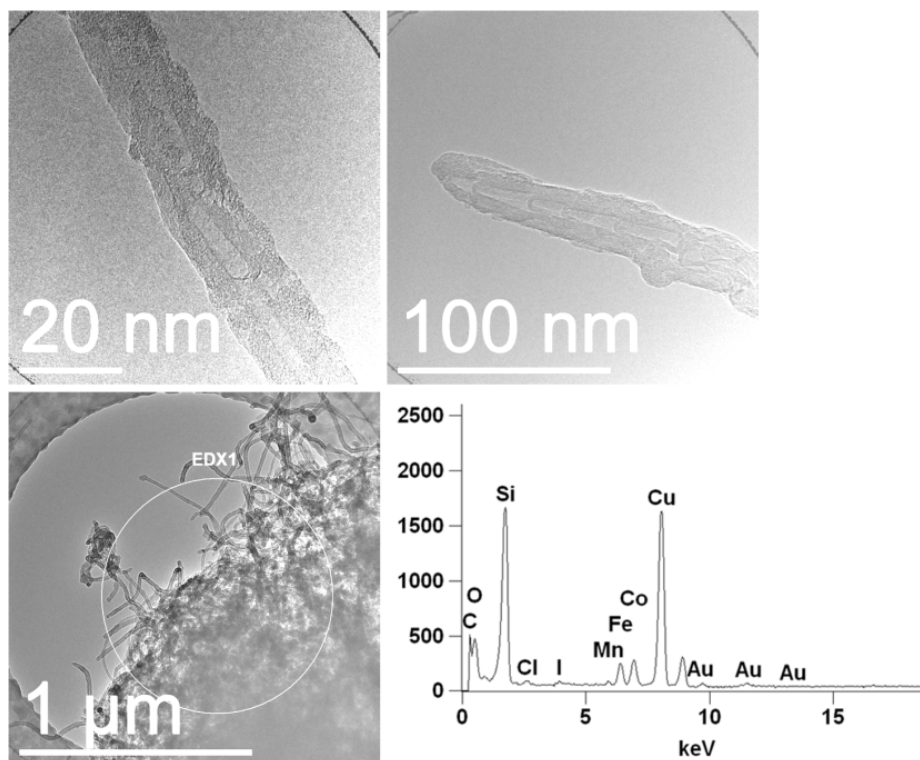


Abbildung 11.4.2: TEM-Abbildungen und EDX-Spektrum von Ansatz B8-SiCl.

Die TEM-Abbildungen der MWNTs von Ansatz **B8-SiCl** in Abbildung 11.4.2 zeigen im Vergleich zu dem Edukt deutliche Anhaftungen auf der Oberfläche. Diese Anhaftungen lassen sich nicht mit einer Monolage an ankondensierten $-\text{SiCl}_3$ -Gruppen erklären, was auf das offene Reaktionssystem und dadurch in Spuren vorhandenes Wasser zurückzuführen ist. Dies führt zu einer teilweisen Hydrolyse der Si-Cl-Bindungen und weiteren Reaktionen der dabei gebildeten Si-OH-Gruppen mit Tetrachlorsilan, was zu einer vorteilhaften Zunahme an reaktiven Si-Cl-Funktionen auf der Oberfläche führt (siehe Literaturstellen ^[196 - 198]). Das EDX-Spektrum in Abbildung 11.4.2 zeigt Sauerstoff, Silicium und Chlor an und die EFTEM-Elementverteilungskarten in Abbildung 11.4.3 (sowie im Anhang Abbildung F.2 - F.4) darüber hinaus, dass Sauerstoff, Silicium und Chlor auf der Oberfläche der MWNTs vorhanden sind. Damit ist die Reaktion der oxidierten MWNTs mit Tetrachlorsilan erfolgreich und führt zur Einführung von reaktiven Si-Cl-Funktionen auf der Oberfläche, womit die MWNTs für entsprechende Hybrid-Ansätze mit aminoendfunktionalisiertem Polymer genutzt werden können.

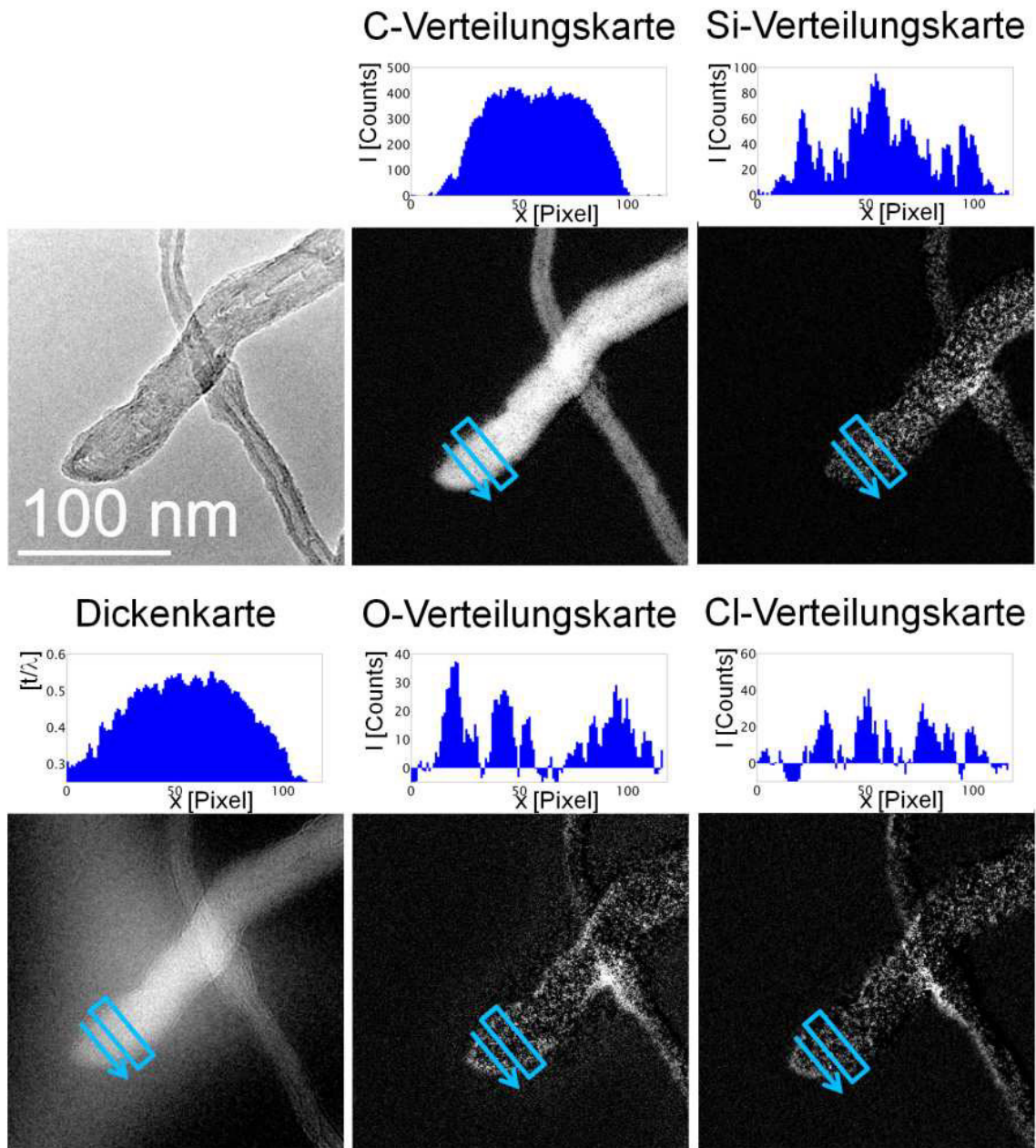


Abbildung 11.4.3: TEM-Abbildung der untersuchten Probenstelle und zugehörige EFTEM-Elementverteilungskarten mit Intensitätsprofilen von Ansatz B8-SiCl.

12 Silica-Poly(*m*-phenylenisophthalamid)-Hybrid-Materialien

Für die Synthese von SiO₂-Poly(*m*-phenylenisophthalamid)-Hybrid-Materialien sind zwei generelle Synthesestrategien möglich, welche ihrerseits wiederum verschiedene Variationsmöglichkeiten beinhalten. Ausgehend von den beiden Monomeren (MPD und IDC) für die Polymerisation von Poly(*m*-phenylenisophthalamid) kann die Polymerisation zum einen in Gegenwart der funktionalisierten Partikel durchgeführt werden, sodass das Kettenwachstum u.a. von den Oberflächengruppen der Partikel aus stattfindet. Dies entspricht dann der *grafting from* Strategie (Abbildung 12.1.1). Dieser gegenüber steht die *grafting onto* Strategie, bei der das fertig synthetisierte Polymer mit den Partikeln kombiniert wird (Kapitel 12.2, Abbildung 12.2.1).

12.1 Hybrid-Materialien nach der *grafting from* Strategie

Im Folgenden soll versucht werden, die in Kap. 5 bereits für Silica-Partikel in Kombination mit anderen Polymeren angesprochenen Arbeiten ^[169 - 178] zur Synthese von Hybrid-Materialien nach der *grafting from* Strategie (Abbildung 12.1.1) auf das System SiO₂-Poly(*m*-phenylenisophthalamid) zu übertragen. Zur Synthese dieser Hybrid-Materialien werden die in Kap. 10.4 beschriebenen Silica-Partikel **18**, **21**, **22** (jeweils mit Aminophenylgruppen funktionalisiert) und **30** (mit Aminopropylgruppen funktionalisiert) eingesetzt. Die verwendeten Stoffmengenverhältnisse der Monomere $n(\text{MPD}) / n(\text{IDC})$ liegen im Bereich von 0,9 bis 1,05. Variiert werden bei den Ansätzen die Zugabereihenfolge der Edukte sowie die jeweiligen Mengen, die Verwendung von Additiven (CaCl₂) und einer Base (*N*-Ethyl-diisopropylamin), die Reaktionstemperatur und das verwendete Lösungsmittel (NMP und DMAc).

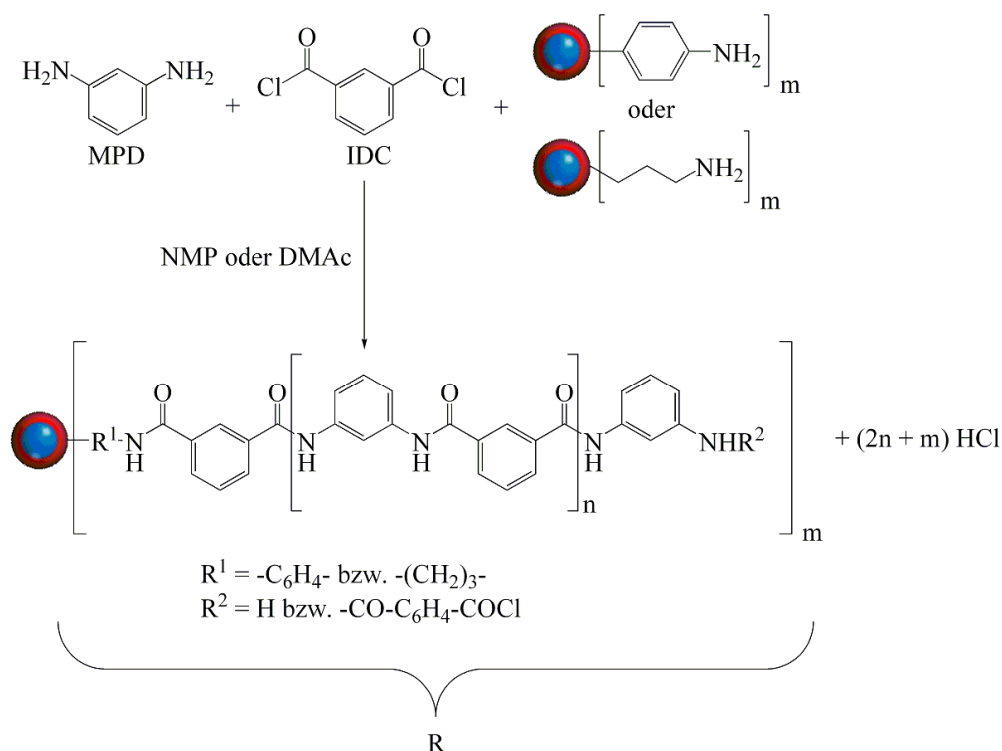


Abbildung 12.1.1: *Grafting from*-Synthesestrategie für SiO₂-Poly(*m*-phenylenisophthalamid)-Hybrid-Materialien und Definition von R.

Allgemeine Synthesebedingungen

Die Durchführung der Ansätze erfolgt jeweils in einem 100 mL Schlenkcolben in den die jeweiligen Komponenten mit jeweils 15 mL des verwendeten Lösungsmittels (in der Regel NMP) vorgelegt werden. Unter Rühren werden die weiteren Komponenten mit 5 mL NMP zugegeben. Nach 24 h wird die Suspension mit einer Glasfritte (Por. 5) abfiltriert und mit 150 mL NMP gewaschen. Die abfiltrierten Produkte in der Glasfritte werden mit ein wenig NMP 15 min lang im Ultraschallbad redispergiert, abfiltriert und mit 50 mL NMP und Aceton gewaschen. Das Produkt wird bei 75 °C für 24 h an Luft getrocknet.

Die Ansätze **H1**, **H2** und **H3** (Abbildung 12.1.2) werden mit 0,010 g funktionalisierten Silica-Partikeln **18** und einem Stoffmengenverhältnis von $n(\text{MPD}) / n(\text{IDC}) = 0,999$ durchgeführt, was ohne die Gegenwart der Partikel zu einem Molekulargewicht von etwa 33200 g/mol führt. Bei Ansatz **H1** wird entsprechend der Twaron-Synthese noch 2,47 g CaCl₂ hinzugegeben, um Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den einzelnen Polymerketten zu verhindern. Die gewählte Reaktionstemperatur von 25 °C orientiert sich an den Arbeiten von Ahmad ^[148].

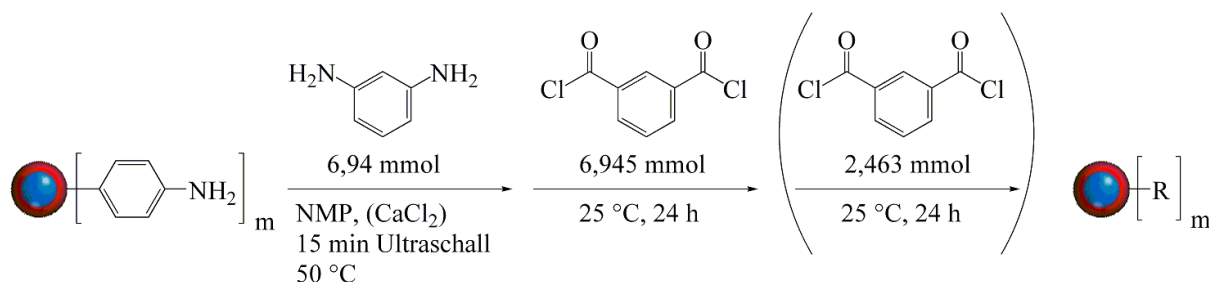


Abbildung 12.1.2: Reaktionsschema für die Ansätze H1 - H3 (R siehe Abbildung 12.1.1).

Die TEM-Abbildungen von Ansatz **H1** (Anhang Abbildung G.2) zeigen an einigen Silica-Partikeln anhaftendes Polymer (Abbildungen unten), allerdings weist der Großteil der untersuchten Silica-Partikel dieses nicht auf (Abbildung oben links und mitte). Vergleichbare Ergebnisse liefert auch die Untersuchung von Ansatz **H2** (Anhang Abbildung G.4), sodass die Synthese ohne zugesetztes CaCl_2 zu keiner erkennbaren Veränderung führt. Die Ergebnisse der Polymeranalytik (Kapitel 9.2) zeigen, dass CaCl_2 für die Polymerisation von Poly(m -phenylenisophthalamid) in Hinblick auf das Molekulargewicht und die Polydispersität nicht notwendig ist. Da das CaCl_2 allerdings zusammen mit der bei der Polymerisation freigesetzten HCl zu unerwünschten ionischen Doppelschichten um die Nanopartikel führen kann, wird es bei allen weiteren Ansätzen nicht mehr eingesetzt.

Als Ergänzung im Vergleich zu Ansatz **H2** wird bei Ansatz **H3** 24 h nach der Polymerisation zur Endfunktionalisierung entsprechend den Arbeiten von Ahmad ^[149 - 152] nochmals Isophthalsäuredichlorid zugegeben, damit eventuell entstandene Polymerketten mit Aminoendgruppen mit Säurechloridgruppen funktionalisiert werden und damit wieder für die Kupplungsreaktion mit den Partikeln zur Verfügung stehen. Allerdings reagieren durch diese erneute Zugabe auch die auf der Oberfläche noch vorhandenen freien Aminogruppen mit dem Säurechlorid, sodass dies wiederum eine Kupplung verhindern kann. Die TEM-Abbildungen von Ansatz **H3** (Abbildung 12.1.3) zeigen daher keinen signifikanten Unterschied zu den vorangegangenen Ansätzen. Einige Silica-Partikel zeigen anhaftendes Polymer (Abbildung 12.1.3 oben und unten links), welches sich auch verbrückend zwischen einzelnen Partikeln befindet. Der Großteil der untersuchten Silica-Partikel zeigt jedoch keine anhaftenden Polymerketten auf (Abbildung 12.1.3 unten mitte und rechts).

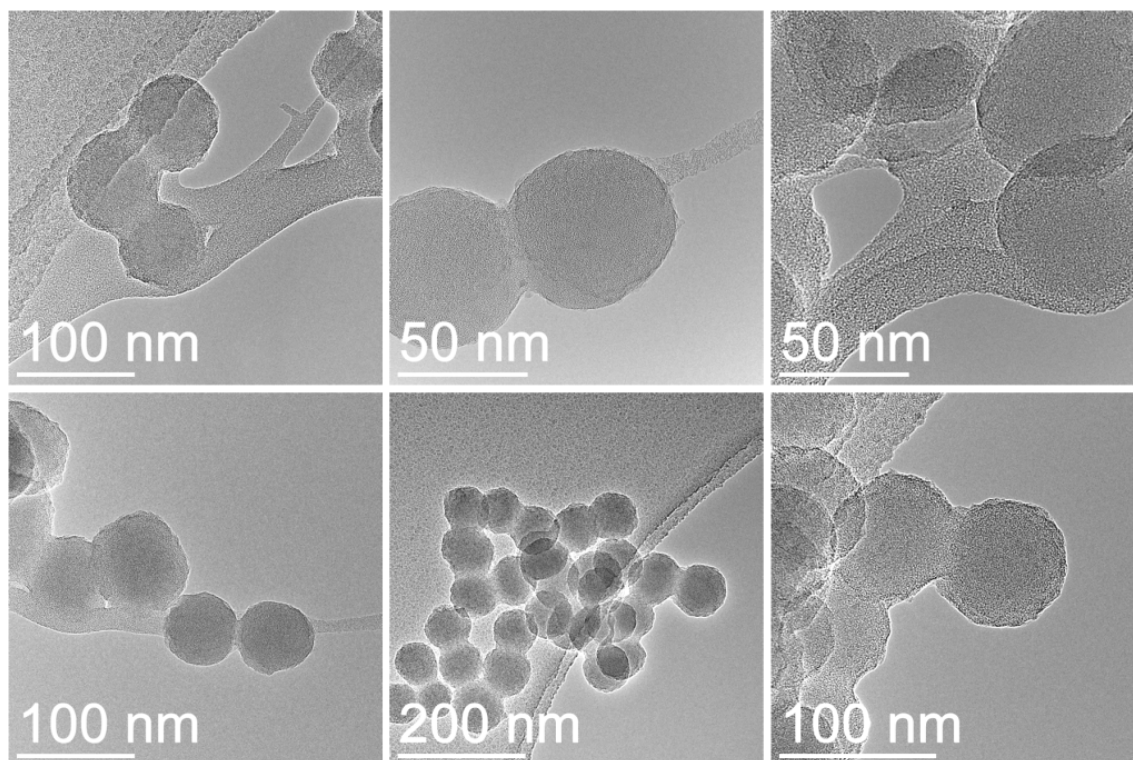


Abbildung 12.1.3: TEM-Abbildungen von Ansatz H3 nach der Aufarbeitung.

Bei den bisherigen Ansätzen werden die funktionalisierten Silica-Partikel **18** eingesetzt. Für die weiteren Ansätze mit aminophenylfunktionalisierten Silica-Partikeln werden die Partikel **21** verwendet, da hierbei eine etwas höhere Oberflächenkonzentration an funktionalen Gruppen vorliegt. Die Reaktionsmischungen werden nach Beginn der Polymerisation innerhalb kurzer Zeit viskos. Zur Überprüfung, ob in der Lösung entstehende Oligomere bzw. Polymerketten die Partikel zu sehr abschirmen und sich so gegenseitig an der Anbindung an die Partikel hindern, wird bei den folgenden Ansätzen nur 1/10 der bisher eingesetzten Menge an Monomeren hinzugegeben und auch das Stoffmengenverhältnis $n(\text{MPD}) / n(\text{IDC})$ wird von 0,999 auf 0,99 reduziert, sodass deutlich geringere Molekulargewichte (im Bereich von 12700 g/mol bei Abwesenheit der Partikel) entstehen. Da das Lösungsmittel NMP nicht basisch genug ist, um die bei der Polymerisation freiwerdende HCl zu neutralisieren, kann vermutet werden, dass die Aminogruppen auf der Partikeloberfläche protoniert werden und sich womöglich eine ionische Doppelschicht um die Partikel ausbildet, welche eine Polymeranbindung verhindern könnte. Deshalb wird bei den folgenden Ansätzen ebenfalls die Zugabe der nicht nukleophilen Base *N*-Ethyl-diisopropylamin (Hünig-Base) getestet (Abbildung 12.1.4 und Tabelle 12.1.1). Die Zugabe der Hünig-Base führt jeweils zu einer gelblichen Verfärbung der Lösung, welche nach Beginn der Polymerisation jedoch wieder nahezu verschwindet.

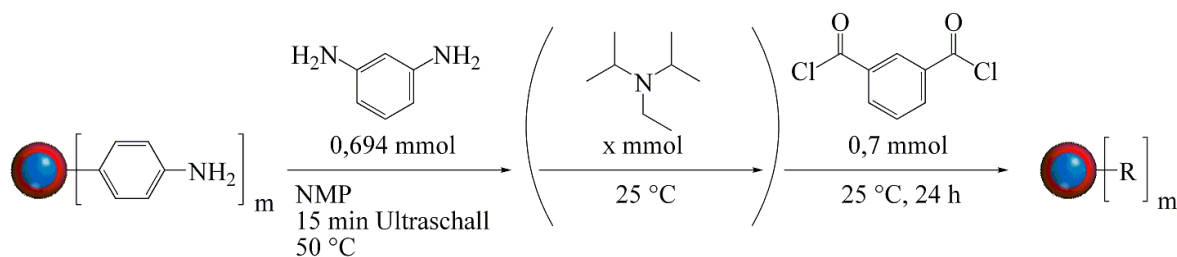


Abbildung 12.1.4: Reaktionsschema der Ansätze H4 - H6 (R siehe Abbildung 12.1.1).

Ansatz	$n(\text{Hünig-Base})$ [mmol]	$V(\text{Hünig-Base})$ [ml]
H4	-	-
H5	1,5	0,25
H6	6	1

Tabelle 12.1.1: Syntheseparameter der Ansätze H4 - H6.

Die TEM-Untersuchungen der aufgearbeiteten Probe von Ansatz **H4** (Anhang Abbildung G.7) zeigen Silica-Partikel ohne angebundenes Polymer. Die Zugabe eines geringen Überschusses *N*-Ethyl-diisopropylamin (1,5 mmol) im Vergleich zur freiwerdenden HCl (1,4 mmol) bei Ansatz **H5** führt zu keiner Veränderung hinsichtlich der Anbindung des Polymers an die Partikel. Die TEM-Abbildungen (Anhang Abbildung G.8) zeigen nur an sehr wenigen Partikeln eine leicht andersartige Oberfläche im Vergleich zu den funktionalisierten Ausgangspartikeln. Langkettiges anhaftendes Polymer ist nicht vorhanden. Auch die Verwendung eines noch größeren Überschusses *N*-Ethyl-diisopropylamin bei Ansatz **H6** führt zu keiner signifikanten Änderung im Hinblick auf die Polymeranbindung an die Partikel. Die TEM-Probe aus der Reaktionslösung (Abbildung 12.1.5) zeigt, dass die Partikel auf dem Netz gleichmäßig von Polymer umhüllt sind. Nach der Aufarbeitung (Abbildung 12.1.6) sind aber wiederum nur ganz vereinzelte Probenstellen zu finden, an denen längere Polymerketten an den Partikeln anhaften.

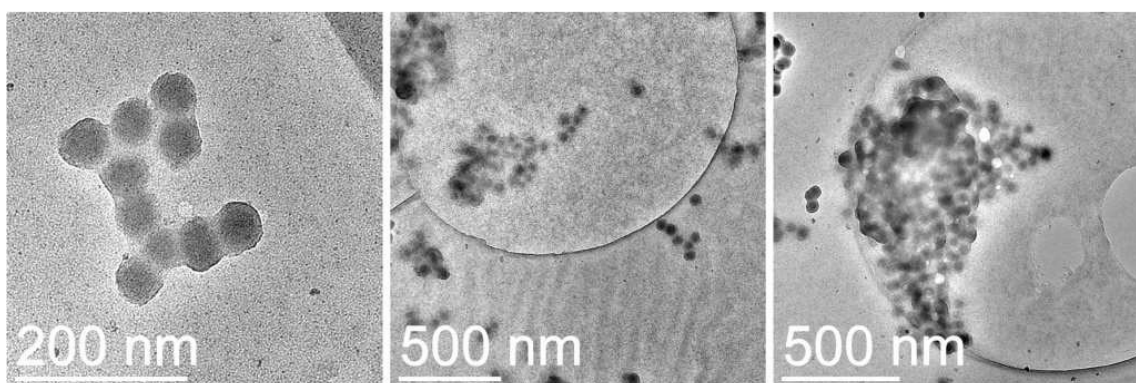


Abbildung 12.1.5: TEM-Abbildungen der Probe von Ansatz H6 aus der Reaktionslösung.

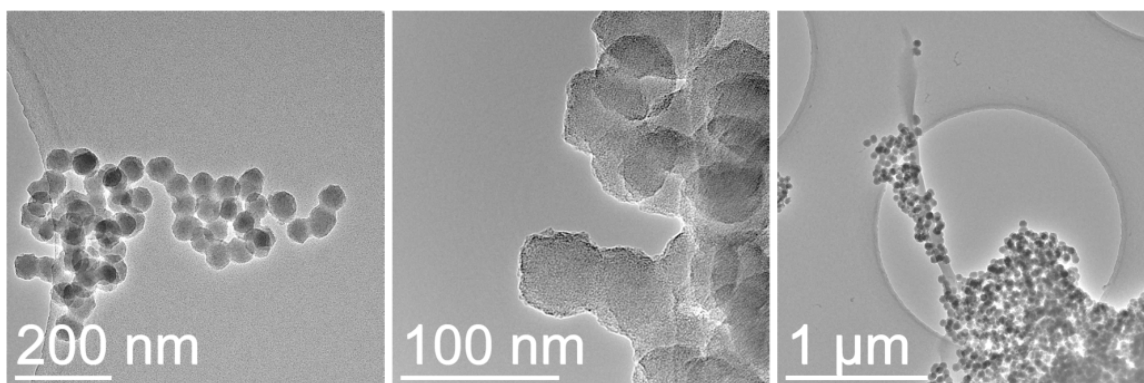


Abbildung 12.1.6: TEM-Abbildungen von Ansatz H6 nach der Aufarbeitung.

In den folgenden Ansätzen wird wieder die ursprüngliche Menge an Monomeren eingesetzt, was mit der Zugabe einer entsprechend größeren Menge Base einhergeht. Im Unterschied zu den bisherigen Ansätzen wird bei allen folgenden Ansätzen das IDC zuerst mit den Partikeln vorgelegt, bevor das MPD hinzugegeben wird. Auf diese Weise kann das Säuredichlorid zu Beginn der jeweiligen Reaktionssequenz nur mit der Partikeloberfläche reagieren. Dadurch liegt zum einen eine reaktivere Oberfläche vor und zum anderen ist dadurch ein „Spacer“ verankert, sodass die Oberflächengruppe etwas weiter von der Partikeloberfläche entfernt ist. Das Stoffmengenverhältnis beträgt bei den nächsten beiden Ansätzen 0,99, variiert wird die Zugabereihenfolge aufgrund der beschriebenen gelblichen Färbung der Lösung. Bei Ansatz **H7** werden die Partikel vorgelegt und dann nacheinander IDC, Hünig-Base und MPD zugegeben (Abbildung 12.1.7).

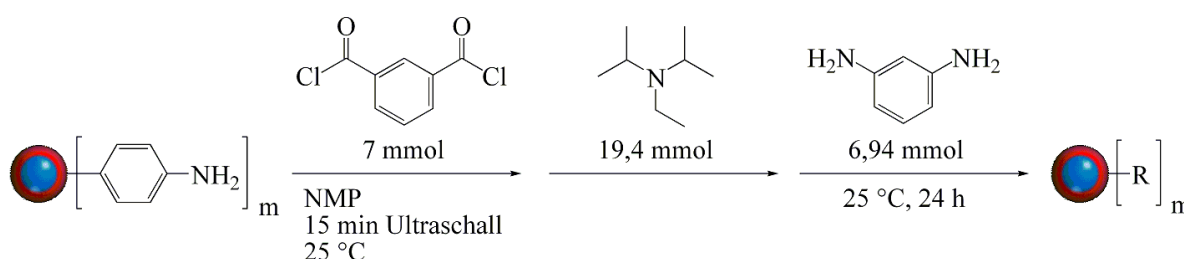


Abbildung 12.1.7: Reaktionsschema von Ansatz H7 (R siehe Abbildung 12.1.1).

Die Zugabe der Hünig-Base führt zu einer gelben Verfärbung der Lösung, welche 24 h nach Beginn der Polymerisation nur noch leicht gelblich verfärbt ist. Ansatz **H8** wird dahingehend variiert, dass statt der Silica-Partikel das IDC vorgelegt wird und dann nacheinander *N*-Ethyl-diisopropylamin, die Silica-Partikel und das MPD zugegeben werden (Abbildung 12.1.8). Bei Zugabe des *N*-Ethyl-diisopropylamins tritt eine gelbliche Färbung der Lösung ein, die nach MPD-Zugabe recht schnell nahezu vollständig wieder verschwindet.

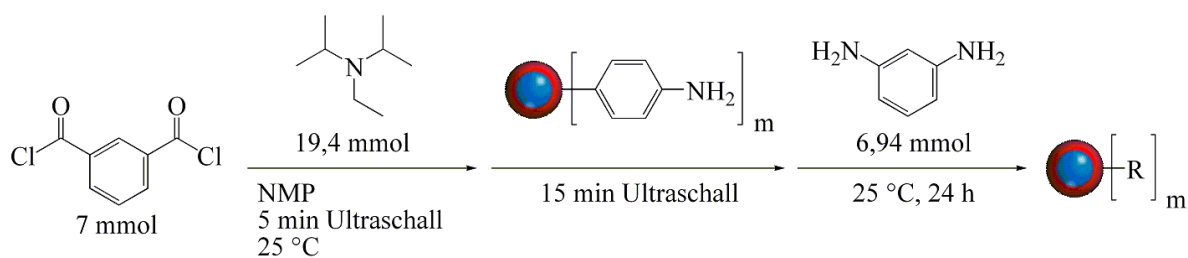


Abbildung 12.1.8: Reaktionsschema von Ansatz H8 (R siehe Abbildung 12.1.1).

Die beiden variierten Zugabesequenzen zeigen, dass die gelbe Verfärbung der Lösung nicht in der Anwesenheit der Partikel begründet ist, sondern bei Zugabe der Hünig-Base und gleichzeitigem Vorhandensein von IDC auftritt. Das Verschwinden der Färbung mit beginnender Polymerisation einhergehend mit den Ergebnissen der Polymeranalytik in Kapitel 9.2 sprechen für ein reversibles Ereignis. Die TEM-Abbildungen von Ansatz **H7** (Anhang Abbildung G.10) und **H8** (Anhang Abbildung G.12) zeigen, dass an einigen Partikeln anhaftendes Polymer vorhanden ist (Abbildung G.10 mitte und rechts, sowie Abbildung G.12 links). Der Großteil der Partikel zeigt jedoch wie die vorangegangenen Ansätze keine klar erkennbare Polymeranbindung.

Die Zugabe von IDC bzw. von säurechloridterminiertem Polymer bei Temperaturen oberhalb von 0 °C ist nicht sinnvoll, denn das Säurechlorid kann entgegen den bisherigen Vermutungen bereits bei moderaten Temperaturen mit dem Lösungsmittel reagieren^[204]. Daher müssen bei allen weiteren Ansätzen die Temperaturen bei Zugabe der Säurechloridkomponente im Bereich von 0 °C oder darunter liegen. Dies wird in dem folgenden Reaktionsansatz realisiert, indem mit einem Kältebad eine Temperatur von -10 °C sichergestellt wird. Dazu werden zuerst die funktionalisierten Partikel in dem Lösungsmittel vorgelegt und bei Raumtemperatur dispergiert. Anschließend wird die Reaktionsmischung gekühlt bevor schließlich IDC zugegeben wird. Zudem wird aus praktischen Gründen die Menge der zugegebenen Silica-Partikel halbiert, um die langwierige Aufarbeitung aufgrund des schnellen Verstopfens der Glasfritte durch die Partikel etwas zu verkürzen. Für das Verhältnis der vorhandenen Oberflächenfunktionen zu der eingesetzten Polymermenge zeigen spätere Rechnungen (Kapitel 12.2), dass diese Veränderung keine gravierenden Konsequenzen hat, da auf eine Oberflächengruppe etwa 100 Kettenendgruppen fallen. Außerdem verringert sich so die Wahrscheinlichkeit der Gelierung durch Intrapartikel-Verknüpfungen. Bei Ansatz **H9** wird ein Stoffmengenverhältnis von 0,93 eingesetzt und die Reaktionslösung nach Zugabe aller Komponenten 2 h bei -10 °C und anschließend weitere 24 h bei Raumtemperatur gerührt (Abbildung 12.1.9).

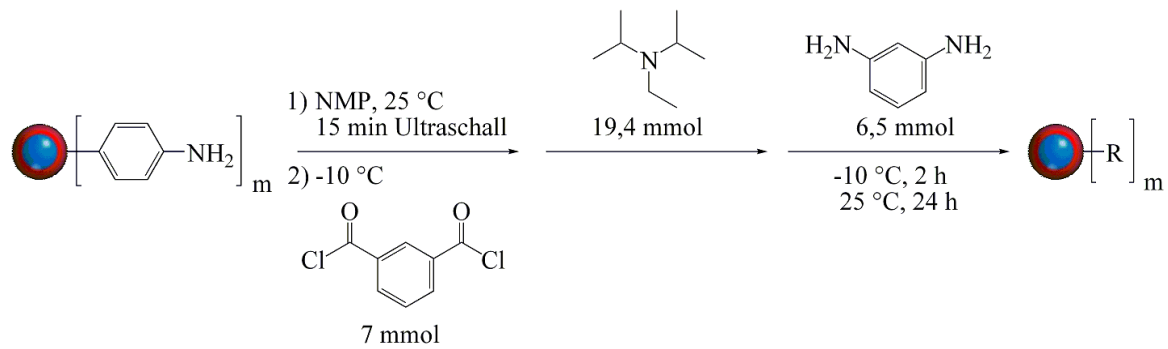


Abbildung 12.1.9: Reaktionsschema für Ansatz H9 (R siehe Abbildung 12.1.1).

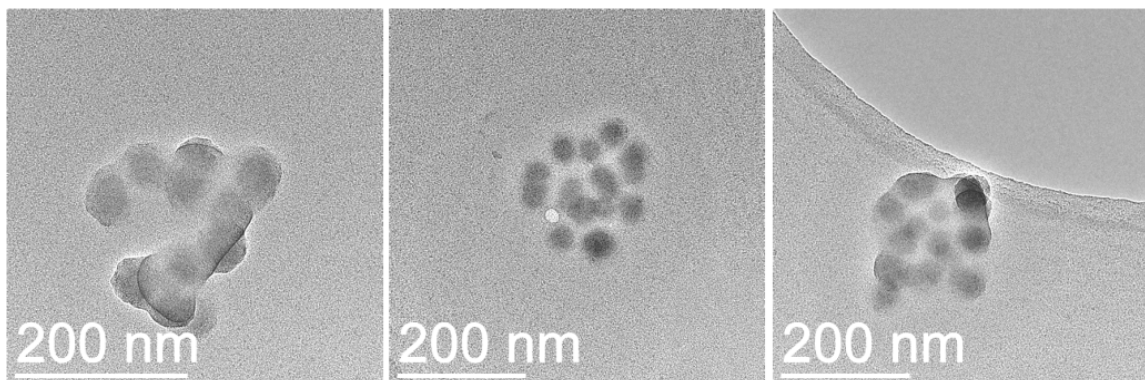


Abbildung 12.1.10: TEM-Abbildungen der Probe aus der Reaktionslösung von Ansatz H9.

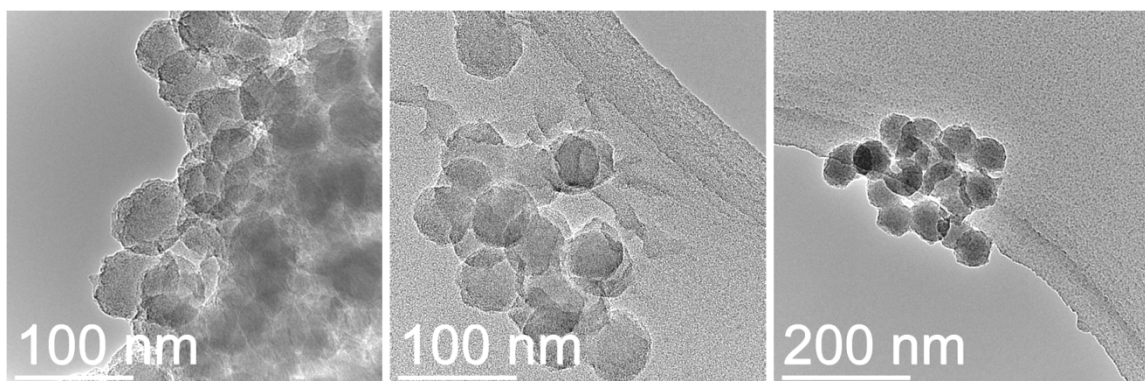


Abbildung 12.1.11: TEM-Abbildungen von Ansatz H9 nach der Aufarbeitung.

Die TEM-Abbildungen der Probe direkt aus der Reaktionslösung (Abbildung 12.1.10) zeigen gleichmäßig in das Polymer eingebettete Silica-Partikel. Nach der Aufarbeitung (Abbildung 12.1.11) sind jedoch nur wenige Stellen mit anhaftendem Polymer zu erkennen (Bild links und mitte). Der größte Teil der Silica-Partikel zeigt keine signifikanten Polymeranhaftungen (Bild rechts). Die gewählte Synthesestrategie mit der Zugabereihenfolge funktionalisierte Silica-Partikel, Säuredichlorid und anschließend Diamin besitzt folgenden Nachteil. Je nach gewähltem Stoffmengenverhältnis MPD zu IDC liegt ein teilweise sehr großer Überschuss des Säuredichlorids vor. Gemäß der Zugabereihenfolge reagiert das IDC zuerst mit der Partikeloberfläche, sodass diese mit Säurechloridfunktionen versehen ist. Wird dann die Diamin-Komponente hinzugegeben beginnt die schnell verlaufende Polymerisation

in dem Reaktionsgemisch. Eine Reaktion mit der Partikeloberfläche ist dabei allerdings zum Teil durch die großen Partikel selbst gehindert, da der Stofftransport nur von einer Richtung aus zur Oberfläche erfolgen kann. Damit dürfte die Reaktion des MPD bevorzugt mit dem Dichlorid in der Lösung erfolgen. Dadurch liegen aber ab einem bestimmten Zeitpunkt innerhalb der Reaktionsmischung säurechloridfunktionalisierte Silica-Partikel und säurechloridterminierte Polymerketten vor, sodass keine weitere Reaktion zwischen beiden Komponenten mehr ablaufen kann. Aus diesem Grund wird in der folgenden Reihe bei den Ansätzen **H10** - **H21** das Stoffmengenverhältnis Diamin zu Dichlorid von 0,9 bis zu 1,05 variiert (Abbildung 12.1.12).

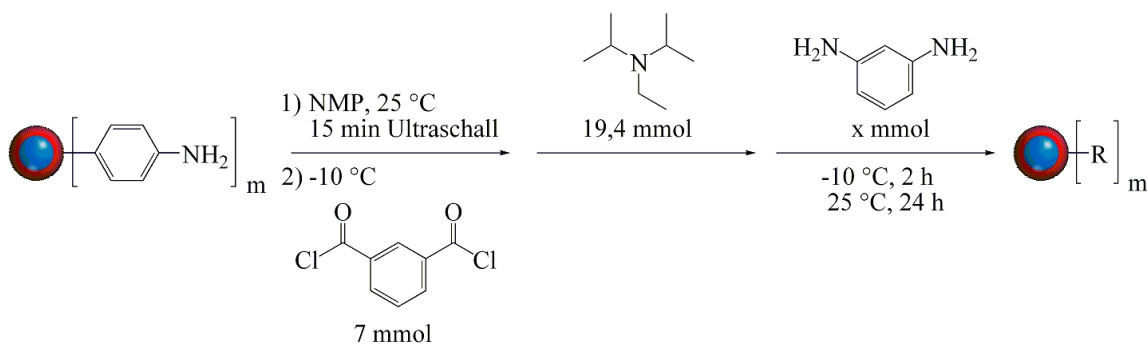


Abbildung 12.1.12: Reaktionsschema für die Ansätze H10 - H21 (R siehe Abbildung 12.1.1).

Die TEM-Abbildungen der verschiedenen Ansätze (siehe Anhang Abbildung G.15 bis G.29) zeigen keine Änderungen der verschiedenen Proben untereinander. Nach allen Versuchen ist um die Partikel herum ein Ansatz von einer sehr dünnen angebondenen Hülle zu erahnen und an einigen Stellen ist anhaftendes Polymer zu erkennen. Jedoch weisen die Partikel keine deutlichen Veränderungen im Vergleich mit dem Edukt auf, d.h. lange anhaftende Polymerketten sind nicht oder nur sehr vereinzelt zu finden. EFTEM-Untersuchungen hinsichtlich einer eventuell angewachsenen kohlenstoffhaltigen Hülle der Partikel lassen keine klaren Aussagen zu, da die funktionalisierten Partikel bereits eine C-haltige Hülle besitzen. Aufgrund der Größenverteilung der Partikel und damit auch der Dicke der jeweiligen C-haltigen Hülle kann daher keine Aussage über eine Anbindung von Polymer getroffen werden. Einige der untersuchten Probenstellen von Ansatz **H19** zeigen Polymerstränge, welche an Silica-Partikel anhaften. EFTEM-Untersuchungen zeigen, dass es sich um Polymer handelt (Anhang Abbildung G.26 bis G.28), jedoch sind diese Stellen nur vereinzelt zu finden und daher eher auf Polymerreste nach der Aufarbeitung zurückzuführen, als auf eine gleichmäßige kovalente Anbindung. Die Variation des jeweils eingesetzten Stoffmengenverhältnisses $n(\text{MPD})$ zu $n(\text{IDC})$ hat damit keinen Einfluss auf die Anbindung des Polymers an die Partikel. Daher handelt es sich bei den Problemen bezüglich der

kovalenten Polymeranbindung um ein systematisches Problem, welches mit der Synthesestrategie oder den eingesetzten Partikeln zusammenhängt.

Zur Sicherstellung, dass das Problem nicht auf die aminophenylfunktionalisierten Silica-Partikel zurückzuführen ist, wird die folgende Versuchsreihe der Ansätze **H22** - **H27** mit aminopropylfunktionalisierten Silica-Partikeln bei einem konstanten Stoffmengenverhältnis $n(\text{MPD})$ zu $n(\text{IDC})$ von 0,95 durchgeführt. Variiert wird in den Ansätzen das verwendete Lösungsmittel (NMP bzw. DMAc), sowie die Zugabemenge an *N*-Ethyl-diisopropylamin (Abbildung 12.1.13 und Tabelle 12.1.2). Die jeweilige Zugabe des *N*-Ethyl-diisopropylamin nach der IDC-Zugabe führt jeweils zu der bereits beschriebenen gelblichen Verfärbung, welche im Laufe der Polymerisation wieder fast gänzlich verschwindet.

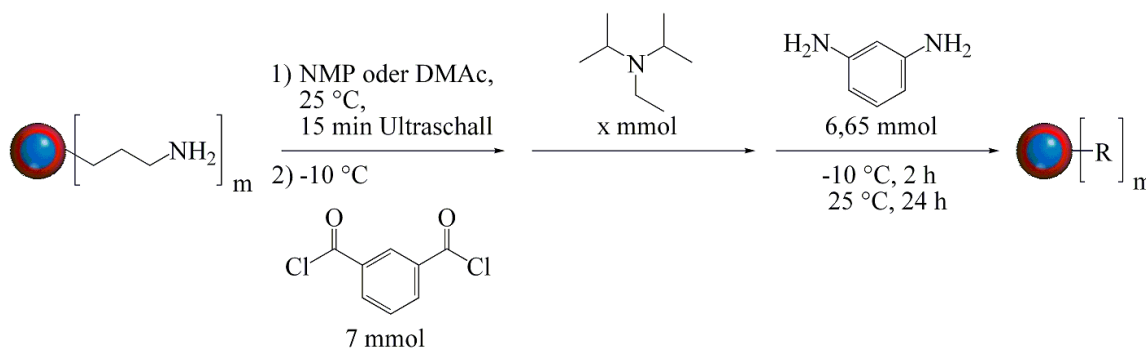


Abbildung 12.1.13: Reaktionsschema für die Ansätze **H22** - **H27** (R siehe Abbildung 12.1.1).

Ansatz	LM	$n(\text{Hünig-Base})$ [mmol]
H22	NMP	19,4
H23	NMP	-
H24	DMAc	19,4
H25	DMAc	-
H26	DMAc	14
H27	NMP	14

Tabelle 12.1.2: Syntheseparameter der Ansätze **H22** - **H27**.

Die TEM-Untersuchungen der 6 Ansätze (Anhang Abbildung G.31, G.33, G.35, G.37, G.39 G.41) zeigen, dass auch bei Verwendung von aminopropylfunktionalisierten Silica-Partikeln keine gleichmäßige Anbindung des Polymers an die Partikel stattfindet. Dabei zeigt sich auch kein Unterschied hinsichtlich der Variation des Lösungsmittels und des Zusatzes unterschiedlicher Mengen *N*-Ethyl-diisopropylamin. Auch die Verwendung der Silica-Partikel **32** bei Versuch **H27** ändert daran nichts. Zur Überprüfung, ob überhaupt eine generelle Anbindung des IDC an die Partikel stattfindet, werden die Silica-Partikel **22** in den Ansätzen **H28** und **H29** mit IDC umgesetzt (Abbildung 12.1.14). Dabei wird die Reaktionsdauer und damit einhergehend die Reaktionstemperatur variiert, da bei höheren Temperaturen eine gelbe

Verfärbung der Lösung stattfindet. Ansatz **H28** wird nach Zugabe des IDC eine Stunde bei $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ und weitere 23 h bei Raumtemperatur gerührt, wogegen Ansatz **H29** nur eine Stunde bei $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt wird.

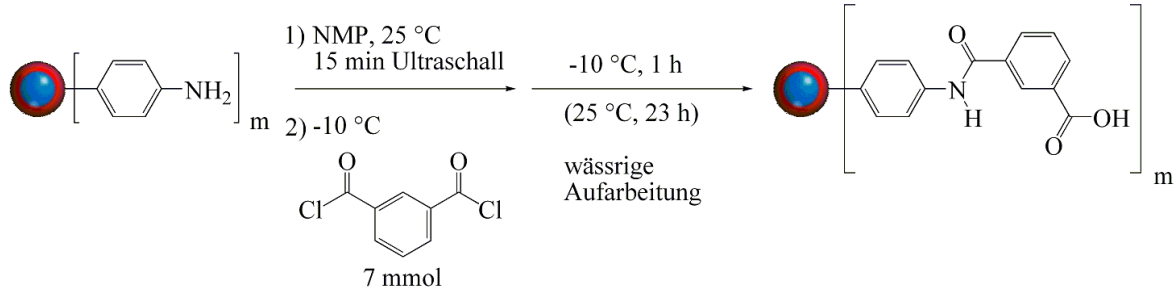


Abbildung 12.1.14: Reaktionsschema für die Ansätze H28 und H29.

Die CHNS-Analyse der getrockneten Partikel von Ansatz **H28** zeigt mit 17,6 % Kohlenstoff einen leicht höheren Gehalt im Vergleich zu den Ausgangspartikeln (17,1 % C) an. Ansatz **H29** mit 21,1 % Kohlenstoff sogar nochmals deutlich mehr. Dies kann darin begründet liegen, dass Ansatz **H28** nicht im Vakuum getrocknet wurde und daher noch Lösemittel bzw. Wasserreste vorhanden sind, sodass der Kohlenstoffgehalt aufgrund von vorhandenem Sauerstoff im Verhältnis niedriger ausfällt. Die IR-Spektren beider Ansätze zeigen im Vergleich zu den Ausgangspartikeln neue Banden im Bereich von 1700 cm^{-1} , 1680 cm^{-1} und 1640 cm^{-1} . Diese lassen sich der $\nu(\text{C}=\text{O})$ der Carbonsäure, der Amid I ($\nu(\text{C}=\text{O})$) und der Amid II ($\delta(\text{N-H})$) Schwingung zuordnen und zeigen eine erfolgreiche Anbindung an. Zudem ist die $\nu(\text{C}=\text{C})$ erwartungsgemäß intensitätsstärker. Mit diesen beiden Ansätzen kann gezeigt werden, dass das IDC an die aminophenylfunktionalisierten Partikel anbindet.

Daher wird Ansatz **H30** mit diesen Partikeln bei gleichbleibenden Temperaturbedingungen durchgeführt. Dabei wird zuerst das IDC zu den in NMP dispergierten Partikeln hinzugegeben und anschließend erfolgt die Zugabe des MPD, wobei das Stoffmengenverhältnis 0,99 beträgt (Abbildung 12.1.15).

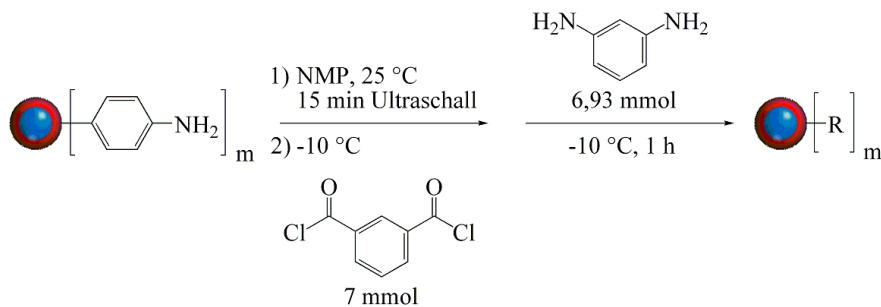


Abbildung 12.1.15: Reaktionsschema für Ansatz H30 (R siehe Abbildung 12.1.1).

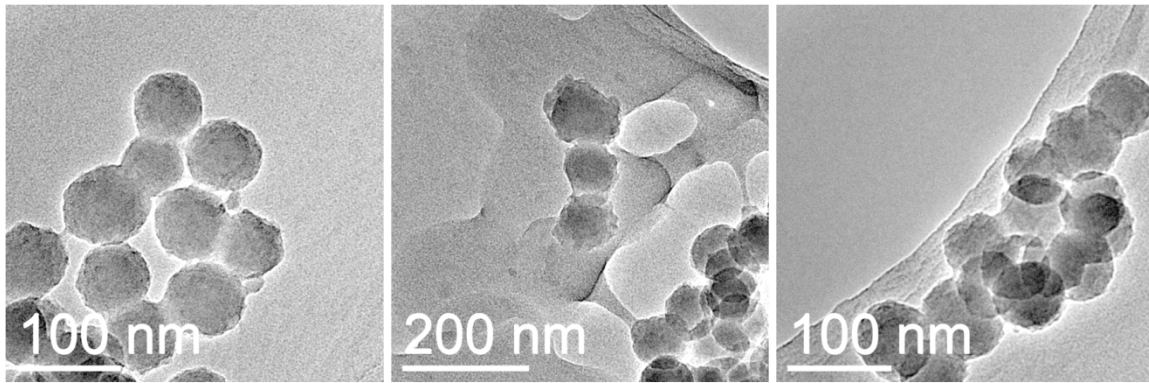


Abbildung 12.1.16: TEM-Abbildungen von Ansatz H30 nach der Aufarbeitung.

Die TEM-Abbildungen von Ansatz **H30** nach der Aufarbeitung (Abbildung 12.1.16) zeigen an einigen Stellen anhaftendes Polymer, jedoch weist der überwiegende Teil der Partikel keine anhaftenden Polymerketten auf.

Trotz aller durchgeführten Variationen der Synthesen nach der *grafting from* Strategie gelingt es nicht in einheitlicher Weise längere Polymerketten an die Silica-Partikel anzubinden. Dies kann an eventuell entstehenden Oberflächenladungen auf den Partikeln liegen. Die bei der Polymerisation gebildete HCl kann zu einer Protonierung der Aminogruppen führen und diese daher inaktivieren und zu einer ionischen Doppelschicht führen ($-\text{NH}_3^+ \text{Cl}^-$). Da auf der Oberfläche auch noch OH-Gruppen vorhanden sind, ist es auch denkbar, dass diese durch die HCl protoniert oder durch die vorhandenen Aminogruppen deprotoniert werden. Der Zusatz der Hünig-Base kann in Folge dessen auch zu einer Deprotonierung womöglich vorhandener NH_3^+ -Gruppen führen, aber damit einhergehend ebenfalls O^- -Gruppen erzeugen. Nähere Aussagen zu diesem Sachverhalt erfordern allerdings tiefergehende Untersuchungen. Für die genutzten Synthesebedingungen kann auch anhand bereits durchgeführter Untersuchungen zur Bildung von Doppelschichten und daraus hervorgehenden Zeta-Potentialen, sowie zur Bestimmung des isoelektrischen Punktes keine Abschätzung des Sachverhaltes getroffen werden. Derartige Untersuchungen ^[201, 205 - 207] werden in wässrigen Systemen durchgeführt und lassen sich daher nicht auf die verwendeten funktionalisierten Silica-Partikel mit wasserfreiem *N*-Methyl-2-pyrrolidon als Lösungsmittel übertragen. Die TEM-Abbildungen der Produkte und die durchgeführten Anbindungsversuche zeigen jedoch leichte Veränderungen der Partikeloberflächen. Daher ist noch ein anderer Grund zu vermuten, welcher in der Eigenart des Ablaufs von Stufenwachstumsreaktionen begründet ist. Wie in Kapitel 4.5 ausgeführt, bilden sich erst bei sehr hohen Umsätzen Polymerketten mit einem hohen Molekulargewicht. Das bedeutet, dass zu Beginn der Polymerisation in der Lösung nur Dimere, Trimere, Tetramere usw. vorliegen und erst bei sehr hohen Umsätzen hochmolekulare Spezies entstehen (vgl. Abbildung 4.5.3). Dies bedeutet für die *grafting from*

Strategie, dass reaktive niedermolekulare Spezies mit den Partikeln in Kontakt stehen, bevor überhaupt hochmolekulare Einheiten entstehen. Abbildung 12.1.17 zeigt schematisch, was dies für die eng benachbarten funktionellen Gruppen auf der Partikeloberfläche zur Folge hat. Bereits bei niedrigen Umsätzen reagieren die funktionellen Gruppen B (Aminophenyl- bzw. Aminopropyl-Funktionen) mit den Monomeren, Dimeren etc. in der Lösung, sodass kurzkettige Spezies verbrückend zwischen diesen Gruppen eingebaut werden und daher kein Wachstum von langkettigen Spezies von der Oberfläche aus stattfinden kann.



Abbildung 12.1.17: Schematische Darstellung des Verlaufs einer Stufenwachstumsreaktion in Gegenwart funktionalisierter SiO₂-Partikel.

Des Weiteren liegt mit den Silica-Partikeln ein Edukt mit mehr als zwei funktionellen Gruppen vor. Solche Monomere mit mehreren funktionellen Gruppen bedingen einen Übergang der linearen Stufenwachstumsreaktion hin zu einer nichtlinearen Stufenwachstumsreaktion. Dabei bilden sich bereits bei geringem Umsatz verzweigte Polymere und es entstehen dreidimensionale Netzwerke. Dies führt dann zu einer rapiden Zunahme der Viskosität und zu einer schnellen Gelierung, was bei Erreichen des Gelpunktes (p_G , Umsatz bei dem Gelierung eintritt) zu einer Ausfällung des Netzwerks aus der Polymerisationslösung führt^[114]. Der Gelpunkt wird gemäß den Ausführungen von Tieke^[114] mit einer modifizierten Carothers-Gleichung bzw. mit einer statistischen Ableitung nach Flory und Stockmayer beschrieben. Wird die modifizierte Carothers-Gleichung herangezogen, wird eine durchschnittliche Funktionalität f_{av} aller Monomermoleküle definiert:

$$f_{av} = \frac{\sum N_j f_j}{\sum N_j},$$

mit N_j = Zahl der Moleküle mit der Funktionalität f_j und $\sum N_j$ = Summe aller Monomermoleküle im System. Der Umsatz p_G , bei dem in einem solchen System einer nichtlinearen Stufenwachstumsreaktion Gelierung eintritt, ist definiert als^[114]

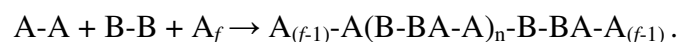
$$p_G = \frac{2}{f_{av}}.$$

Allerdings gilt die Gleichung für f_{av} und damit die Gleichung für p_G nur, wenn das System aus zwei verschiedenen funktionellen Gruppen in stöchiometrischer Anzahl zusammengesetzt ist. Es müssen also gleich viele A- und B-Gruppen vorhanden sein. Liegt jedoch eine der funktionellen Gruppen im Überschuss vor, muss eine modifizierte Berechnung für ein solches ternäres System mit drei Monomeren angewendet werden ^[114, 208].

Dieses besteht aus N_A mol Af_A , N_C mol Af_C (Af_A und Af_C enthalten dieselben funktionellen Gruppen A) und N_B mol Bf_B mit der Randbedingung, dass die funktionellen Gruppen B im Überschuss vorliegen. So ergibt sich ^[208]

$$f_{av} = \frac{2rf_A f_B f_C}{f_A f_C + r\rho f_A f_B + r(1-\rho)f_B f_C}, \text{ mit } r = \frac{N_A f_A + N_C f_C}{N_B f_C} \text{ und } \rho = \frac{N_C f_C}{N_A f_A + N_C f_C}.$$

Dabei beschreibt r das Verhältnis von A-Gruppen zu B-Gruppen (vergleichbar dem stöchiometrischen Faktor) und ρ gibt den Anteil aller funktionellen Gruppen A an, die zu dem Reaktanden mit der Funktionalität größer 2 gehören. Bei Ansatz **H19** ($n(\text{MPD}) / n(\text{IDC}) = 0,99$) sind $4,17 \cdot 10^{21}$ Moleküle MPD mit der Funktionalität 2 und $4,22 \cdot 10^{21}$ Moleküle IDC mit der Funktionalität 2 in der Reaktionsmischung vorhanden. Daneben sind noch 0,005 g Silica-Partikel vorhanden, was etwa $3,41 \cdot 10^{13}$ Partikeln mit einer Funktionalität von etwa je 10000 entspricht. Demnach ergibt sich $f_{av} = 2,00004$ und damit $p_G = 0,99998$. Die Carothers-Gleichung liefert jedoch immer zu hohe Werte für p_G , da sie davon ausgeht, dass \bar{X}_n beim Gelpunkt unendlich ist. Gelierung tritt aber bereits vorher ein. Die statistische Ableitung nach Flory und Stockmayer ^[114, 208] eignet sich etwas besser zur Beschreibung. Dabei wird folgende Reaktion mit den Monomeren A-A, B-B und dem Monomer A_f mit mehreren funktionellen Gruppen A betrachtet:



Für dieses System wird ein Verzweigungskoeffizient α definiert. Dieser entspricht der Wahrscheinlichkeit, dass eine funktionelle Gruppe A_f an einer Kette sitzt, die eine zweite Gruppe A_f an dem anderen Ende besitzt. α entspricht also der Wahrscheinlichkeit, dass das in der Reaktionsgleichung gezeigte Kettenstück existiert. Zur Beschreibung von α wird noch ein Term γ benötigt ^[114]:

$$\gamma = \frac{\text{Zahl der A-Gruppen an Verzweigungsstellen}}{\text{Gesamtzahl der vorhandenen A-Gruppen}} .$$

Damit können die Wahrscheinlichkeiten der einzelnen Bindungen in dem gezeigten Polymer beschrieben werden. Die Wahrscheinlichkeiten ergeben sich zu:

- Wahrscheinlichkeit, dass eine Gruppe reagiert hat: p
- Wahrscheinlichkeit, dass ein A mit einem B verbunden ist: p
- Wahrscheinlichkeit, dass ein B-B mit A_f verbunden ist: $p\gamma$
- Wahrscheinlichkeit, dass ein A-A mit einem B-B verbunden ist: $p(1-\gamma)$

Die Wahrscheinlichkeit für das gezeigte Kettenstück ergibt sich damit zu ^[114]:

$$p_{\text{Kettenstück}} = p[p(1-\gamma)p]^n p\gamma .$$

Der Verzweigungskoeffizient α entspricht der Wahrscheinlichkeit, dass Verknüpfungen mit allen möglichen n -Werten gebildet werden, weshalb über alle n summiert wird ^[114]:

$$\alpha = p^2\gamma \sum_{n=0}^{\infty} [p^2(1-\gamma)]^n .$$

Mit der Beziehung

$$\sum_{0}^{\infty} x^n = \frac{1}{1-x}$$

für $x < 1$ folgt

$$\alpha = \frac{p^2\gamma}{1-p^2(1-\gamma)} .$$

Mit der Funktionalität der Verzweigungseinheit f ergibt sich die Wahrscheinlichkeit für die Zahl der Ketten, welche vom Ende aus weitergehen, zu $\alpha(f-1)$. Daraus folgt, dass sich Netzwerke nur bilden wenn $\alpha(f-1) > 1$ ist. Der kritische Verzweigungskoeffizient α_G , bei dem Gelierung eintritt, sowie der kritische Umsatz p_G für die Gelierung sind ^[114]

$$\alpha_G = \frac{1}{f-1} = \frac{p_G^2\gamma}{1-p_G^2(1-\gamma)} \quad \text{und} \quad p_G = [1 + \gamma(f-2)]^{-\frac{1}{2}} .$$

Für Ansatz **H19** ergibt sich ein Wert von $\gamma = 4,08 \cdot 10^{-5}$ und damit ein Umsatz bei dem Gelierung eintritt von $p_G = 0,84$. Der wahre Wert für p_G liegt in der Regel zwischen den berechneten Werten nach der Carothers-Gleichung und der statistischen Ableitung nach Flory und Stockmayer. Flory nimmt an, dass alle Verzweigungsstellen auch Netzwerkstellen sind,

was nicht korrekt ist, da so intramolekulare Zyklisierungsreaktionen nicht mit einbezogen werden. Darüber hinaus machen beide Ansätze keine Unterschiede hinsichtlich der Wahrscheinlichkeit einer Reaktion. Aber gerade im vorliegenden Fall mit den Silica-Partikeln als Verzweigungseinheit dürfte ein großer Unterschied in der Reaktivität der Oberflächengruppen verglichen mit den Aminogruppen des MPD vorliegen. Eine Gelbildung bzw. ein Ausfallen von vernetztem Hybrid-Material wird bei keinem der Ansätze gemäß der *grafting from* Strategie beobachtet. Die Wahrscheinlichkeit einer Quervernetzung der Silica-Partikel miteinander ist auch aufgrund der eingesetzten Mengen gering. Bei einer Einwaage von 0,005 g und unter der Annahme einer optimalen Dispergierung der Partikel kommt jedem Partikel ein Volumen von $590 \cdot 10^6 \text{ nm}^3$ in der Reaktionsmischung zu. Das bedeutet eine Entfernung zum nächsten Silica-Partikel von etwa 840 nm. Demnach ist die Wahrscheinlichkeit, dass Silica-Partikel nach der ersten Reaktion an der funktionalisierten Oberfläche mit Monomeren bzw. Oligomeren im zweiten Reaktionsschritt mit weiteren Monomeren bzw. Oligomeren oder gar mit weiteren funktionalisierten Silica-Partikeln reagieren um ein Vielfaches geringer als die Reaktion auf der Oberfläche. Weil die Anzahl an funktionellen Gruppen hoch und die Weglängen kurz sind ist eine „Kurzschluss-Polymerisation“ auf der Oberfläche statistisch begünstigt.

Zusammenfassend eignet sich die *grafting from* Strategie nicht für die Synthese der erwünschten Hybrid-Materialien bestehend aus hochgradig funktionalisierten Partikeln und kovalent gebundenen Polymerketten mit hohem Molekulargewicht. Die Stufenwachstumsreaktion führt stattdessen zu Partikeln mit kurzen verbrückenden Oligomeren auf der Oberfläche.

12.2 Silica-Hybrid-Materialien nach der *grafting onto* Strategie

Die bisherigen Versuche der *grafting from* Strategie in Kap. 12.1 führen nicht zu der erwünschten Anbindung des Polymers an die Silica-Partikel. Neben der *grafting from* Strategie kann auch die *grafting onto* Strategie zur Synthese genutzt werden. Die Polymerisation wird dabei vor der Hybrid-Synthese durchgeführt und das Polymer anschließend mit der anorganischen Komponente umgesetzt. Für das vorliegende System SiO₂-Poly(*m*-phenylenisophthalamid) sind in Abbildung 12.2.1 die verschiedenen Reaktionswege gezeigt, welche im weiteren Verlauf durchgeführt werden. Für die Synthese von Hybrid-Material mit einer kovalenten Bindung zwischen beiden Komponenten wird das Polymer entsprechend funktionalisiert. Dies geschieht an den Kettenenden, indem bei der Polymerisation eines der beiden Monomere in einem gewissen Überschuss eingesetzt wird. Bei der Verwendung von IDC im Überschuss entstehen Polymerketten mit säurechloridterminierten Enden (Weg **A**) und bei der Verwendung von MPD im Überschuss entstehen Polymerketten mit aminoterminalierten Enden (Weg **B**). Je nach weiterem Syntheseverlauf kann eine Aufarbeitung unter geeigneten Bedingungen durchgeführt werden, welche eine Abtrennung der bei der Polymerisation freigesetzten HCl und der noch vorhandenen niedermolekularen Spezies (insbesondere der restlichen Monomere) ermöglicht. Dies gestaltet sich bei Weg **A** weitaus aufwändiger, da unter wasserfreien Bedingungen und bei niedrigen Temperaturen gearbeitet werden muss. Weg **B** hingegen ermöglicht eine einfache Aufarbeitung in wässriger Lösung. Zur Hybrid-Synthese wird das aminofunktionalisierte Polymer gemäß Weg **B** mit SiO₂-Partikeln umgesetzt, welche mit Si-Cl-Gruppen auf der Oberfläche funktionalisiert sind.

Die Synthese eines Hybrid-Materials ausgehend von säurechloridendfunktionalisiertem Polymer gemäß Weg **A** (Abbildung 12.2.1) erfolgt auf zwei unterschiedlichen generellen Wegen **A1** und **A2**. Das Polymer wird gemäß Weg **A1** mit APTMOS bzw. APTES weiter umgesetzt, sodass Polymerketten mit Silanendgruppen entstehen. Diese Ketten werden dann nach Weg **A1a** mit TEOS und Wasser umgesetzt, sodass ein SiO₂-Netzwerk ankondensiert, bzw. nach Weg **A1b** mit unfunktionalisierten SiO₂-Partikeln zur Reaktion gebracht. Alternativ wird gemäß Weg **A2** das säurechloridendfunktionalisierte Polymer mit den aminofunktionalisierten SiO₂-Partikeln aus Kap. 10.4 umgesetzt.

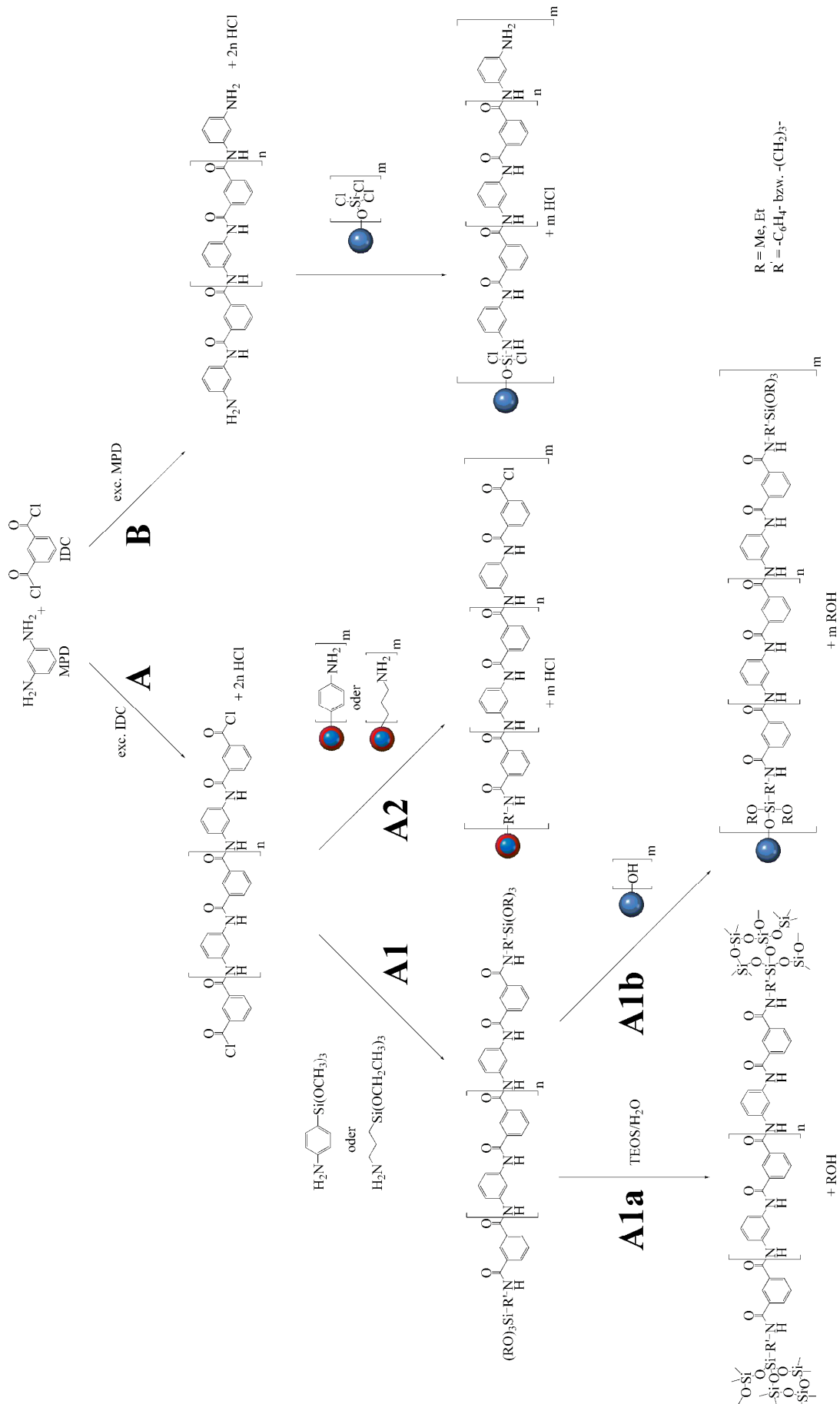


Abbildung 12.2.1: Verschiedene Möglichkeiten der *grafting onto*-Synthesestrategie für SiO₂-Poly(*m*-phenylenisophthalamid)-Hybrid-Materialien.

12.2.1 Hybrid-Materialien nach Weg A1a - *in situ* Synthese des SiO₂-Netzwerkes

In Anlehnung an die Arbeiten von Ahmad et al. ^[148 - 154] soll in den folgenden Ansätzen **H31** bis **H35** versucht werden durch Funktionalisierung der Polymerendgruppen mit Silan und anschließende Zugabe von TEOS und Wasser ein kovalent an das Polymer gebundenes Silica-Netzwerk zu erzeugen. Dies entspricht Syntheseweg **A1a** in Abbildung 12.2.1. Dazu wird jeweils säurechloridterminiertes Poly(*m*-phenylenisophthalamid) mit niedrigem Molekulargewicht ($n(\text{MPD}) / n(\text{IDC}) = 0,95$) synthetisiert und ohne Aufarbeitung direkt mit der entsprechenden Menge an *p*-Aminophenyltrimethoxysilan weiter umgesetzt. Anschließend werden verschiedene Mengen TEOS und Wasser, sowie bei einigen Ansätzen zusätzlich noch *N*-Ethyl-diisopropylamin hinzugegeben (Abbildung 12.2.1.1).

Synthese **H31** - **H35** gemäß Weg A1a

1) 0,7191 g (6,65 mmol) MPD werden in NMP vorgelegt und auf -10 °C gekühlt. Unter Rühren werden 1,421 g (7 mmol) IDC zugegeben. Nach 4 h werden 0,0753 g (0,35 mmol) APTMOS gelöst in 2 mL NMP hinzugegeben, die Temperatur langsam auf 25 °C erhöht und die Lösung für 20 h gerührt.

2) Die Temperatur wird auf 40 °C erhöht und nach 90 min werden unterschiedliche Mengen TEOS und bidest. Wasser hinzugegeben (siehe Tabelle 12.2.1.1). Nach 24 h werden von der Lösung einige Tropfen entnommen, mit 1 mL NMP verdünnt und ein Tropfen dieser Lösung auf ein TEM-Netz aufgebracht um das Produkt strukturell und chemisch zu charakterisieren. Die restliche Lösung wird mit einer Glasfritte (Por. 5) abfiltriert, das Produkt mit 150 mL NMP gewaschen, in der Glasfritte mit ein wenig NMP im Ultraschallbad redispergiert und abfiltriert. Das Produkt wird mit 50 mL NMP gewaschen und bei 75 °C für 24 h an Luft getrocknet.

Für die Ansätze **H34** und **H35** werden vor Syntheseschritt 2 noch 3,3 mL (19,4 mmol) *N*-Ethyl-diisopropylamin hinzugegeben. Die Aufarbeitung dieser Ansätze wird jeweils mit der Hälfte der Reaktionslösung durchgeführt. Die andere Hälfte wird ohne weitere Aufarbeitung abgefüllt und gelagert.

Ansatz	V(TEOS) [mL]	n(TEOS) [mmol]	V(H ₂ O) [mL]	n(H ₂ O) [mmol]	n(Hünig-Base) [mmol]
H31	0,04	0,18	0,031	1,72	-
H32	0,55	2,5	0,215	11,9	-
H33	1,5	6,72	0,51	28,3	-
H34	0,55	2,5	0,215	11,9	19,4
H35	1,5	6,72	1,5	83	19,4

Tabelle 12.2.1.1: Syntheseparameter der Ansätze H31 - H35.

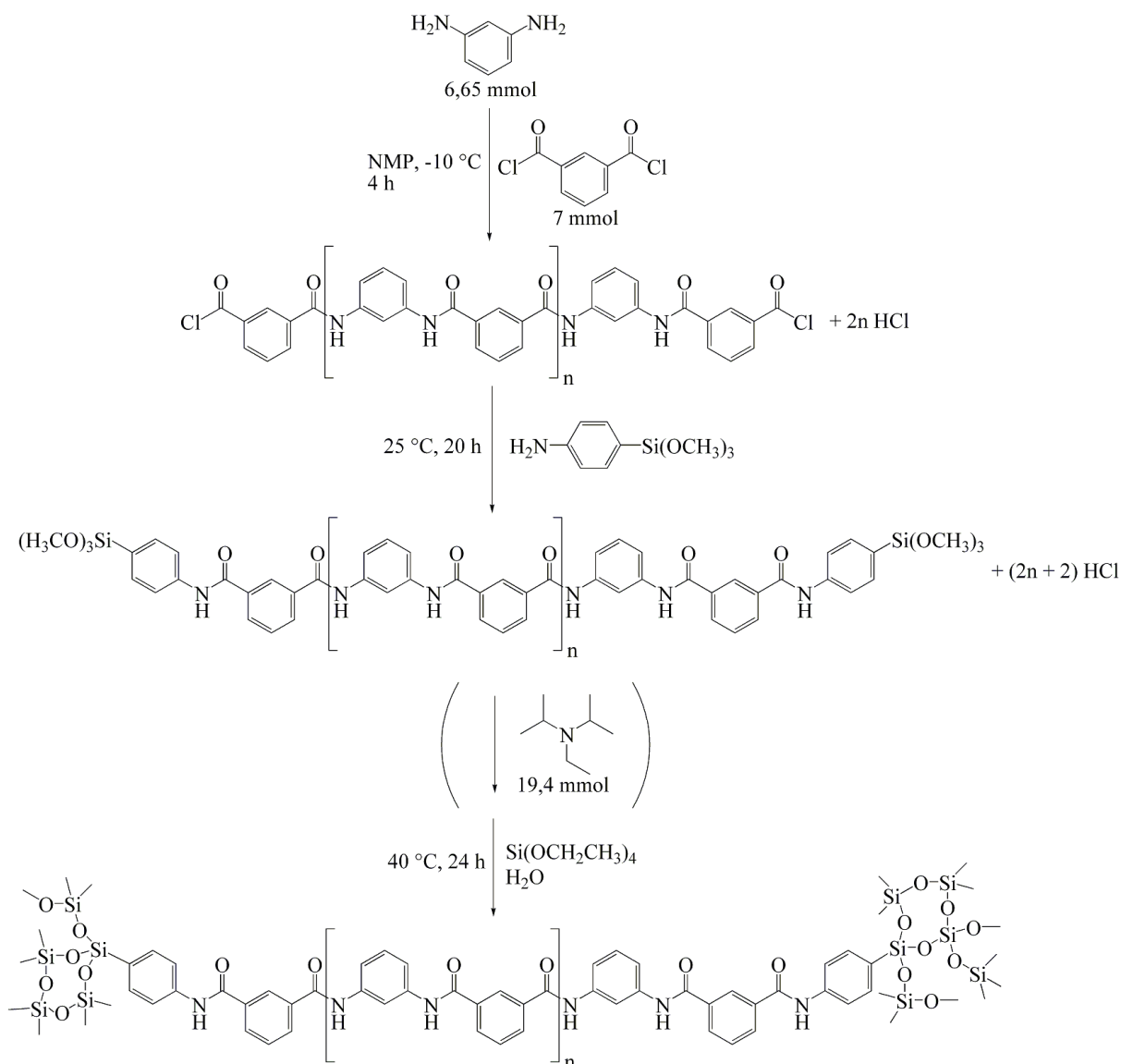


Abbildung 12.2.1.1: Reaktionsschema für die Ansätze H31 - H35.

In den TEM-Untersuchungen der Probe von Ansatz **H31** aus der Reaktionslösung (Abbildung 12.2.1.2) sind Nanopartikel ohne definierte Form mit einem Durchmesser im Bereich von 5 nm zu erkennen, welche durch den Elektronenstrahl recht schnell zerstört werden. Nach der Aufarbeitung der Probe sind in den Produkten aus der Glasfritte keine solchen Strukturen bzw. Partikel mehr auffindbar. Die bei **H31** eingesetzte Stoffmenge an TEOS von 0,18 mmol entspricht etwa der Stoffmenge an SiO₂ welche bei den

vorangegangenen Ansätzen in Form der vorher synthetisierten Silica-Partikel hinzugegeben werden. Die Menge ist jedoch anscheinend zu gering, um zu einem Wachstum von definierten Partikeln zu führen und auch die Anzahl der Partikel ist zu gering für die Bildung eines kovalent verknüpften Netzwerks, welches nach der Aufarbeitung zurückbleibt. Daher wird bei Ansatz **H32** eine größere Menge TEOS und Wasser hinzugegeben, was ebenfalls zur Bildung von Nanopartikeln mit einem Durchmesser im Bereich von 5 nm führt. Abbildung 12.2.1.3 zeigt die Ergebnisse der TEM-Untersuchung der Probe aus der Reaktionslösung. In der linken Abbildung ist deutlich der Polymerfilm zu erkennen und die beiden anderen Abbildungen zeigen die partikelartigen Objekte innerhalb des Films. Nach der Aufarbeitung verbleibt Hybrid-Material bestehend aus den in Abbildung 12.2.1.4 gezeigten Agglomeraten zurück. Deutlich zu erkennen sind dabei die Nanopartikel, welche durch das Polymer miteinander vernetzt sind. Bei Versuch **H33** wird die Menge an TEOS und Wasser weiter erhöht mit der Absicht größere Nanopartikel zu erzeugen (die zugegebene TEOS-Menge entspricht der bei der Synthese der SiO₂-Primärpartikel eingesetzten Menge der Ansätze aus Kapitel 13). Abbildung 12.2.1.5 zeigt die TEM-Untersuchungen der Probe aus der Reaktionslösung. Dabei sind wieder die nanoskaligen Objekte innerhalb des Polymerfilms zu erkennen, welche weiterhin einen Durchmesser im Bereich von etwa 5 nm besitzen, sodass das erwünschte Wachstum der anorganischen Komponente zu Silica-Partikeln nicht stattgefunden hat. Da bei der Polymerisation HCl entsteht, verlaufen die Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen des Silans und des TEOS in der Reaktionslösung unter säurekatalysierten Bedingungen. Gemäß den Ausführungen über Silicium-Alkoxide in Kapitel 4.2 ist daher auch nicht mit einem Wachstum größerer Partikel zu rechnen, sondern mit der Entstehung von netzwerkartigen Strukturen. Deshalb wird bei den nächsten beiden Ansätzen Hünig-Base zugegeben, damit basekatalysierte Bedingungen vorliegen, sowie die Menge an TEOS und Wasser erhöht. Dabei wird auch das Verhältnis r ($n(\text{H}_2\text{O}) / n(\text{Si})$) von 4,8 auf 12,4 erhöht, was nach den Ausführungen über Stöber-Partikel in Kapitel 4.3 eher zur Entstehung von größeren Partikeln führen sollte.

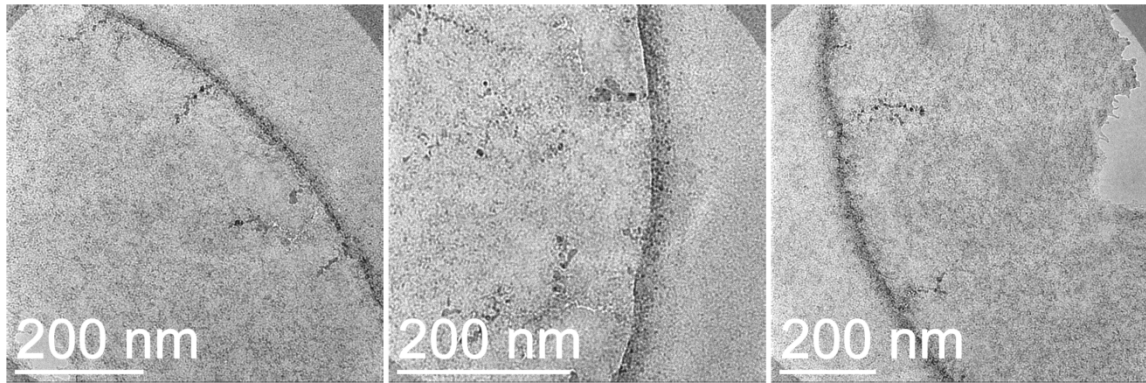


Abbildung 12.2.1.2: TEM-Abbildungen der Probe aus der Reaktionslösung von Ansatz H31.

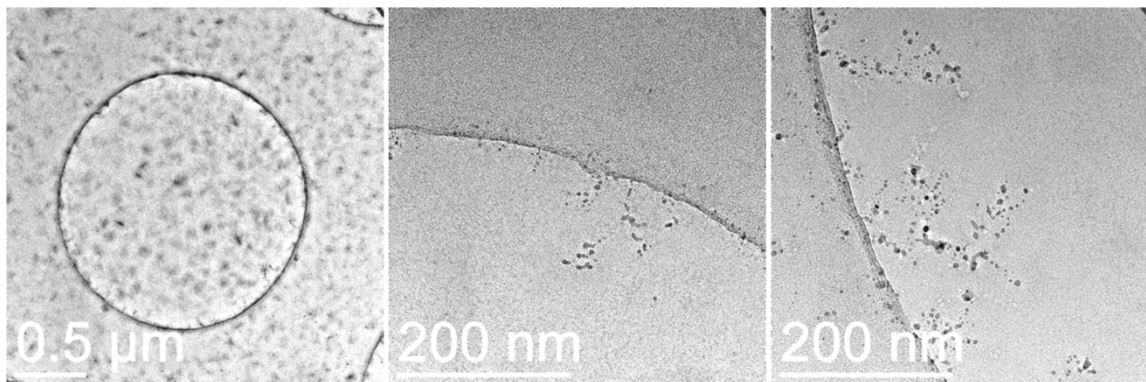


Abbildung 12.2.1.3: TEM-Abbildungen der Probe aus der Reaktionslösung von Ansatz H32.

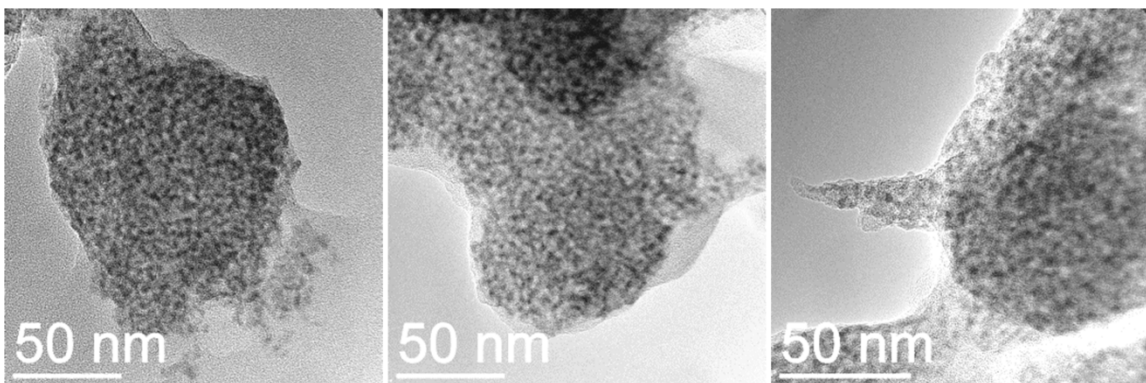


Abbildung 12.2.1.4: TEM-Abbildung des Hybrid-Materials von Ansatz H32 nach der Aufarbeitung.

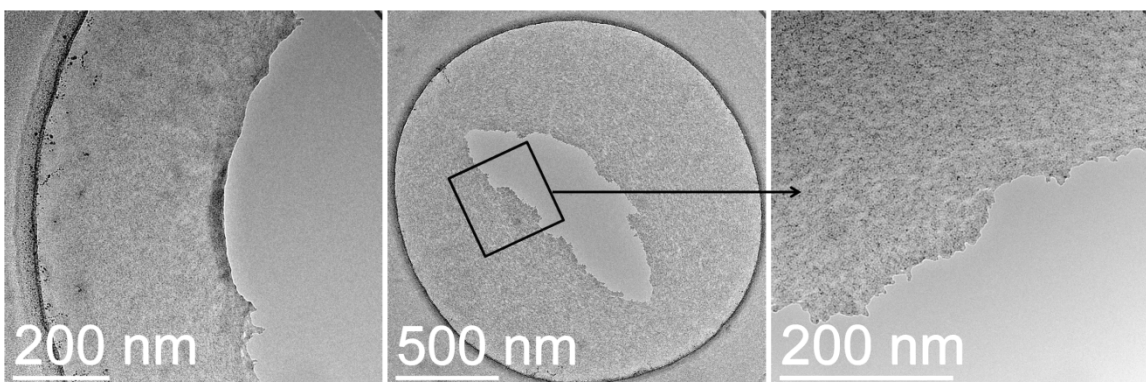


Abbildung 12.2.1.5: TEM-Abbildungen der Probe aus der Reaktionslösung von Ansatz H33.

Die Zugabe der Base bei Ansatz **H34** führt zu keiner erkennbaren Veränderung hinsichtlich der Größe der einzelnen Partikel (Abbildung 12.2.1.6). Nach der Aufarbeitung ist aufgrund des Porendurchmessers der Glasfritte (1,6 μm) kaum noch Produkt vorhanden (Anhang Abbildung G.46). Auch bei Ansatz **H35** entstehen trotz der größeren Menge TEOS und einer nochmals erhöhten Menge an zugegebenem Wasser keine größeren Strukturen. Damit scheint das SiO_2 -System nicht auf die Veränderungen hinsichtlich der TEOS / Wasser Menge zu reagieren und auch die Zugabe der Base scheint ebenso keinen Einfluss auf die Größe der entstehenden Nanostrukturen zu haben.

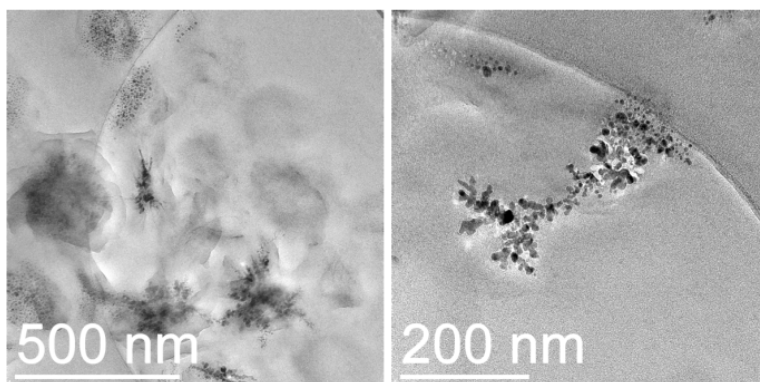


Abbildung 12.2.1.6: TEM-Abbildungen der Probe aus der Reaktionslösung von Ansatz H34.

Eine erneute Untersuchung der abgefüllten Reaktionslösungen der Ansätze **H34** und **H35** nach 6 Monaten zeigt, dass sich aus den Lösungen Gele gebildet haben (Abbildung 12.2.1.7). Die beiden Gele sind durchsichtig und klar. Sie besitzen eine Konsistenz vergleichbar der von weichen Silikonem und fließen auch nach Umdrehen der Gefäße nicht. Für die TEM-Untersuchungen wird bei beiden Ansätzen jeweils ein TEM-Netz auf die Oberflächen der Gele gedrückt, sodass Material haften bleibt. Ein kleiner Teil der beiden Gele wird im Vakuum bei 100 $^{\circ}\text{C}$ für 24 h getrocknet. Die TEM-Untersuchung des ungetrockneten Gels von Ansatz **H34** (Abbildung 12.2.1.8) zeigt die bekannten Nanostrukturen. EFTEM-Untersuchungen des Gels hinsichtlich C- und Si-Verteilungskarten (nicht aufgeführt) zeigen innerhalb des Gels eine homogene C- und Si-Verteilung, jedoch neben den Nanostrukturen keine Anreicherungen, welche auf SiO_2 -Netzwerke hindeuten. Nach der vorsichtigen Trocknung bildet sich die in Abbildung 12.2.1.9 gezeigte, auf das Polymer zurückzuführende faserartige Struktur aus.



Abbildung 12.2.1.7: Fotos der Gele aus Ansatz H34 (links, SNH41) und H35 (rechts, SNH42).

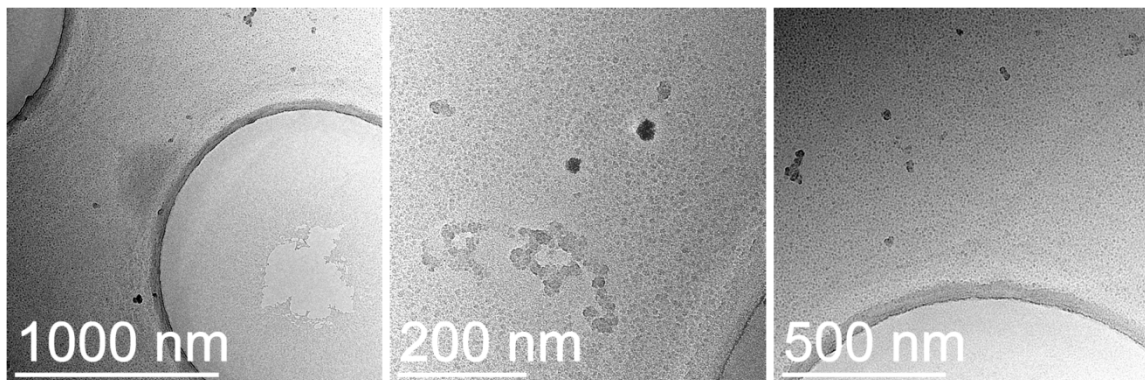


Abbildung 12.2.1.8: TEM-Abbildungen des Gels aus H34.

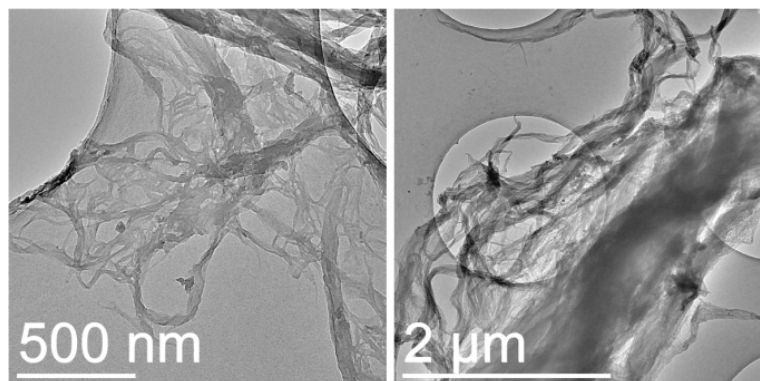


Abbildung 12.2.1.9: TEM-Abbildungen des getrockneten Gels von H34.

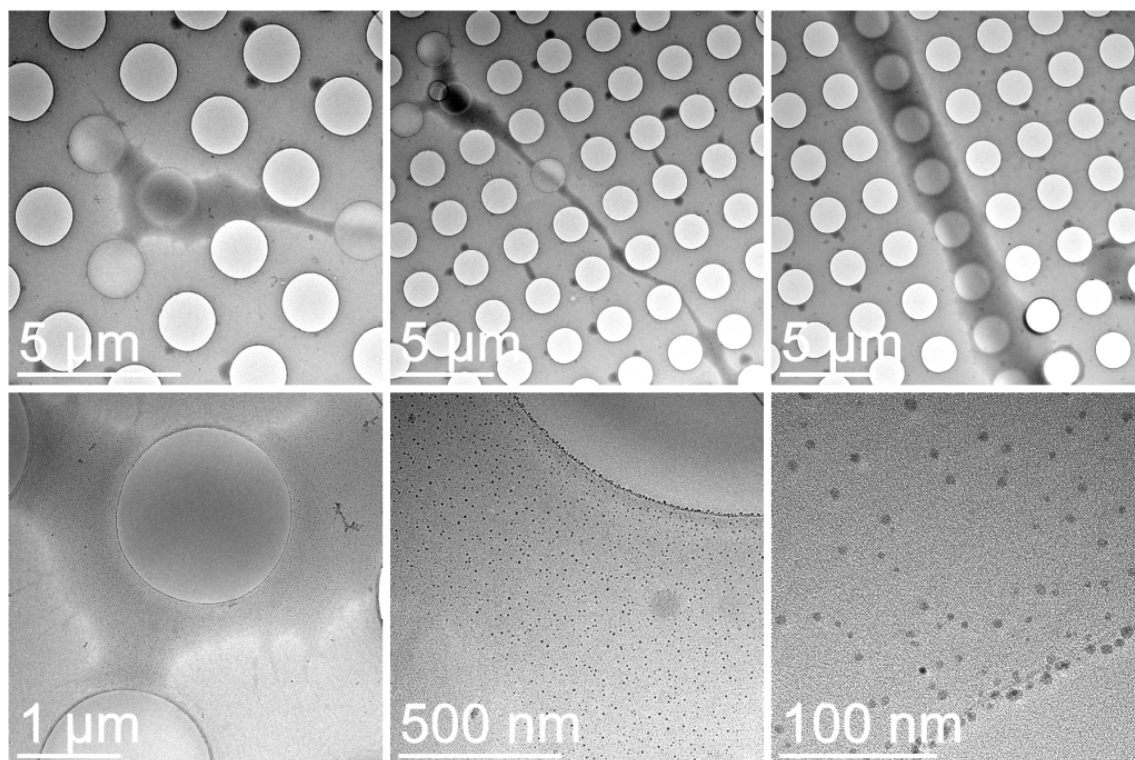


Abbildung 12.2.1.10: TEM-Abbildungen des Gels aus H35.

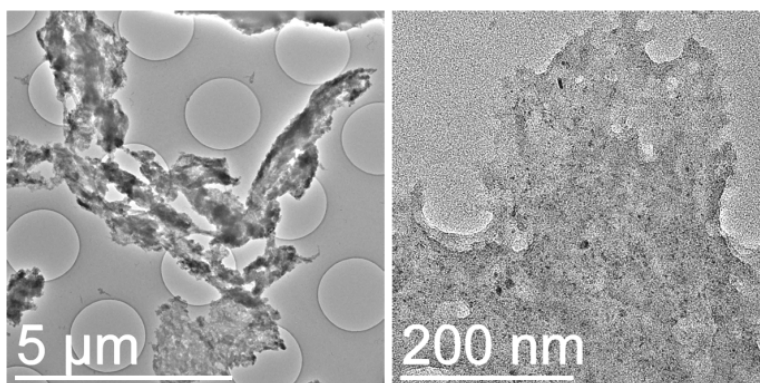


Abbildung 12.2.1.11: TEM-Abbildungen des getrockneten Gels von H35.

Abbildung 12.2.1.10 zeigt die TEM-Abbildungen des ungetrockneten Gels von Ansatz **H35**. Das Gel hat im Vergleich zu dem Gel aus Ansatz **H34** eine stärker ausgeprägte faserartige Strukturierung und ist von den bereits beschriebenen Nanopartikeln durchsetzt. Diese besitzen nach wie vor einen Durchmesser im Bereich von etwa 5 nm. Das getrocknete Gel von Ansatz **H35** (Abbildung 12.2.1.11) enthält die Nanopartikel in unveränderter Form. Das definierte Wachstum größerer SiO₂-Gebilde in der Reaktionslösung gelingt mit den durchgeführten Ansätzen nicht. Ansatz **H35** stellt aber auch die obere Grenze für die zugegebene Menge an TEOS / Wasser für das System dar, da bei größeren Mengen das Polymer auszufallen beginnt. Daher machen weitere Versuche zur Vergrößerung der Nanopartikel (z.B. Zugabe noch größerer Mengen TEOS und / oder Wasser bzw. Austausch der Hünig-Base durch Ammoniak-Lösung) nur begrenzt Sinn. Zudem handelt es sich laut den Ausführungen in

Kapitel 4.3 bei der Stöber-Synthese bereits um ein hochkomplexes System, welches im vorliegenden Fall in Gegenwart der Polymerlösung noch unübersichtlicher wird.

Mit den durchgeführten Versuchen gelingt die Synthese von Nanopartikeln in Gegenwart der Polymerketten und damit die Herstellung von Hybrid-Materialien. Bezogen auf die Polymermenge und unter Annahme vollständiger Hydrolyse und Kondensation des eingesetzten TEOS zu SiO₂ werden dabei 0,6, 9,2 und 24,8 Gew.-% SiO₂ eingesetzt. Trotz dieser breiten Variation findet jedoch kein verändertes oder weiteres Wachstum der Nanopartikel statt und eine kovalente Anbindung des SiO₂-Netzwerkes an die mit Silan funktionalisierten Polymerketten kann durch die Aufarbeitung nicht eindeutig nachgewiesen werden. Jedoch gelingt die Herstellung von Gelen aus den Reaktionsmischungen der Ansätze **H34** und **H35**.

12.2.2 Hybrid-Materialien nach Weg A1b - Reaktion mit SiO₂-Partikeln

Nach Weg **A1b** werden im Folgenden bereits synthetisierte, wohldefinierte unfunktionalisierte SiO₂-Partikel anstelle von TEOS und Wasser zu den mit Silan endfunktionalisierten Polymerketten gegeben (Abbildung 12.2.2.1). Dabei wird einmal *p*-Aminophenyltrimethoxysilan und einmal Aminopropyltriethoxysilan als Kupplungsreagenz verwendet. Die Synthesen werden analog der Versuchsbeschreibung im vorangegangenen Kapitel 12.2.1 durchgeführt, jedoch werden 0,005 g Silica-Partikel **35** anstatt TEOS und Wasser hinzugegeben. Bei Ansatz **H37** wird das Stoffmengenverhältnis der Monomere darüber hinaus nochmals reduziert ($n(\text{MPD}) / n(\text{IDC}) = 0,8$) und damit einhergehend entsprechend mehr Silan zugegeben.

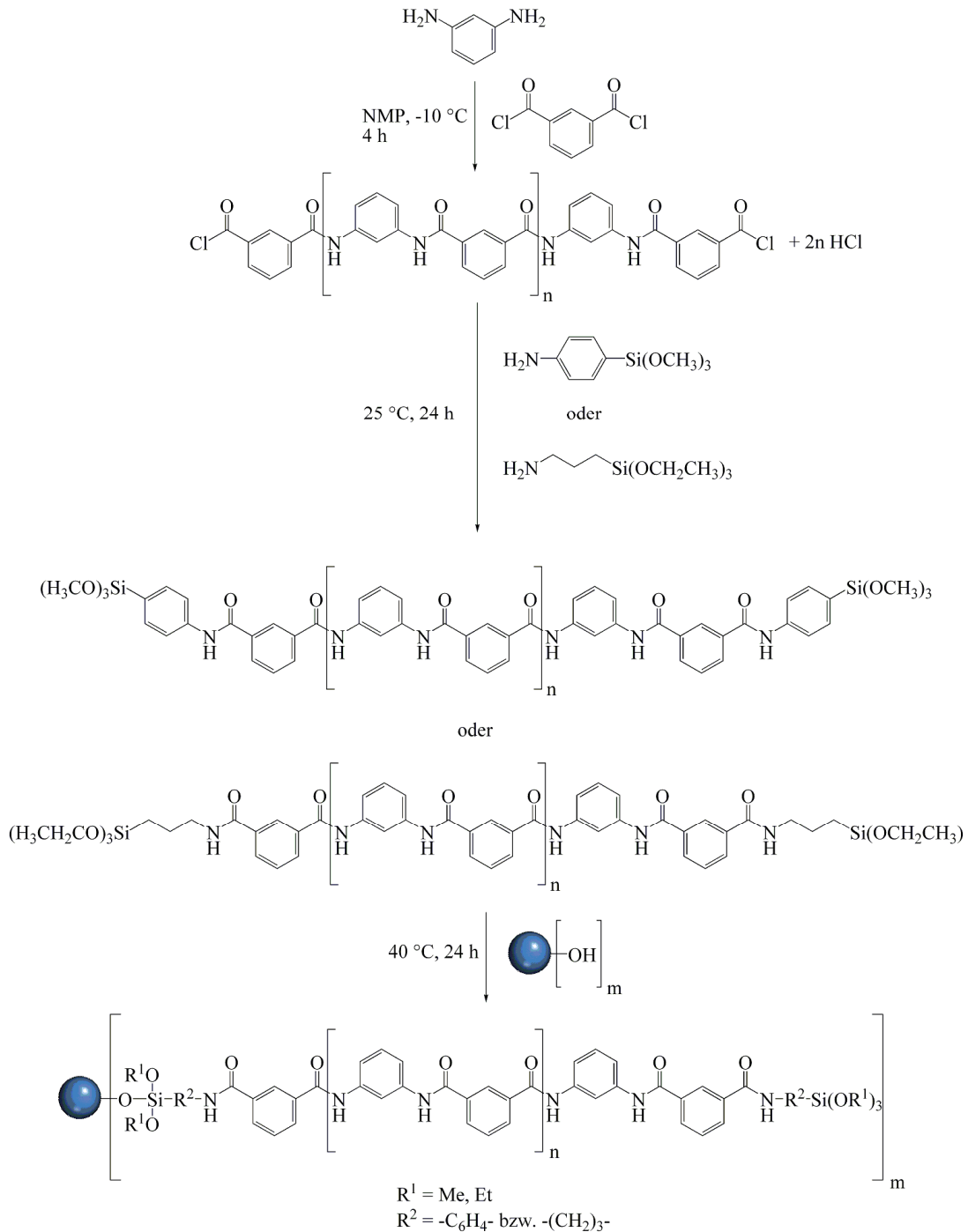


Abbildung 12.2.2.1: Reaktionsschema der Ansätze H36 und H37 gemäß dem Syntheseweg A1b.

Die TEM-Probe aus der Reaktionslösung von Ansatz **H36** in Abbildung 12.2.2.2 zeigt die in das Polymer eingebetteten Silica-Partikel. Daneben sind noch kleine Nanopartikel mit einem Durchmesser im Bereich von 5 nm zu erkennen. Diese sind bereits aus den Ansätzen **H31** bis **H35** bekannt. Daher ist nicht auszuschließen, dass es sich bei diesen Ansätzen ebenfalls vornehmlich um Partikel aus dem zugegebenen *p*-Aminophenyltrimethoxysilan handelt, welches unter den vorliegenden Synthesebedingungen in Gegenwart der HCl mit anderen Trimethoxysilangruppen unter Etherabspaltung zu kondensieren scheint. Die TEM-Probe aus der Reaktionslösung in Abbildung 12.2.2.2 zeigt, dass diese Nanopartikel gleichmäßig in das

Polymer eingebettet sind und sich auch in unmittelbarer Nähe der Silica-Partikel befinden. Nach der Aufarbeitung ist jedoch nur noch an vereinzelt Partikeln anhaftendes Polymer zu erkennen (Abbildung 12.2.2.3, Abbildungen rechts) bzw. es finden sich einige Aggregate aus durch das Polymer miteinander quervernetzten Silica-Partikeln (Abbildungen mitte). Da allerdings der größte Teil der Silica-Partikel keine Anhaftungen aufweist (Abbildungen links) führt auch dieser Syntheseweg nicht zu Hybrid-Partikeln mit einer einheitlichen Hülle bzw. zu einheitlich durch Polymer miteinander vernetzten Silica-Partikeln. Die Einwaage von 0,005 g der Silica-Partikel **32** ($\phi_m = 60,5 \text{ nm}$) führt unter Annahme der Ausführungen in Kapitel 4.3 bezüglich Dichte und Oberflächenbeschaffenheit ($\rho = 2,0 \text{ g/cm}^3$, 4,9 OH-Gruppen pro nm^2) zu 0,002 mmol an vorhandenen OH-Gruppen auf der Oberfläche der Partikel. Dem stehen bei dem eingesetzten Stoffmengenverhältnis der Monomere von $n(\text{MPD}) / n(\text{IDC}) = 0,95$ und damit einem Molekulargewicht von etwa 4900 g/mol etwa 0,34 mmol Polymerketten gegenüber. Theoretisch sind daher ausreichend Polymerketten für eine Anbindung an alle Partikel vorhanden.

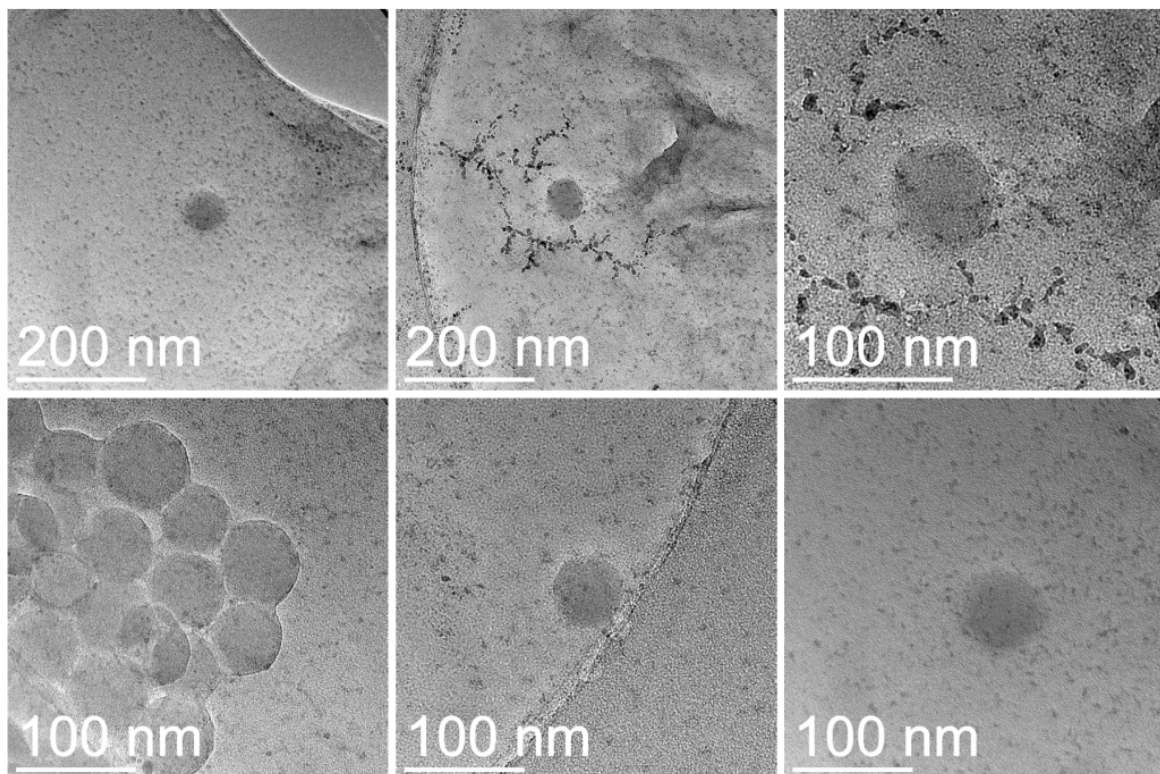


Abbildung 12.2.2.2: TEM-Abbildungen der Probe aus der Reaktionslösung von Ansatz H36.

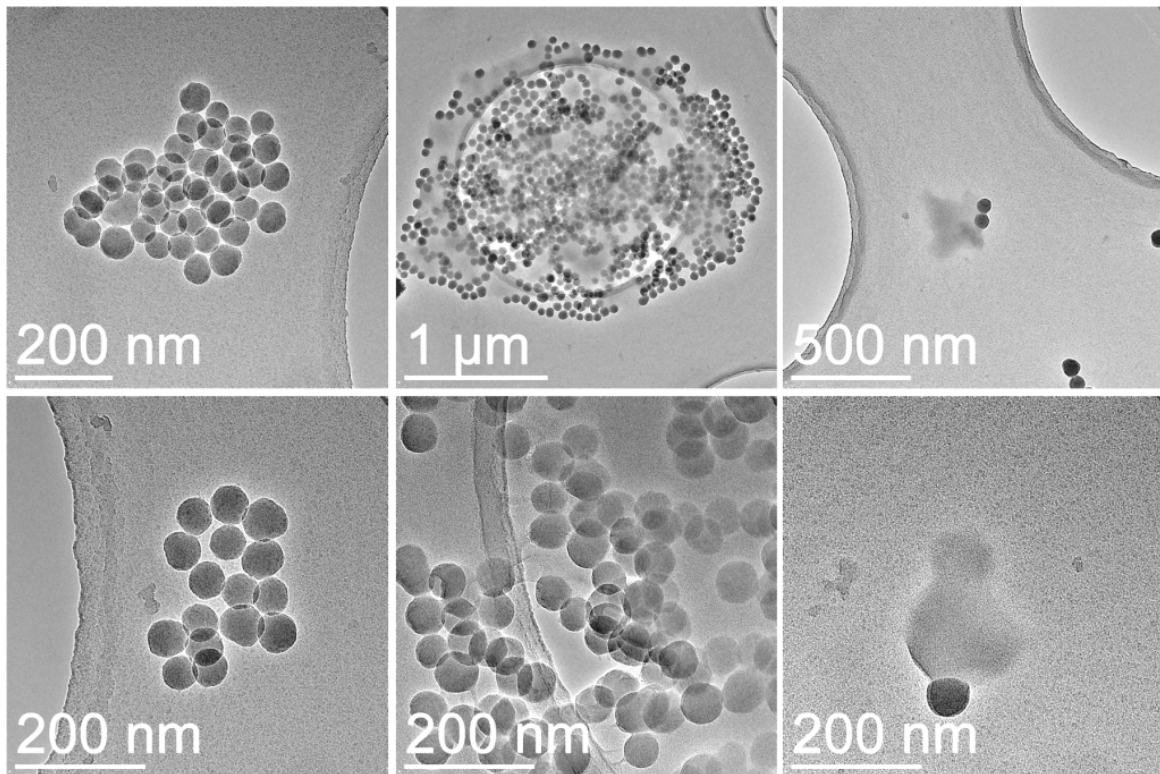


Abbildung 12.2.2.3: TEM-Abbildungen von Ansatz H36 nach der Aufarbeitung.

Die Reduzierung des Stoffmengenverhältnisses der Monomere bei Ansatz **H37** und die dadurch erhöhte zugegebene Stoffmenge an Silan erfolgt in Anlehnung an die Synthese von Polyimid-Silica-Hybrid-Material gemäß den Arbeiten von Chen et al. ^[158]. Die TEM-Abbildungen der Probe aus der Reaktionslösung von Ansatz **H37** (Abbildung 12.2.2.4) zeigen wiederum in der Lösung entstandene Aggregate, welche in das Polymer (bzw. bei dem gewählten Stoffmengenverhältnis handelt es sich vielmehr um Oligomere) eingebettet vorliegen und auch in unmittelbarer Nähe der Partikel zu finden sind. Nach der Aufarbeitung sind teilweise durch Polymer miteinander vernetzte Silica-Partikel vorhanden (Abbildung 12.2.2.5), jedoch weist der überwiegende Teil der Partikel keine Hülle bzw. Vernetzung auf.

Die beiden Ansätze **H36** und **H37** zeigen wie die vorangegangenen Ansätze **H31** bis **H35** die Entstehung von Nanopartikeln. Da bei den Ansätzen **H36** und **H37** kein TEOS sondern Partikel zu der Reaktionslösung zugegeben wird, muss es sich bei den Nanostrukturen um APTMOS bzw. APTES handeln, welche unter den vorliegenden sauren Bedingungen bereits unter Etherabspaltung mit sich selber kondensieren. Dies behindert eine definierte weitere Reaktionsabfolge mit den Silica-Partikeln bzw. dem bei den Ansätzen **H31** bis **H35** zugegebenem TEOS. Außerdem ist bei der Zugabe des jeweiligen Silans in der Polymerisationslösung noch nicht umgesetztes restliches Monomer vorhanden. Damit können die Aminogruppen auch mit dem noch vorhandenen restlichen IDC reagieren und damit eine Anbindung der Polymerketten an das Silan verhindern, was die Nachteile dieser

Synthesestrategie aufzeigt. Eine Funktionalisierung der Polymerkettenenden mit Silan direkt in der Polymerisationslösung ist daher kein optimaler Syntheseweg.

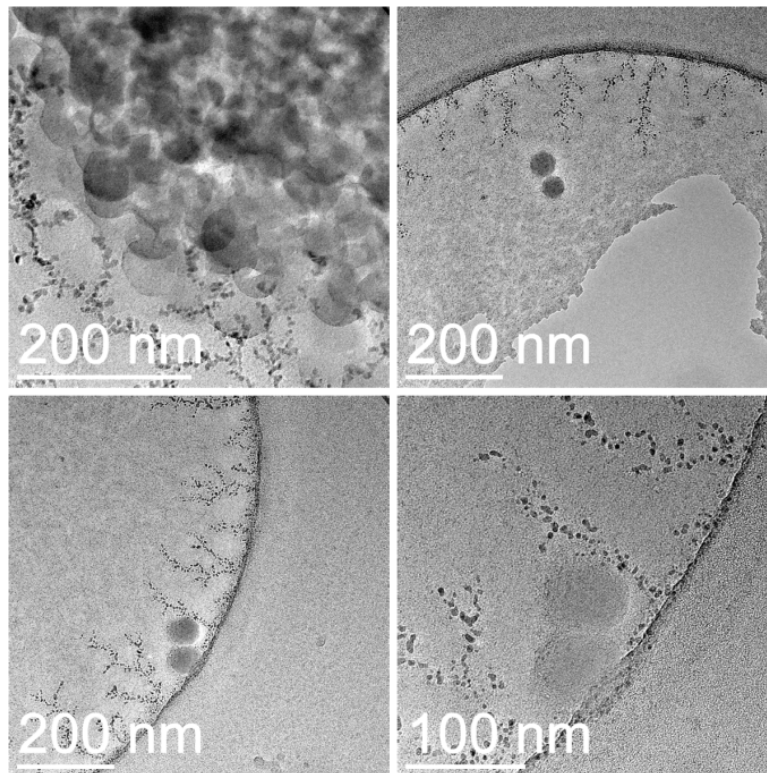


Abbildung 12.2.2.4: TEM-Abbildungen der Probe aus der Reaktionslösung von Ansatz H37.

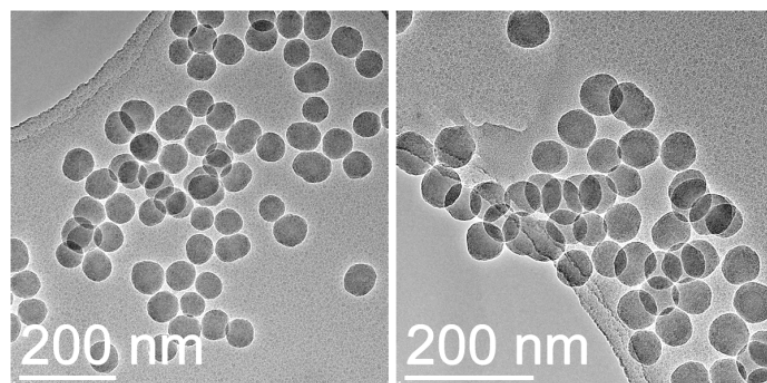


Abbildung 12.2.2.5: TEM-Abbildungen von Ansatz H37 nach der Aufarbeitung.

Bei dem Vergleich der Ergebnisse mit anderen Arbeiten ist zu beachten, dass dort unterschiedliche Systeme, Syntheseparameter, Verarbeitungen der Reaktionsmischungen und Analytikmethoden genutzt werden. Ein äußerst bedeutender Unterschied zu allen anderen Arbeiten besteht darin, dass in dieser Arbeit eine aufwändige Aufarbeitung der Hybrid-Materialien durch Filtration und ausgiebige Waschschrte nach der Synthese durchgeführt wird, wogegen in den anderen Arbeiten Hybrid-Filme ohne eine anschließende Aufarbeitung hergestellt werden. Das bedeutet, dass dort keine Abtrennung von eventuell nicht kovalent mit der anorganischen Einheit verknüpften Polymerketten stattfindet. Entsprechend findet in den

Literaturarbeiten auch keine tiefgehende Charakterisierung der gebildeten anorganischen Einheiten statt. Ahmad nutzt bei seinen Arbeiten ^[148 - 151] mit linearen Aramiden für die Polymerisation Mischungen aus 75 % bzw. 65 % 1,3-Phenylendiamin und 25 % bzw. 35 % 1,4-Phenylendiamin, welche er mit Terephthalsäuredichlorid zu einem Copolymer umsetzt. Dabei verwendet er die Monomere allerdings ohne vorherige Reinigung durch Sublimation und als Lösungsmittel nutzt er wasserfreies DMAc, welches ohne weitere Trockenschritte wie erhalten verwendet wird. Die Polymerisationen führt er jeweils bei 0 °C durch, erhöht die Temperatur jedoch bereits nach 30 bzw. 60 Minuten auf RT.

Die Zugabe eines Überschusses Säuredichlorid erfolgt dabei zum einen direkt zu Beginn der Polymerisation ^[148], welche er mit 1 h bei RT sehr kurz durchführt und wobei er berechnete Molekulargewichte des Polymers von 460 bis 7600 g/mol erwartet. Zum anderen führt er die Polymerisationen mit äquimolaren Mengen Diamin und Dichlorid durch, gibt nach 24 h Reaktionszeit bei Raumtemperatur nochmals eine kleine Menge Terephthalsäuredichlorid hinzu ^[149 - 151] und rührt die Polymerisationslösung für weitere 6 h. Zu diesen Lösungen mit säurechloridterminierten Polymerketten gibt er anschließend APTMOS hinzu und rührt die Lösungen für weitere 60 min ^[148], 6 h ^[150] bzw. 12 h ^[149, 151]. Zu diesen silanfunktionalisierten Polymerketten gibt er dann verschiedene Alkoxide (Tetramethoxysilan ^[148], Titan(IV) isopropanolat ^[149], Zirkonium(IV) isopropanolat ^[150], Aluminium(III) sec-butanolat ^[151]) und Wasser zur Bildung eines postulierten anorganischen Netzwerkes bei erhöhten Temperaturen (40 - 60 °C). Die Reaktionsmischungen werden anschließend bei verschiedenen Temperaturen zu Filmen gegossen bzw. zudem in Reaktionsgefäßen gelieren lassen ^[148]. Die eingesetzten Mengen Alkoxid bewegen sich dabei im Bereich von 0 - 60 Gew.-% bezogen auf den trockenen Hybrid-Film. Untersucht werden die mechanischen Eigenschaften wie Zugfestigkeit, Zugmodul, Härte und maximale Bruchdehnung. Dabei tritt bei der Zugfestigkeit jeweils bei etwa 10 Gew.-% der anorganischen Komponente ein Maximum im Bereich von 200 MPa verglichen mit dem reinen Copolymer (150 MPa) auf. Auch der Zugmodul und die maximale Bruchdehnung erreichen im Bereich von 7,5 - 10 Gew.-% ein Maximum, was von Ahmad auf die kovalente Verknüpfung zwischen Polymer und anorganischer Komponente zurückgeführt wird. Die Filme sind bis zu einem Gehalt von etwa 20 Gew.-% transparent und werden anschließend undurchsichtig, was mit einem Anstieg der Partikelgröße im Bereich der Wellenlänge des Lichtes und einer inhomogeneren Verteilung der anorganischen Komponente begründet wird. Eine Untersuchung der Beschaffenheit der anorganischen Komponente bzw. ob wirklich eine kovalente Verknüpfung zwischen allen

Bestandteilen vorliegt erfolgt jedoch nicht. Auch von den gelierten Proben erfolgt keine genauere Charakterisierung der gebildeten SiO₂-Strukturen.

Der Einsatz von 1,3,5-Benzoltricarbonsäurechlorid zur Synthese entsprechender verzweigter Polymere und anschließende weitere Umsetzung mit Tetramethoxysilan ^[152] führt auch zu einem Maximum der Zugfestigkeit der Filme bei etwa 10 Gew.-% SiO₂. Die Filme sind bei höheren Gehalten der anorganischen Komponente ebenfalls undurchsichtig, was wieder auf größere vorliegende Partikel zurückgeführt wird.

Eine nähere Untersuchung der anorganischen Komponente mittels Rasterelektronenmikroskopie erfolgt in Arbeiten mit ähnlichen Synthesestrategien. Dabei werden allerdings Polyimide als organische Komponente eingesetzt. So stellen Ahmad et al. ^[154] ein Polyimid ohne und ein Polyimid mit einigen OH-Seitengruppen her und erzeugen durch Zugabe von Tetraethoxysilan Hybrid-Filme mit 5 - 40 Gew.-% SiO₂. So sollen in den Filmen zum einen SiO₂-Partikel ohne kovalente Bindung zum Polymer entstehen und zum anderen SiO₂-Partikel, welche an die OH-Seitengruppen gebunden vorliegen. Ohne OH-Seitengruppen bilden sich mit steigendem SiO₂-Gehalt sphärische Silica-Partikel mit Durchmessern von 0,8 bis 10 µm und mit OH-Seitengruppen entstehen kleinere sphärische Partikel (z.B. bei 40 Gew.-% SiO₂ etwa 4 µm Durchmesser). Ein eindeutiger Nachweis, ob die Partikel dabei kovalent mit den Polymerketten verknüpft sind, erfolgt jedoch nicht. Ha et al. ^[155] setzen ein Polyamidimid in Kombination mit TEOS zur Synthese von Hybrid-Filmen ein und als Kupplungsreagenz wird APTES eingesetzt. Der SiO₂-Gehalt liegt dabei im Bereich von 2 - 10 Gew.-%, jedoch wird eine abgeänderte Zugabereihenfolge durchgeführt. Ha et al. geben TEOS dann Wasser und erst anschließend APTES hinzu. Die dabei erzeugten, überwiegend sphärischen Partikel besitzen Durchmesser von einigen zehn nm (2 Gew.-%), über 300 - 400 nm (4 Gew.-%), 700 - 800 nm (6 Gew.-%), 1 - 1,2 µm (8 Gew.-%) bis schließlich 1,5 - 2 µm (10 Gew.-%). Die Proben ohne APTES enthalten dabei größere Partikel z.B. bei 10 Gew.-% SiO₂ 3 - 3,5 µm Partikeldurchmesser im Vergleich zu 1,5 - 2 µm mit APTES. In diesem System ist die Bildung sphärischer Partikel und ein klarer Anstieg des Durchmessers mit zunehmendem SiO₂-Gehalt, sowie ein Einfluss des Silans gegeben. Chen et al. ^[158] synthetisieren ein Polyimid in NMP, welches mit APTES an den Kettenenden funktionalisiert und dann weiter mit Tetramethoxysilan umgesetzt wird. Anschließend erfolgen weitere speziellere Modifizierungen mit photosensitiven Seitengruppen bevor daraus Hybrid-Filme hergestellt werden. Eingesetzt werden SiO₂-Gehalte bis zu 26,5 Gew.-% und auch bei diesen hohen Gehalten bilden sich Nanopartikel mit einem Durchmesser im Bereich von 10 bis maximal 30 nm. Mit Polyimid ohne weitere Modifizierungen erhalten Chen et al. ^[163] in

DMAc als Lösungsmittel durch Kettenendfunktionalisierung mit APTES und anschließende Zugabe von Tetramethoxysilan Hybrid-Filme mit über 50 Gew.-% SiO₂. Dabei sind mit rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen keine definierten Partikel zu erkennen. Die Ergebnisse hinsichtlich der Bildung von sehr kleinen Nanopartikeln auch bei hohen SiO₂-Gehalten sind somit mit den in dieser Arbeit durchgeführten Versuchen vergleichbar. Wiederum deutlich größere Partikel erhalten Zhou et al. ^[161] bei der Synthese von Polyimid-Hybrid-Filmen mit DMAc als Lösungsmittel. Sie nutzen TEOS zur Synthese von Filmen mit SiO₂-Gehalten im Bereich von 0 - 40 Gew.-% und erhalten mit APTMOS als Kupplungsreagenz Partikel im Bereich von 0,3 - 0,7 µm. Ohne APTMOS entstehen deutlich größere Partikel mit Durchmessern von 2 - 3 µm und einer breiteren Größenverteilung.

Lu et al. ^[162] stellen mehrere unterschiedliche Polyimide mit jeweils variierten Diamin-Monomeren in DMAc her und nutzen APTES zur Endfunktionalisierung der Polymerketten bevor durch die Zugabe von TEOS *in situ* Silica-Partikel (bis 8 Gew.-%) synthetisiert werden. Danach wird noch ein weiteres Silan zur Bildung von Silica-Strukturen eingesetzt, welche über Wasserstoffbrückenbindungen mit dem Polyimid wechselwirken sollen. Dabei bilden sich in den Materialien SiO₂-Partikel mit einem Durchmesser im Bereich von 5 nm, welche damit wiederum deutlich kleiner sind verglichen mit den anderen Referenzen. Demgegenüber erhalten Sysel et al. ^[165] deutlich größere Partikel. Sie nutzten NMP als Lösungsmittel und stellen mit APTMOS endfunktionalisierte Polyamide her, welche anschließend weiter mit Tetramethoxysilan umgesetzt werden. Die Filme enthalten 10 bis 50 Gew.-% SiO₂ und dabei bilden sich mit APTMOS als Kupplungsreagenz Partikel mit Durchmessern im Bereich von 100 nm und ohne APTMOS deutlich größere Partikel mit 0,75 bis 1 µm Durchmesser, welche auch separierter vorliegen. Diese verschiedenen Arbeiten zeigen, dass es keinen einheitlichen Trend gibt, in welcher Weise sich in den Systemen SiO₂-Partikel bilden und wie sich diese Partikel zusammensetzen. So können die Filme aus interpenetrierenden Netzwerken bestehen, ohne dass eine einheitliche kovalente Verknüpfung zwischen den Komponenten besteht. Daneben kann der Fall eintreten, dass sich, wie in dieser Arbeit gezeigt, nach der Silanzugabe bereits Nanopartikel aus dem Silan bilden und nicht erst nach der anschließenden Tetraalkoxysilan-Zugabe. Die Entstehung größerer sphärischer SiO₂-Partikel in der Reaktionslösung ist jedoch nicht in allen Fällen gegeben und auch eine Steuerung der Partikeldurchmesser erfolgt nur grob durch die Verwendung größerer Mengen Tetraalkoxysilan, wobei die Synthese von monodispersen Populationen nicht gelingt. Die in dieser Arbeit erfolgten Anbindungsversuche der silanfunktionalisierten Polymerketten gemäß Weg A1b an unfunktionalisierte Silica-Partikel gelingen nicht. Dies zeigt, dass die in vielen

Arbeiten postulierte kovalente Anbindung der Silica-Partikel an die Polymermatrix nicht unbedingt gegeben sein muss und die Ergebnisse daher zumindest fragwürdig sind. Eine Klärung dieses Sachverhaltes erfordert eine ausgiebige Aufarbeitung der Materialien mit vielen Waschrissen, sodass nur noch kovalent angebundene Polymerketten zurückbleiben, was jedoch in keiner Arbeit durchgeführt wurde.

12.2.3 Hybrid-Materialien nach Weg A2 - Reaktion mit Silica-Core-Shell-Partikeln

Mit den folgenden Ansätzen wird die *grafting onto* Strategie mit entsprechend funktionalisierten Silica-Core-Shell-Partikeln untersucht. Dazu wird endfunktionalisiertes Poly(*m*-phenylenisophthalamid) synthetisiert und erst danach mit den jeweiligen Partikeln umgesetzt. Dabei wird das Polymer sowohl direkt aus der Polymerisationslösung genutzt, d.h. mit noch vorhandenen Oligomeren, Restmonomeren und der freigesetzten HCl, als auch in aufgearbeiteter Form unter Abtrennung dieser Beiprodukte. Der erste Ansatz der Polymersynthese (Abbildung 12.2.3.1) erfolgt ohne anschließende Aufarbeitung und in Anlehnung an die Arbeit von Ahmad et al. ^[149] und die Patente ^[118]. Dabei werden die Monomere äquimolar eingesetzt ($n(\text{MPD}) / n(\text{IDC}) = 1$, $\bar{M}_w = 55700 \text{ g/mol}$) und die Endfunktionalisierung der Polymerketten geschieht durch erneute Zugabe einer geringen Menge IDC nach 24 h.

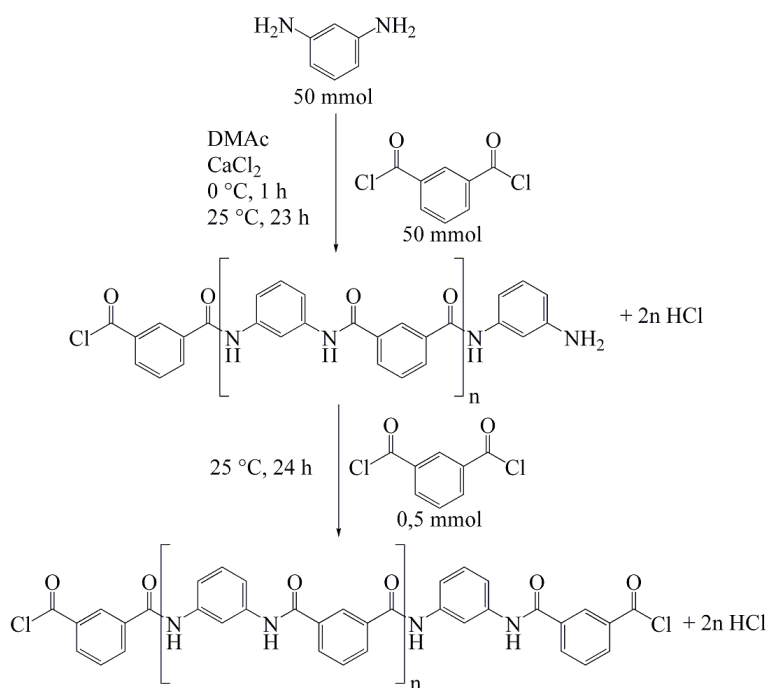


Abbildung 12.2.3.1: Reaktionsablauf der Polymersynthese für die Ansätze H38 - H40.

Die Synthese der Hybrid-Ansätze **H38** - **H40** (Abbildung 12.2.3.2) erfolgt mit je 1,5 mL dieser Polymerlösung, welche jeweils zu 0,010 g aminophenylfunktionalisierten Silica-Partikeln **18** und CaCl_2 als Additiv in NMP als Lösungsmittel zugegeben werden. Untersucht wird bei den Ansätzen, ob mit Hilfe der gängigen Kupplungsreagenzien Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) und Dimethylaminopyridin (DMAP, Steglich-Katalysator) ^[171, 209] ein Unterschied hinsichtlich der Anbindung des Polymers an die Partikel erreicht werden kann (siehe Tabelle 12.2.3.1).

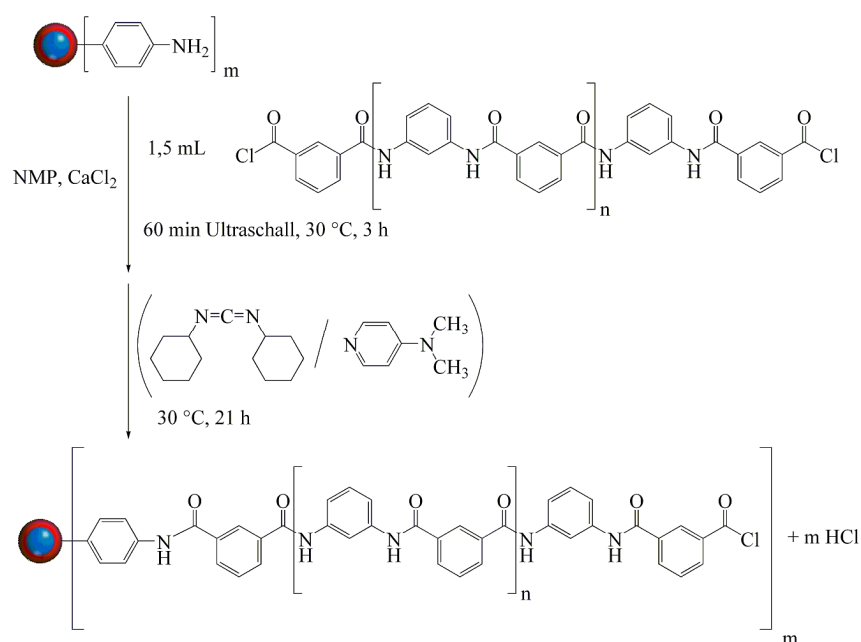


Abbildung 12.2.3.2: Reaktionsschema der Ansätze H38 - H40.

Ansatz	$m(\text{DCC})$ [g]	$m(\text{DMAP})$ [g]
H39	1	-
H40	1	0,229

Tabelle 12.2.3.1: Zugabemengen DCC und DMAP bei den Ansätzen H39 und H40.

Die eingesetzten Silica-Partikel **18** sollten entsprechend der eingesetzten 0,01 g insgesamt etwa $9 \cdot 10^{-7}$ mol Aminogruppen auf der Oberfläche besitzen. Die eingesetzte Menge an Polymer entspricht etwa einer Stoffmenge von $2 \cdot 10^{-6}$ mol, sodass ausreichend Polymerketten zur Verfügung stehen. Das zugegebene Calciumchlorid soll die Löslichkeit des Polymers in dem Reaktionsansatz verbessern, da es die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Polymerketten bricht. Als Reaktionstemperatur werden 30°C gewählt, da so eine bessere Beweglichkeit der Polymerketten, sowie ein einfacheres Aufbrechen der Wasserstoffbrückenbindungen erreicht werden soll. Gemäß den Temperaturangaben für die Polymerisation der Aramide in den Patenten ^[115, 116, 118] soll bei der Polymersynthese eine

Temperatur von 70 °C nicht überschritten werden und besser noch im Bereich von 0 - 40 °C liegen. Die Polymersynthese und anschließende Endfunktionalisierung von Ahmad ^[149] findet 30 min bei 0 °C und anschließend bei 25 °C statt. Daher wird davon ausgegangen, dass bei 30 °C keine Reaktion zwischen Lösungsmittel und Säurechlorid stattfindet. Dieser Ansatz dient der Überprüfung, ob eine generelle Anbindung des Polymers an die Partikel stattfindet. Die TEM-Abbildungen (Abbildung 12.2.3.3) der Probe aus der Reaktionslösung zeigen an einigen Partikeln anhaftendes Polymer. Nach der Aufarbeitung des Rückstandes sind allerdings fast nur noch polymerfreie Silica-Partikel zu finden (Abbildung 12.2.3.4).

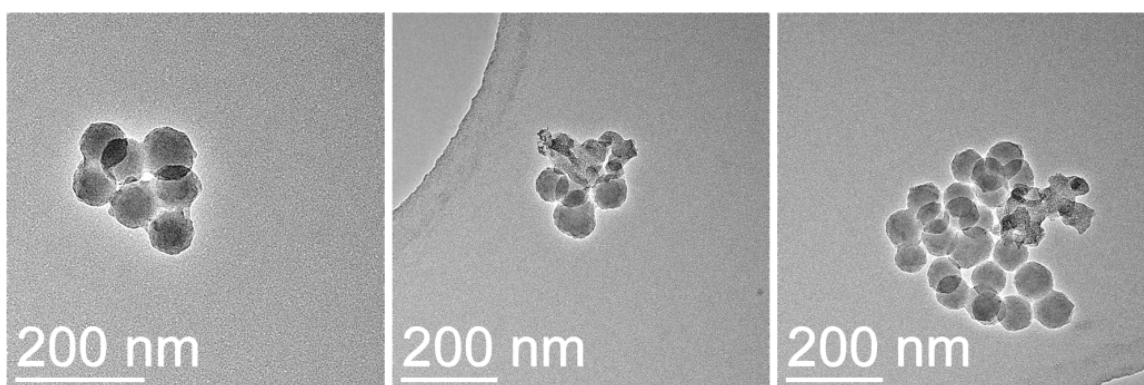


Abbildung 12.2.3.3: TEM-Abbildungen der Probe aus der Reaktionslösung von Ansatz H38.

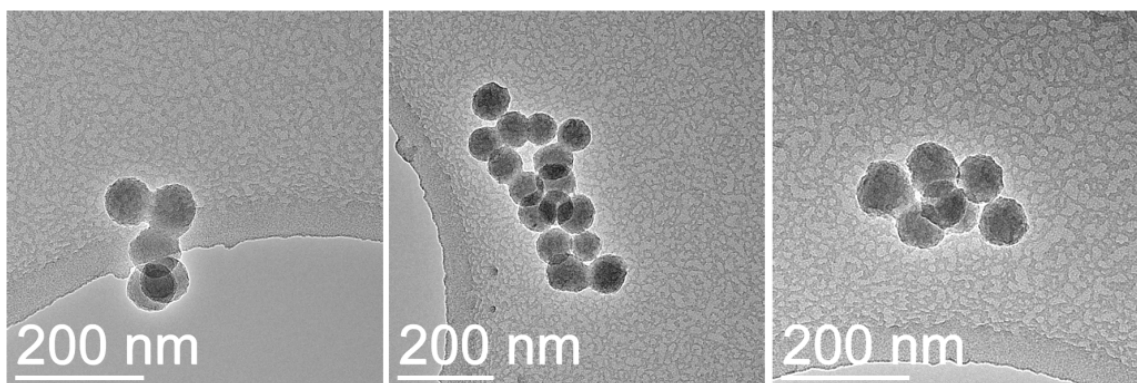


Abbildung 12.2.3.4: TEM-Abbildungen von Ansatz H38 nach der Aufarbeitung.

Da insgesamt nur sehr wenig Polymerlösung verwendet wird, somit wenige Säurechloridendgruppen in dem Reaktionsansatz vorhanden sind und der Restwassergehalt unbekannt ist, kann angenommen werden, dass ein Teil der Säurechloridendgruppen durch vorhandenes Wasser zu Carbonsäuregruppen hydrolysiert und damit für die Kupplungsreaktion inaktiviert wird. Aus diesem Grund wird in den beiden Ansätzen **H39** und **H40** versucht mit Kupplungsreagenzien inaktivierte Kettenendgruppen wieder zu aktivieren. Dazu wird einmal DCC und einmal DCC zusammen mit DMAP jeweils 3 h nach Beginn der Hybrid-Synthese hinzugegeben. Die TEM-Untersuchungen von Ansatz **H39** nach der Aufarbeitung (Anhang Abbildung G.52) zeigen gegenüber dem vorangegangenen Ansatz

jedoch keine Veränderungen. Wieder sind keine signifikanten Mengen Polymer zu erkennen, welche an die Silica-Partikel angebunden sind. Dies kann u.a. daran liegen, dass das verwendete DCC nicht reaktiv genug für eine Aktivierung und anschließende Kupplungsreaktion des Polymers mit den Partikeln ist. Aus diesem Grund wird Ansatz **H40** mit DCC in Kombination mit DMAP durchgeführt.

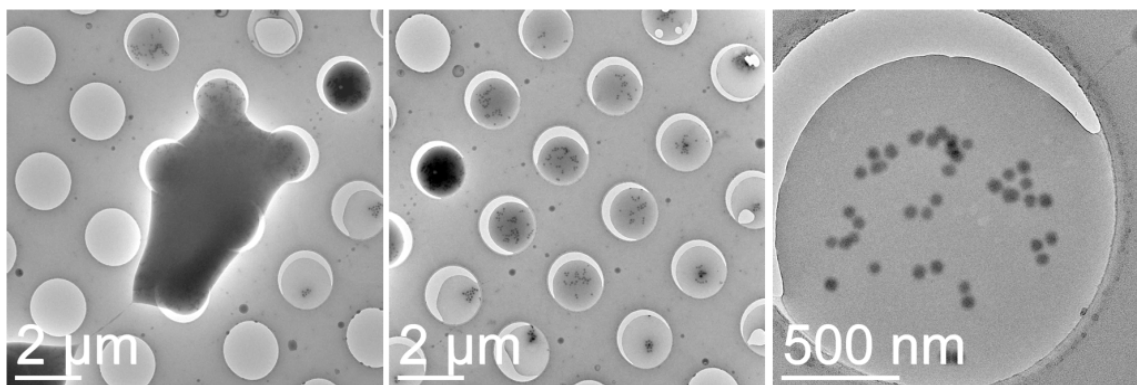


Abbildung 12.2.3.5: TEM-Abbildungen der Probe aus der Reaktionslösung von Ansatz H40.

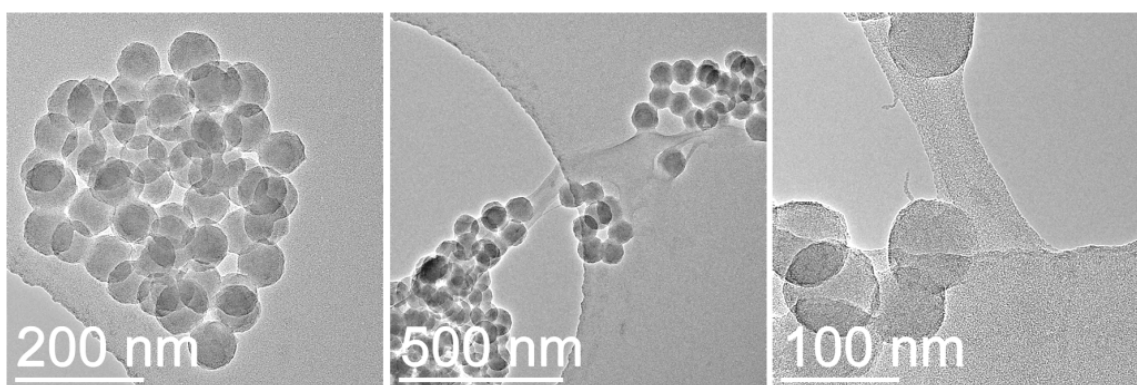


Abbildung 12.2.3.6: TEM-Abbildungen von Ansatz H40 nach der Aufarbeitung.

Die TEM-Abbildungen der Probe von **H40** aus der Reaktionslösung (Abbildung 12.2.3.5) zeigen, dass die Silica-Partikel an einigen Stellen gleichmäßig in das Polymer eingebettet sind. Nach der Aufarbeitung der Partikel sind jedoch nur noch vereinzelte Polymerreste an einigen Silica-Partikeln zu erkennen (Abbildung 12.2.3.6). Der überwiegende Teil besitzt kein angebondenes Polymer.

Dieser erste Ansatz der *grafting onto* Strategie weist in der Durchführung allerdings auch einige Fehler auf. Die auf Ahmad ^[149 - 151] zurückgehende Funktionalisierung der Polymerketten durch erneute Zugabe von IDC führt für die vorliegenden Bedingungen zu überschüssigem IDC. Gemäß der Polymeranalytik aus Kapitel 12.2 liegen nach der äquimolaren Polymersynthese etwa 0,2 mmol an Polymerketten in dem Reaktionsansatz vor, welche statistisch zur Hälfte Amino- und Säurechloridgruppen besitzen. Diese Polymerketten werden mit 0,5 mmol IDC versetzt, sodass in der Reaktionslösung mindestens ein Überschuss

von etwa 0,3 mmol IDC verbleibt. Für die Hybrid-Synthesen bedeutet dies bei einer Zugabemenge von 1,5 mL der Lösung mindestens einen vorliegenden Restmonomergehalt von $3 \cdot 10^{-6}$ mol. Dieser ist damit höher als die Anzahl der insgesamt vorhandenen Aminooberflächengruppen der Silica-Partikel. Damit können die Aminofunktionen mit diesen Restmonomeren reagieren, was eine anschließende Kupplungsreaktion mit den Polymerketten verhindert. Des Weiteren erweist sich die gewählte Synthesetemperatur nach den Ausführungen in Kapitel 15.2 als nicht sinnvoll. Die Säurechloridendgruppen des Polymers können bei diesen Temperaturen mit dem Lösungsmittel reagieren und werden als Folge dessen inaktiviert. Dies bedeutet für die weiteren Hybrid-Synthesen, dass das Polymer ohne eine anschließende Aufarbeitung nach der Polymerisation nicht nochmals durch Monomerzugabe an den Enden funktionalisiert werden sollte und dass die weiteren Versuche bei Temperaturen ≤ 0 °C durchgeführt werden müssen. Ansatz **H41** (Abbildung 12.2.3.7) wird daher entsprechend abgeändert und es werden durchgehend niedrige Temperaturen genutzt. Die Polymersynthese wird mit einer entsprechenden Menge an Monomeren durchgeführt, sodass wie bei Syntheseweg **A1b** ein großer Überschuss an Polymerketten in Relation zu den vorhandenen Oberflächengruppen der Silica-Partikel vorliegt. Der Überschuss an IDC wird bereits zu Beginn der Polymerisation hinzugegeben ($n(\text{MPD}) / n(\text{IDC}) = 0,975$, $\bar{M}_w = 5800$ g/mol) und die Zugabe von CaCl_2 zu den Hybrid-Ansätzen wird aufgrund der früheren Ausführungen bezüglich der ionischen Doppelschichten unterlassen. Als anorganische Komponente werden 0,005 g aminophenylfunktionalisierte Silica-Partikel **22** zugegeben.

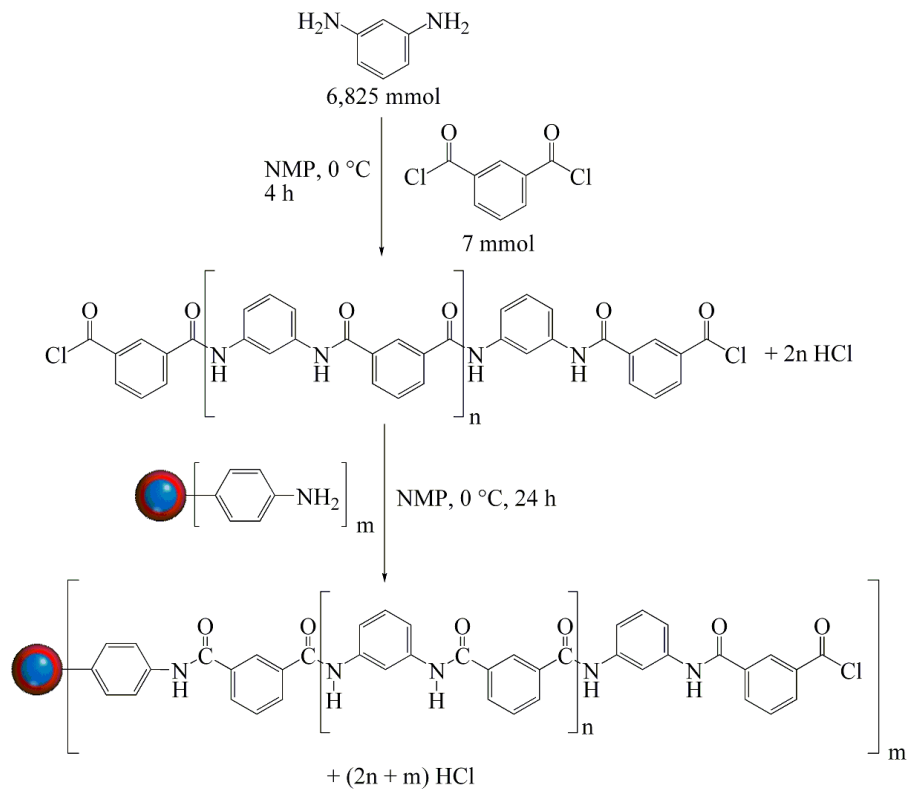


Abbildung 12.2.3.7: Reaktionsschema von Ansatz H41.

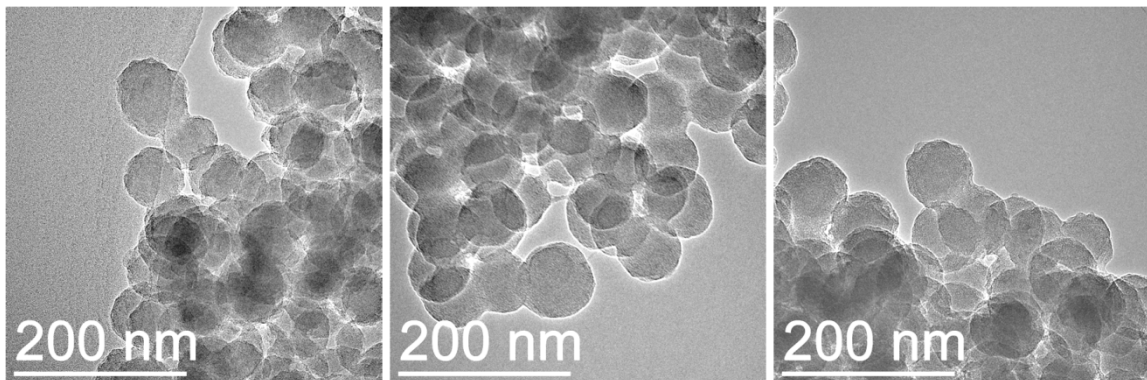


Abbildung 12.2.3.8: TEM-Abbildungen von Ansatz H41.

C-Verteilungskarte Si-Verteilungskarte

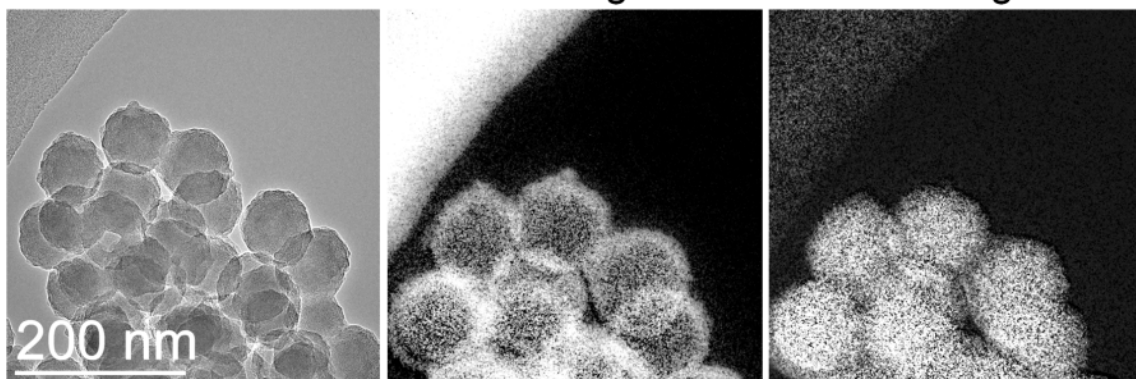


Abbildung 12.2.3.9: TEM-Abbildung der untersuchten Probenstelle und zugehörige EFTEM-Verteilungskarten von Ansatz H41.

Die TEM-Abbildungen und EFTEM-Untersuchungen (Abbildung 12.2.3.8 und 12.2.3.9) von Ansatz **H41** zeigen in höherem Maße als bei den bisherigen Ansätzen Polymer, welches an den Partikeln anhaftet, womit sich die vorgenommenen Änderungen in der Durchführung als erfolgreich erweisen. Zur weiteren Optimierung der Hybrid-Synthese wird im Vergleich zu diesem Versuch in den folgenden Versuchen noch eine Aufarbeitung der Polymerisationslösung durchgeführt, da immer noch Restmonomer nach der Polymerisation vorhanden ist und bei der Polymerisation HCl gebildet wird. Diese Komponenten gilt es durch eine entsprechende Aufarbeitung abzutrennen. Dazu wird das Poly(*m*-phenylenisophthalamid) weiterhin mit einem Überschuss an IDC synthetisiert. Die Aufarbeitung muss anschließend unter Schutzgasbedingungen mit geeigneten wasserfreien Lösungsmitteln und bei Temperaturen $\leq 0\text{ °C}$ erfolgen, damit die Säurechloridendgruppen der Polymerketten erhalten bleiben. Daher wird zur Ausfällung des Polymers aus der Polymerisationslösung getrocknetes, auf 0 °C gekühltes Chloroform unter Argon-Gegenstrom zugegeben und die Filtration des ausgefällten Polymers erfolgt mit einer gekühlten Schutzgasfritte. Das so aufgearbeitete Polymer kann dann zu den funktionalisierten Nanopartikeln in einem separaten Kolben zugegeben werden. Ansatz **H42** wird entsprechend dieser Änderungen durchgeführt und wie im vorangehenden Ansatz wird Polymer mit relativ niedrigem Molekulargewicht eingesetzt ($n(\text{MPD}) / n(\text{IDC}) = 0,975$, $\bar{M}_w = 5800\text{ g/mol}$), damit eine nicht allzu große sterische Hinderung der Polymerketten untereinander besteht. Als anorganische Komponente dienen die aminophenylfunktionalisierten Silica-Partikel **22** (Abbildung 12.2.3.10).

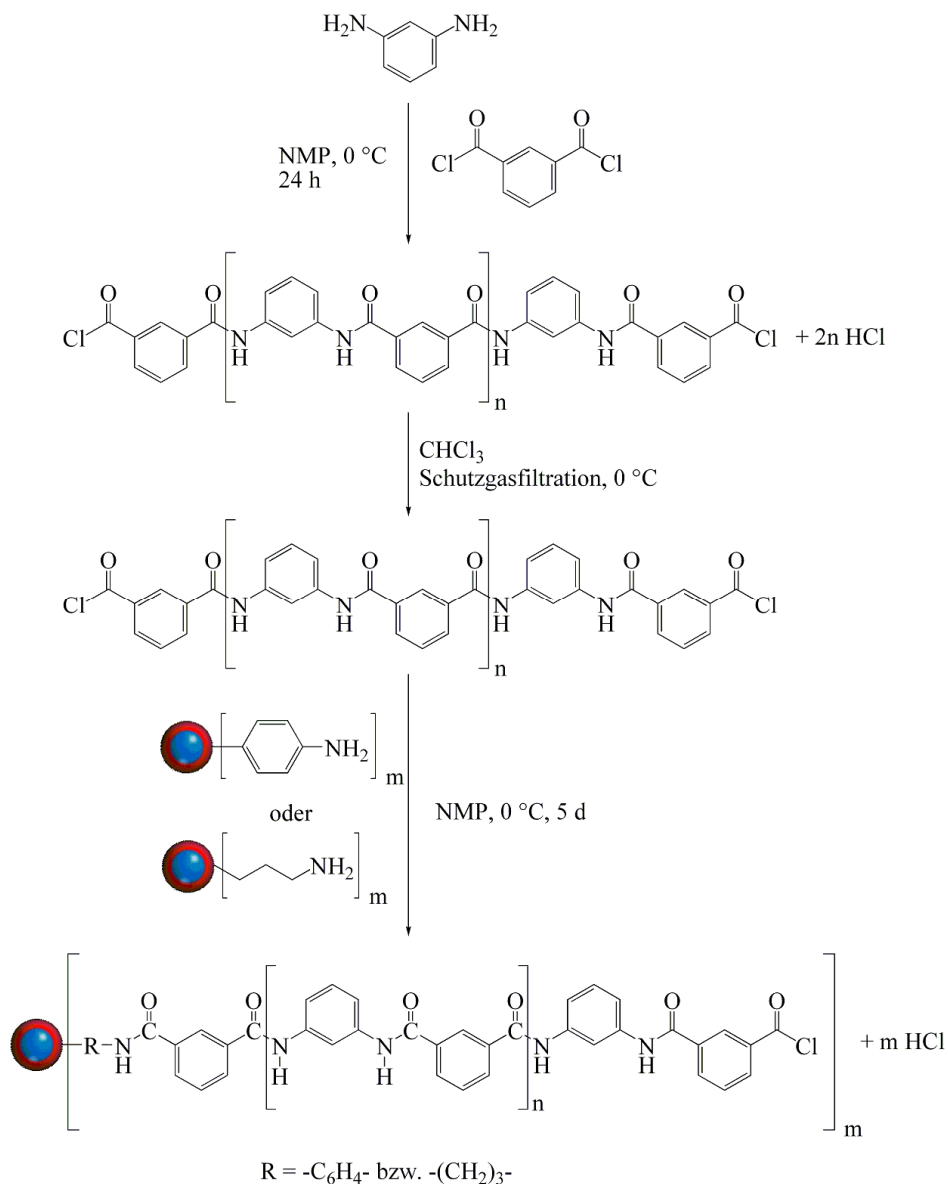


Abbildung 12.2.3.10: Reaktionsschema der Ansätze H42 und H43.

Die TEM-Abbildungen in Abbildung 12.2.3.11 zeigen, dass das Polymer an den Partikeln anhaftet und zwar sowohl vernetzend (oben links und unten rechts), als auch mit nur einem Ende angebunden (oben rechts und untere Abbildungen).

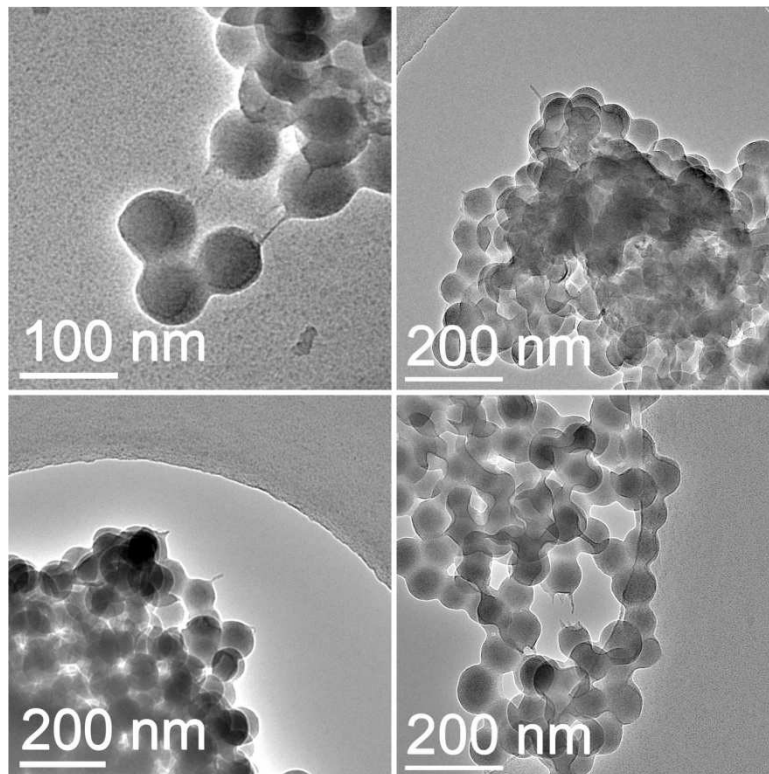


Abbildung 12.2.3.11: TEM-Abbildungen von Ansatz H42.

Zur Erzielung eines noch größeren Grades an angebundenem Polymer werden bei Ansatz **H43** die nukleophileren aminopropylfunktionalisierten Silica-Partikel **34** eingesetzt. Darüber hinaus wird das Stoffmengenverhältnis bei der Polymersynthese vergrößert, sodass Polymerketten mit höherem Molekulargewicht resultieren ($n(\text{MPD}) / n(\text{IDC}) = 0,99$, $\bar{M}_w = 12700 \text{ g/mol}$). Die TEM-Abbildungen in Abbildung 12.2.3.12 zeigen wiederum deutlich an den Partikeln anhaftendes Polymer. Im Vergleich zum vorangehenden Ansatz ist dabei ein erhöhter Anteil an angebundenem Polymer zu erkennen, sowie auch eine Vergrößerung der Anhaftungen aufgrund der größeren Kettenlänge des Polymers. Es ist sowohl zwischen zwei Partikeln verbrückendes Polymer, als auch nur an einem Partikel anhaftendes Polymer vorhanden. Die beiden Ansätze zeigen damit, dass die Aufarbeitung der Polymerisationslösung mit der Abtrennung der HCl und der niedermolekularen Spezies vor der Hybrid-Synthese zu besseren Ergebnissen hinsichtlich der Polymeranbindung führt. Die Bildung eines weißen Niederschlags im Verlauf der Synthese von Ansatz **H43** kann jedoch von Nachteil sein. Dabei kann es sich entweder um quervernetztes Hybrid-Material handeln, das ausfällt oder aber um Polymer, welches im Laufe der Zeit miteinander agglomert.

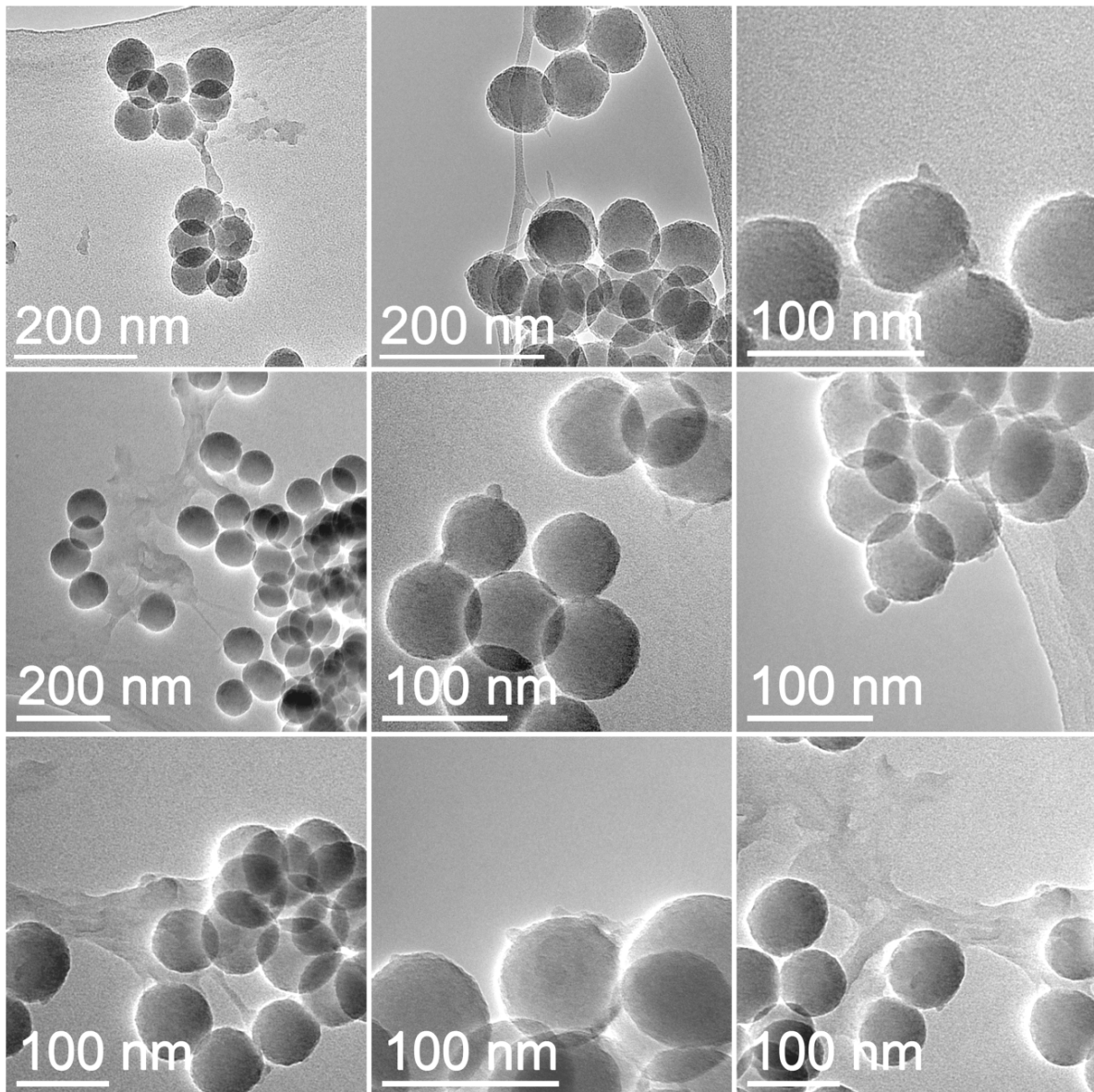


Abbildung 12.2.3.12: TEM-Abbildungen von Ansatz H43.

12.2.4 Hybrid-Materialien nach Weg B

Neben den bisherigen Ansätzen mit aminofunktionalisierten Partikeln und säurechlorid-
endfunktionalisierten Polymerketten ist auch eine Umkehrung der Synthesestrategie möglich.
Dazu wird das Poly(*m*-phenylenisophthalamid) mit einem Überschuss an 1,3-Phenylendiamin
synthetisiert, sodass aminoendfunktionalisierte Polymerketten vorliegen (Abbildung
12.2.4.1). Dies erleichtert insbesondere die Aufarbeitungsschritte, da das Polymer mit Wasser
bei Raumtemperatur ausgefällt werden kann, sodass das Ausfällen des Polymers mit
gekühltem getrocknetem Chloroform und die anschließende Abtrennung durch die gekühlte
Schutzgasfiltration entfällt. Auch die Nutzung der mit Siliciumtetrachlorid funktionalisierten
SiO₂-Partikel bietet in Hinblick auf die Anzahl der vorhandenen Oberflächengruppen, sowie

des Fehlens von Hydroxygruppen auf der Partikeloberfläche Vorteile, weil so eine Protonierung bzw. Deprotonierung der Oberflächengruppen nicht stattfinden kann. Da die Verwendung von Polymer mit höherem Molekulargewicht sich als erfolgreich herausgestellt hat, wird bei den weiteren Versuchen ein nochmals vergrößertes Stoffmengenverhältnis bei der Polymersynthese eingesetzt ($n(\text{IDC}) / n(\text{MPD}) = 0,999$, $\bar{M}_w = 33200 \text{ g/mol}$). Das so hergestellte Polymer wird mit Wasser ausgefällt, gewaschen und abfiltriert sowie sorgfältig getrocknet. Anschließend wird es mit den mit Siliciumtetrachlorid funktionalisierten SiO_2 -Partikeln **35-Cl** umgesetzt (Abbildung 12.2.4.2). Dazu werden die Partikel mit dem Polymer vorgelegt und das NMP erst in einem entsprechend gekühlten Ultraschallbad ($-5 \text{ }^\circ\text{C}$) langsam zugegeben, damit die reaktiven Oberflächengruppen nicht mit dem Lösungsmittel reagieren. Nach der Lösungsmittelzugabe werden die Partikel kurz dispergiert und die Hybrid-Synthese anfangs unter gekühlten Bedingungen ($0 \text{ }^\circ\text{C}$) durchgeführt. Unter den gekühlten Bedingungen löst sich das Polymer jedoch nicht vollständig, sodass nach gewisser Zeit zu erhöhten Reaktionstemperaturen ($50 \text{ }^\circ\text{C}$) übergegangen wird, worauf sich das Polymer vollständig löst.

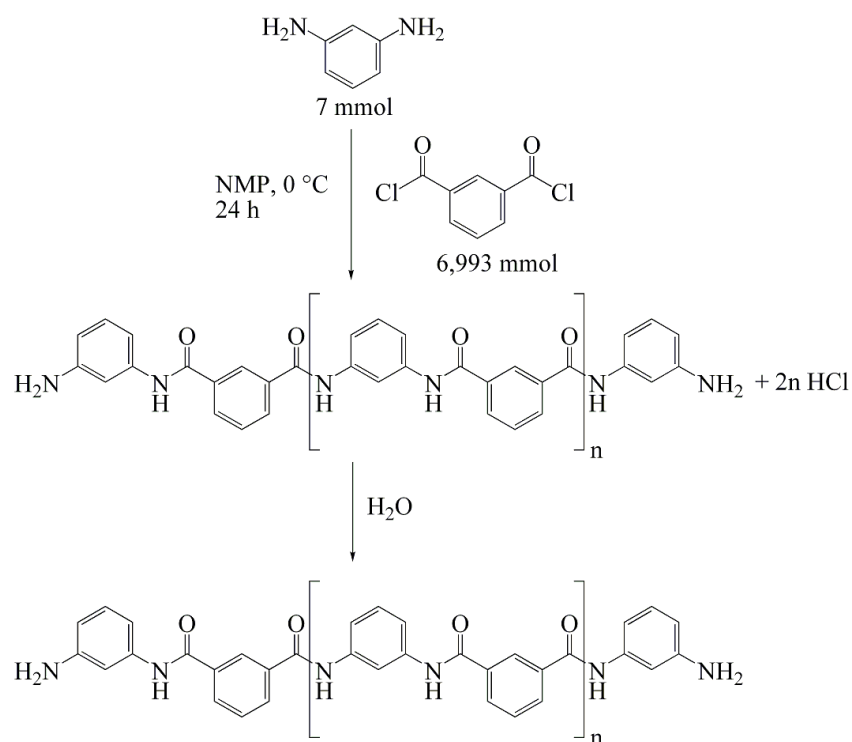


Abbildung 12.2.4.1: Reaktionsschema für mit Aminogruppen endfunktionalisiertes Polymer.

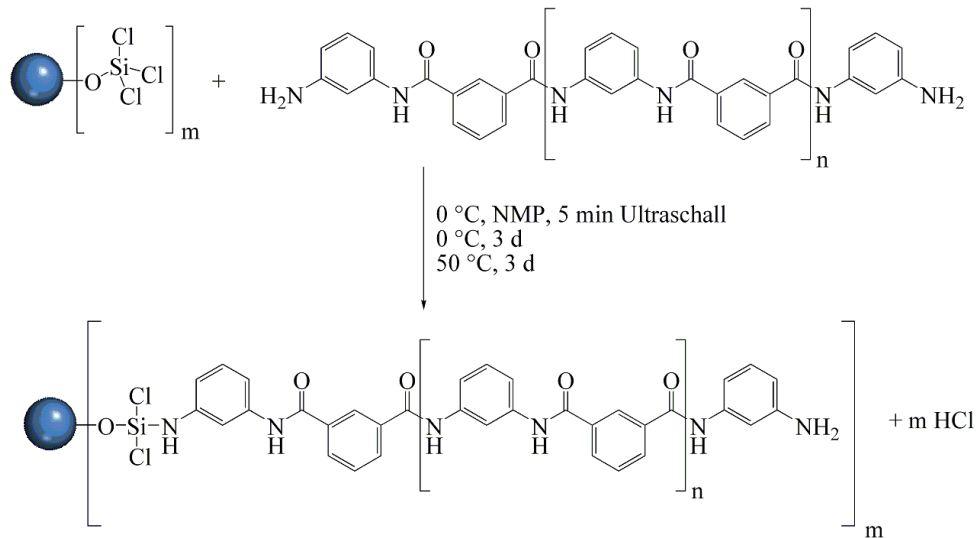


Abbildung 12.2.4.2: Reaktionsschema für Ansatz H44.

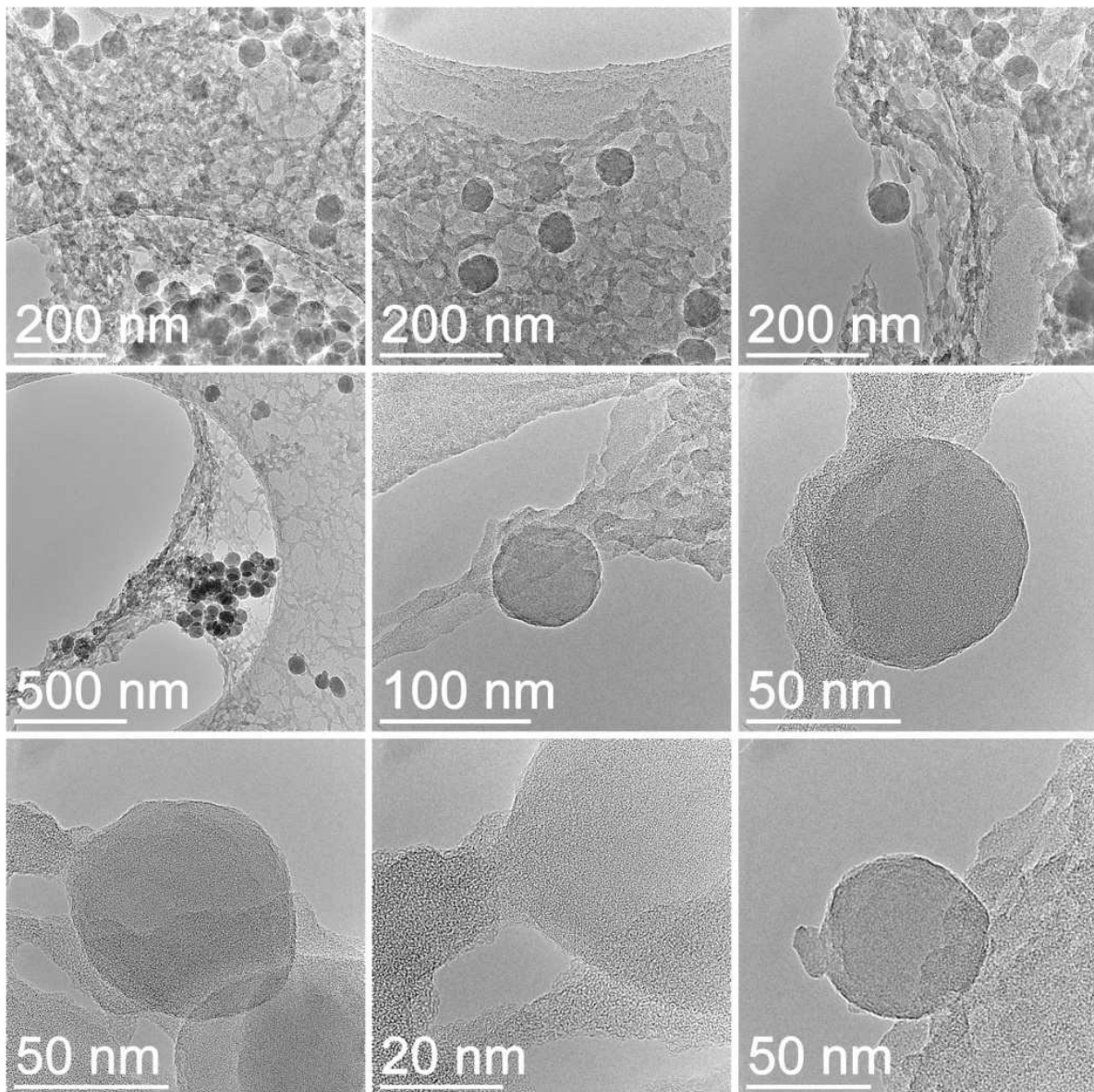


Abbildung 12.2.4.3: TEM-Abbildungen von Ansatz H44 nach Aufarbeitung mit NMP.

Ansatz **H44** dient neben der Überprüfung der Synthesestrategie auch der Optimierung der Aufarbeitung, da Polymer mit deutlich höherem Molekulargewicht eingesetzt wird. Dazu werden jeweils nach den einzelnen Waschschritten TEM-Proben hergestellt und auf nicht an die Partikel angebundene Polymerreste hin überprüft. Bei Vorhandensein von nicht kovalent gebundenem Polymer wird die Aufarbeitung mit konz. Schwefelsäure statt NMP fortgesetzt. Die TEM-Analyse nach dem ersten Aufarbeitungsschritt zeigt ausschließlich Silica-Partikel, welche von Polymer umgeben sind. Die TEM-Abbildungen (Abbildung 12.2.4.3) zeigen das faserartig strukturierte Poly(*m*-phenylenisophthalamid), welches die Silica-Partikel in gut verteilter Form enthält (Abbildungen oben). Die unteren Abbildungen zeigen darüber hinaus auch, dass die Partikel an die Polymerketten angebunden sind und nicht etwa nur auf der netzartigen Polymermatrix aufliegen. Da noch sehr viel Polymer vorhanden ist, wird die Probe einer weiteren Aufarbeitung mit konz. Schwefelsäure unterzogen. Die TEM-Untersuchung nach dem zweiten Aufarbeitungsschritt (Abbildung 12.2.4.4) zeigt weiterhin in das Polymer eingebettete Silica-Partikel bzw. einzelne Silica-Partikel mit anhaftendem Polymer. Daher wird der Rückstand einer weiteren Aufarbeitung mit konzentrierter Schwefelsäure unterzogen, damit das restliche, nicht kovalent gebundene Polymer entfernt wird. Die Untersuchung der Partikel nach diesem dritten Aufarbeitungsschritt (Abbildung 12.2.4.5) zeigt dann keine netzartige Polymermatrix mehr, jedoch weiterhin an den Partikeln anhaftendes Polymer. Die entsprechenden EFTEM-Verteilungskarten (Abbildung G.62 und 12.2.4.6 sowie Anhang Abbildung G.59 bis G.61) zeigen C-haltige Hüllen um die Partikel. Aufgrund der zeitlich langwierigen Aufarbeitung sind die Partikel und das Polymer allerdings über lange Zeit der konzentrierten Schwefelsäure ausgesetzt, sodass auch eine Schädigung und Verkürzung der Polymerketten damit einhergeht. In weiteren Ansätzen wird daher die Aufarbeitung dahingehend optimiert, dass die Verweilzeit in der konzentrierten Schwefelsäure möglichst kurz ist. Im Hinblick auf die Aufarbeitungsschritte des Polymers ist die Synthesestrategie weitaus einfacher durchzuführen. Durch die Aminoendgruppen und die dadurch mögliche wässrige Aufarbeitung entfallen die aufwändige Ausfällung des Polymers mit gekühltem wasserfreiem Chloroform und die anschließende Filtration unter Schutzgas bei niedrigen Temperaturen. Die Trocknung des Polymers im Vakuum bei erhöhten Temperaturen verschlechtert allerdings die Eigenschaften des Polymers bezüglich einer Wiederauflösung in NMP bei 0 °C. Bei der Nutzung von Polymer mit hohem Molekulargewicht ($n(\text{IDC}) / n(\text{MPD}) = 0,999$, $\bar{M}_w = 33200 \text{ g/mol}$) verbleiben ungelöste Reste bei der Hybrid-Synthese zurück, welche auch bei Raumtemperatur nicht komplett in Lösung gehen. Ein vollständiges Auflösen des gesamten Polymers erfordert daher erhöhte

Temperaturen (50 °C). Dabei sind aber keine Nebenreaktionen zwischen Si-Cl-Funktionen und NMP zu erwarten ^[210].

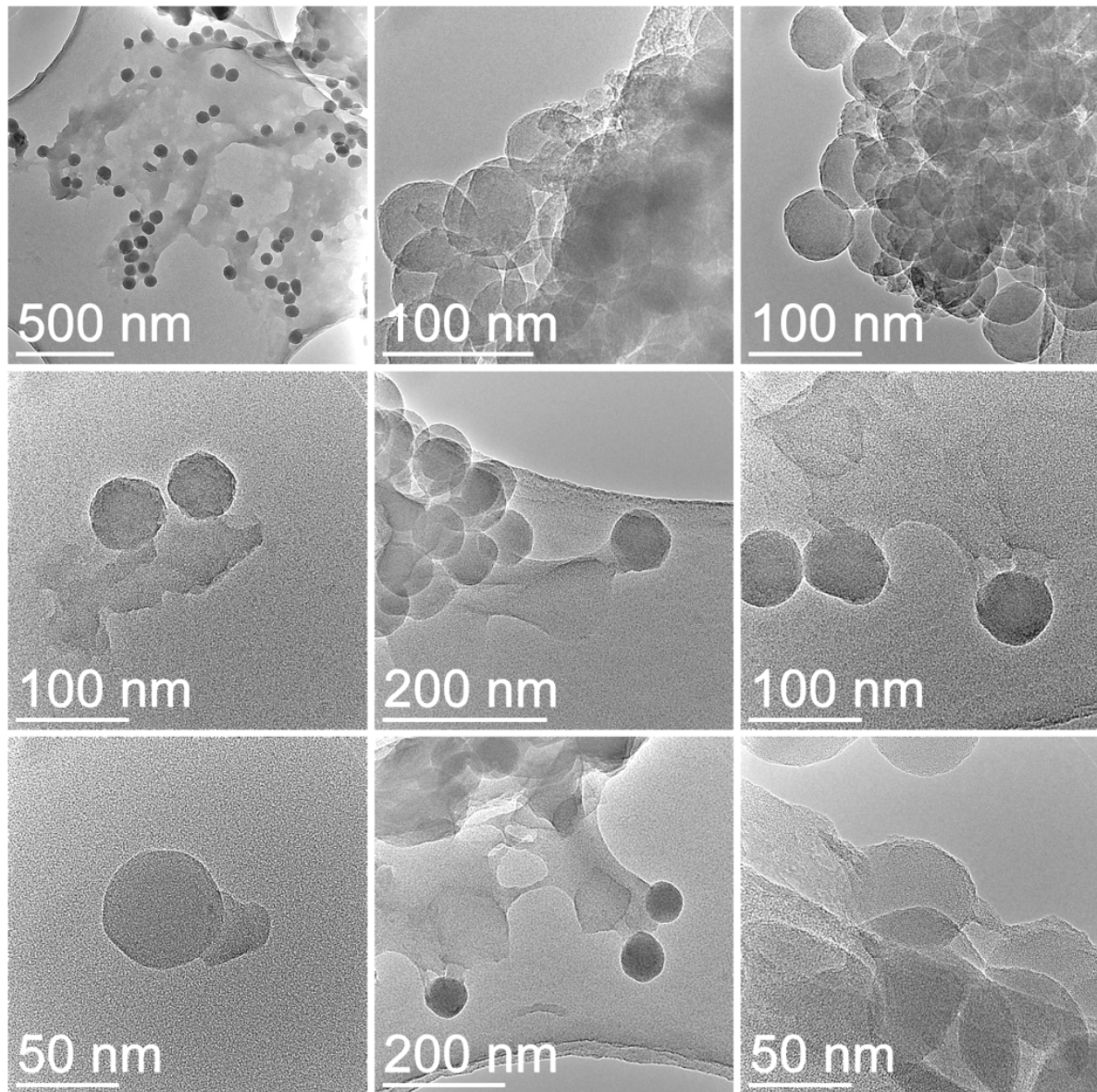


Abbildung 12.2.4.4: TEM-Abbildungen von Ansatz H44 nach der Aufarbeitung mit konz. H₂SO₄.

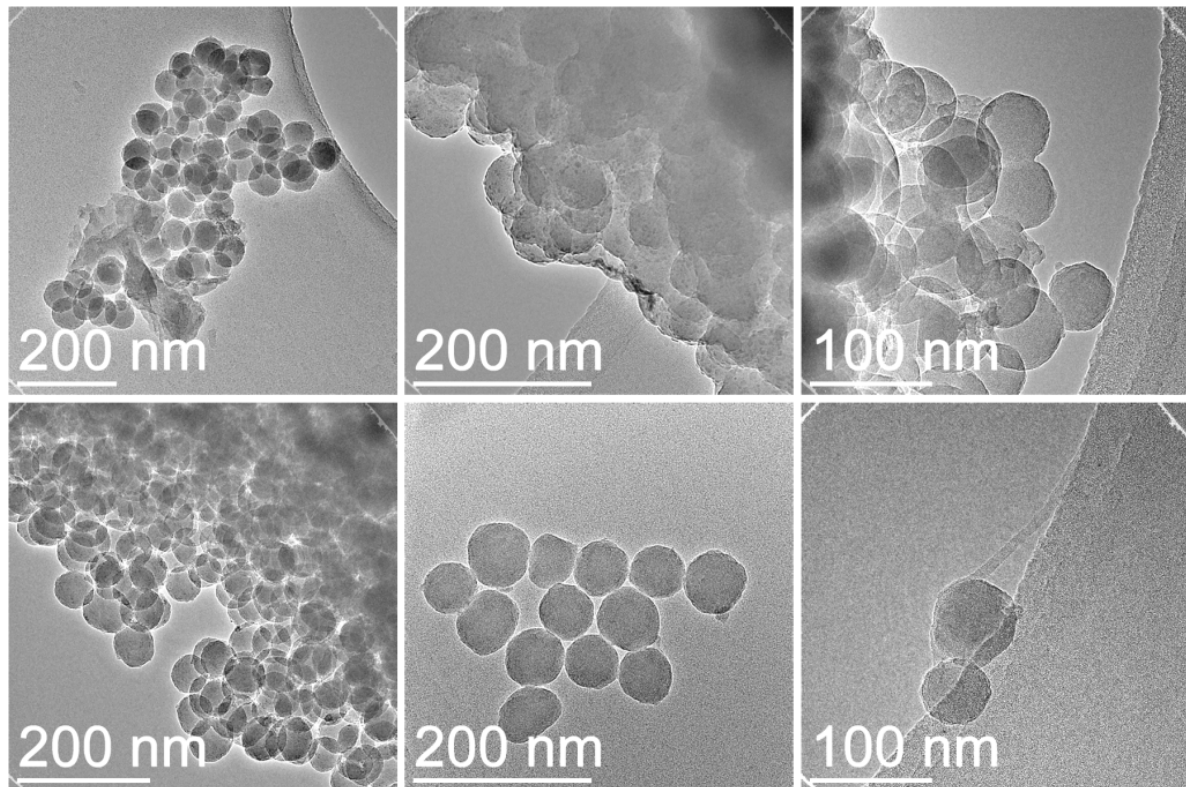


Abbildung 12.2.4.5: TEM-Abbildungen von Ansatz H44 nach zweimaliger Aufarbeitung mit konz. H_2SO_4 .

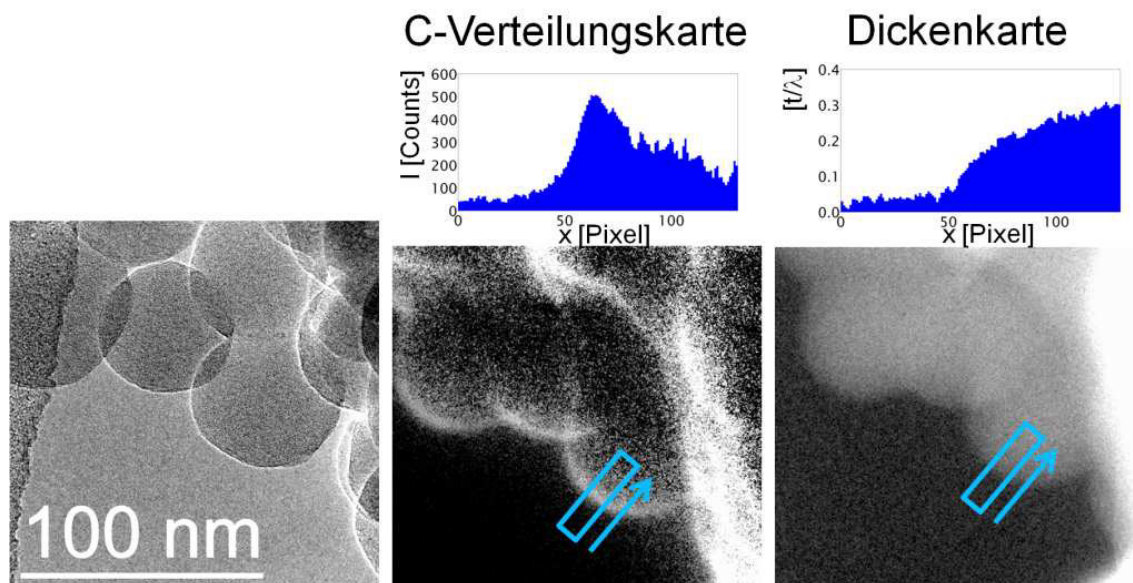


Abbildung 12.2.4.6: TEM-Abbildung der untersuchten Probenstelle von Ansatz H44 nach zweimaliger Aufarbeitung mit konz. H_2SO_4 und zugehörige EFTEM-Verteilungskarten mit Intensitätsprofilen.

In den Ansätzen **H45** und **H46** wird die Hybrid-Synthese jeweils nur einen Tag bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt und dann die Reaktionstemperatur aufgrund des schlechten Wiederauflösungsverhaltens des Polymers bereits auf $50\text{ }^\circ\text{C}$ erhöht. Variiert wird bei diesen Ansätzen die Aufarbeitung. Ansatz **H45** wird, wie alle Versuche bisher, direkt mit einer Glasfritte abfiltriert und anschließend mit NMP gewaschen. Für den darauffolgenden Waschschritt mit konz. H_2SO_4 wird diese auf $60\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt, was zwei Vorteile mit sich

bringt. Zum einen löst sich das Polymer noch besser in der erwärmten H_2SO_4 und zum anderen sinkt die Viskosität der Säure, sodass sie schneller durch die Glasfritte fließt und damit die Aufarbeitungszeit verkürzt. Aufgrund des deutlich besseren Lösungsverhaltens der langen Polymerketten in warmer Schwefelsäure wird die Aufarbeitung damit in Ansatz **H46** nochmals modifiziert. Dabei wird in Anlehnung an die Aufarbeitung des eingesetzten Polymers das Reaktionsgemisch des Hybrid-Ansatzes nach der Reaktion ebenfalls durch Eintropfen in dest. Wasser ausgefällt, abfiltriert und anschließend getrocknet. Nach der Trocknung wird das Material direkt bei $60\text{ }^\circ\text{C}$ in konz. H_2SO_4 gelöst und abfiltriert. Die Partikel mit dem angebondenen Polymer bleiben in der Glasfritte zurück und das restliche, nicht kovalent gebundene Polymer wird durch die ausgiebige Waschprozedur (400 mL $60\text{ }^\circ\text{C}$ warme konz. H_2SO_4 , 200 mL bidest. Wasser, 200 mL NMP, bidest. Wasser und EtOH) entfernt. Die Untersuchung der aufgearbeiteten Probe von Ansatz **H45** zeigt deutlich an den Silica-Partikeln anhaftendes Polymer. Dies ist aus den TEM-Abbildungen (Abbildung 12.2.4.7) als auch aus den entsprechenden EFTEM-Untersuchungen (Abbildung 12.2.4.8 und Anhang Abbildung G.64 sowie G.65) ersichtlich, welche eindeutig eine C-haltige Hülle um die Partikel als auch anhaftende C-haltige Polymerstränge zeigen. Diese Beobachtungen sind ebenfalls bei den TEM-Untersuchungen des Ansatzes **H46** (Abbildung 12.2.4.9) ersichtlich, welcher noch intensiver aufgearbeitet wird. Die Abbildungen zeigen auch nach der noch intensiveren Aufarbeitung an den Partikeln anhaftendes Polymer, was durch die entsprechenden EFTEM-Untersuchungen (Abbildung 12.2.4.10 und Anhang Abbildung G.67 bis G.69) bestätigt wird. Damit liegt eine erfolgreiche kovalente Anbindung des langkettigen mit Aminoendgruppen funktionalisierten Poly(*m*-phenylenisophthalamid)s an die mit SiCl_4 funktionalisierten Silica-Partikel vor und es kann gezeigt werden, dass auch Weg **B** zur erfolgreichen Synthese des erwünschten Hybrid-Materials genutzt werden kann. Als nachteiliger Aspekt erweist sich allerdings die Tatsache, dass zur Klärung der kovalenten Anbindung der genutzten sehr langen Polymerketten ein intensives Waschen mit warmer konz. H_2SO_4 erforderlich ist. Da wegen der Silica-Partikel Glasfritten mit einer Porengröße von 5 erforderlich sind, entstehen so lange Verweilzeiten des Hybrid-Materials in der H_2SO_4 , was mit einer Schädigung der Polymerketten einhergeht.

Insgesamt kann mit den Versuchen aus Kapitel 12.2 eine erfolgreiche Synthese von Hybrid-Materialien gemäß der *grafting onto* Strategie nachgewiesen werden. Diese Erkenntnisse werden im Weiteren für vergleichbare Synthesen mit MWNTs anstelle der SiO_2 -Komponente genutzt.

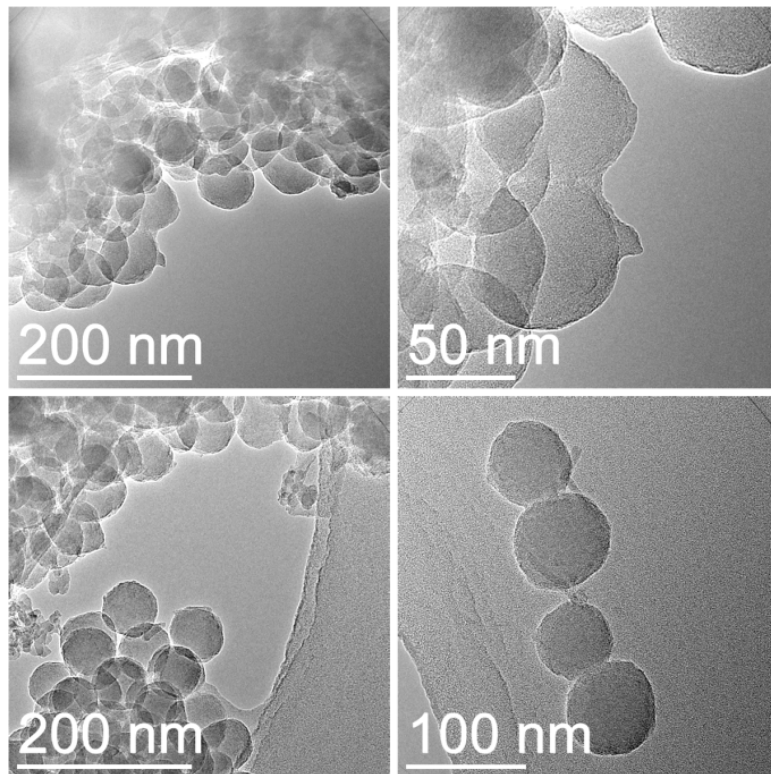


Abbildung 12.2.4.7: TEM-Abbildungen von Ansatz H45 nach der Aufarbeitung.

C-Verteilungskarte

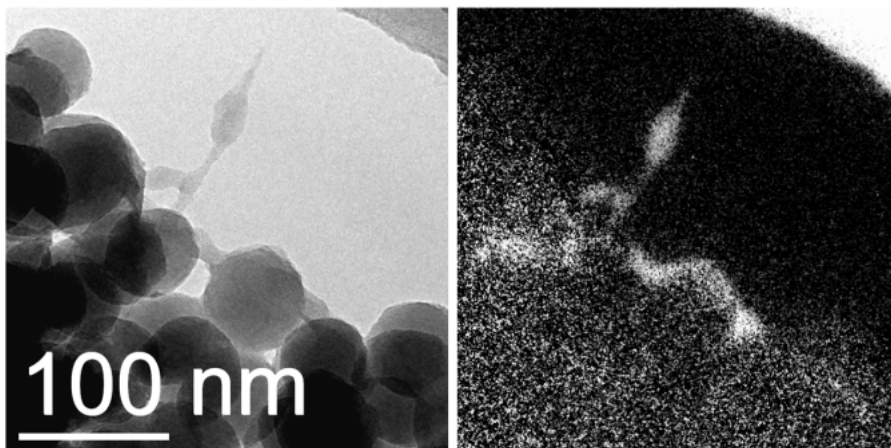


Abbildung 12.2.4.8: TEM-Abbildung der untersuchten Probenstelle von Ansatz H45 nach der Aufarbeitung und zugehörige EFTEM-C-Verteilungskarte.

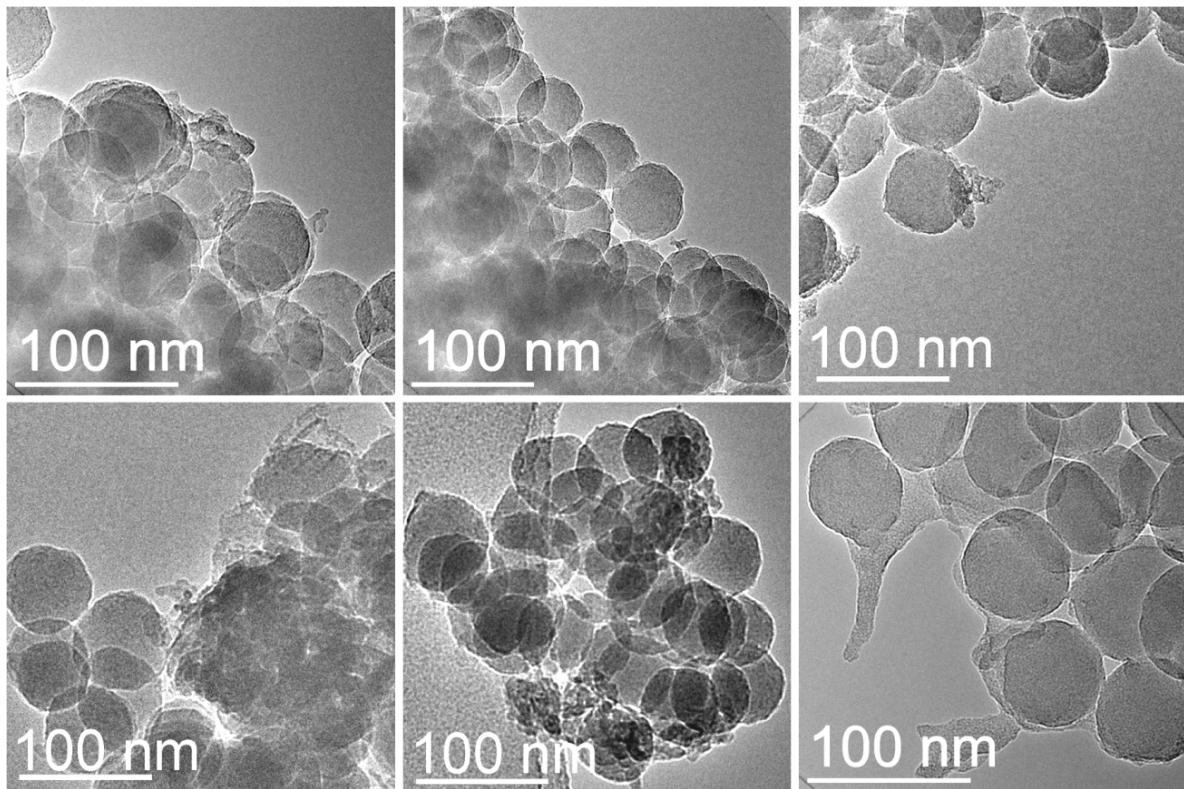


Abbildung 12.2.4.9: TEM-Abbildungen von Ansatz H46 nach der Aufarbeitung.

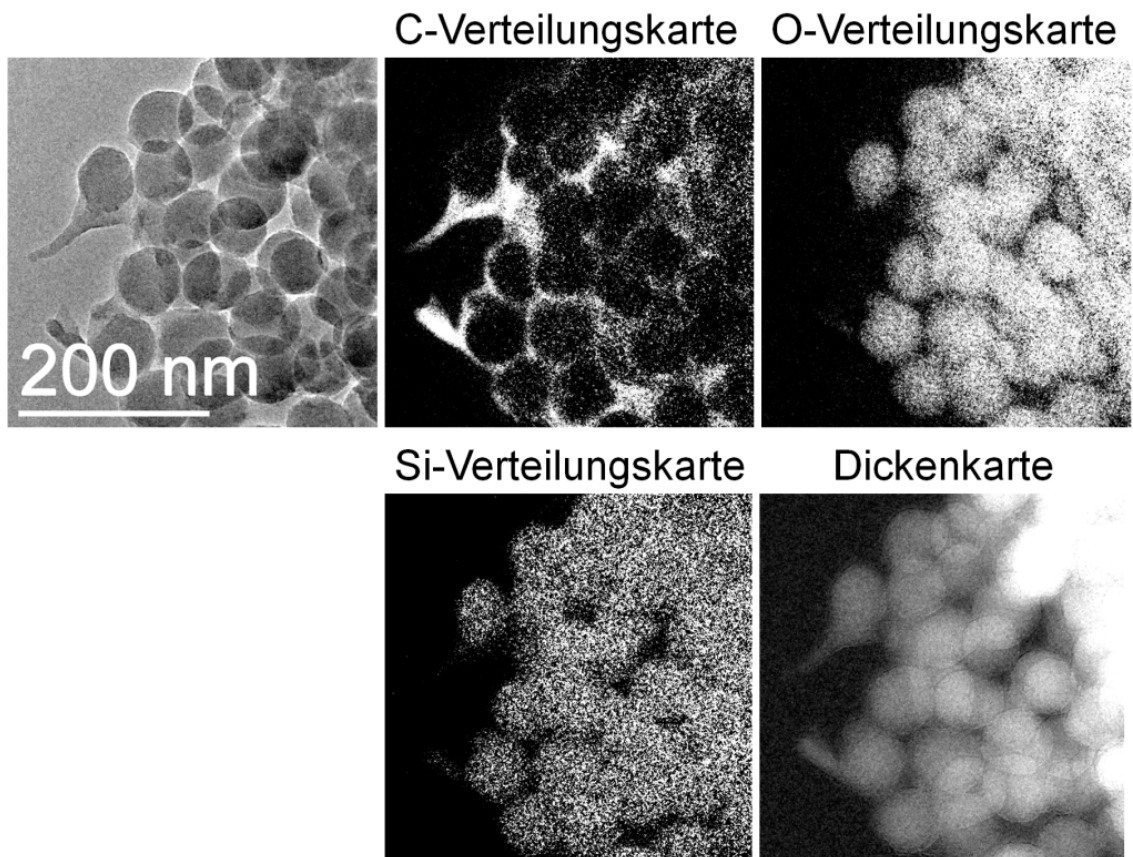


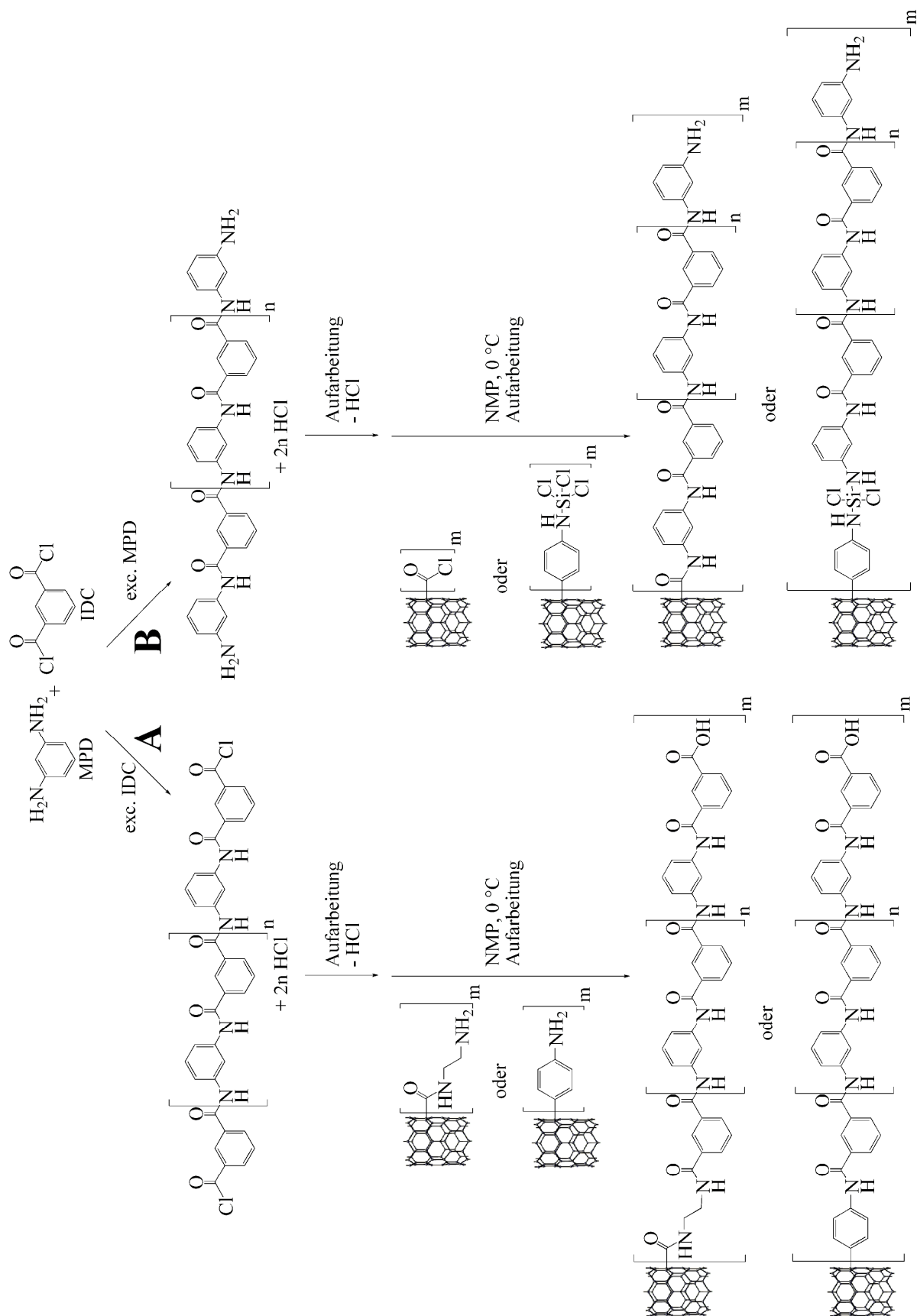
Abbildung 12.2.4.10: TEM-Abbildung der untersuchten Probenstelle von Ansatz H46 nach der Aufarbeitung und zugehörige EFTEM-Verteilungskarten.

12.3 MWNT-Poly(*m*-phenylenisophthalamid)-Hybrid-Materialien

12.3.1 Hybrid-Materialien nach Weg A

Im folgenden Kapitel wird die Synthese von Hybrid-Materialien aus MWNTs und Poly(*m*-phenylenisophthalamid) durchgeführt. Nach den Ergebnissen der Synthesen von SiO₂-Hybrid-Materialien aus Kapitel 12.1 wird dabei auf Versuche gemäß der *grafting from* Strategie verzichtet und es wird die *grafting onto* Strategie genutzt. Wie bereits in Kapitel 12.2 ausgeführt sind die in Abbildung 12.3.1.1 gezeigten generellen Wege **A** und **B** mit amino- bzw. säurechloridterminierten Polymerketten möglich. Dementsprechend werden die mit den jeweiligen Gruppen funktionalisierten MWNTs eingesetzt.

Die ersten dazu durchgeführten Ansätze **H47** - **H49** (Abbildung 12.3.1.2) werden nach Weg **A** mit säurechloridterminiertem Polymer und mit den aminofunktionalisierten MWNTs von NanoLab durchgeführt. Dazu wird jeweils Poly(*m*-phenylenisophthalamid) mit einem Stoffmengenverhältnis der Edukte von $n(\text{MPD}) / n(\text{IDC}) = 0,99$ ($\bar{M}_w = 12700 \text{ g/mol}$) synthetisiert und gemäß den Synthesen in Kapitel 12.2.3 mit gekühltem getrocknetem Chloroform ausgefällt. Dementsprechend wird das Polymer mit einer gekühlten Schutzgasfritte abfiltriert und anschließend zu den MWNTs zugegeben. Variiert wird bei den Ansätzen die Menge an eingesetzten MWNTs sowie deren Funktionalisierung (siehe Tabelle 12.3.1.1). Das Waschen der Produkte erfolgt jeweils mit 400 mL auf 50 °C erwärmtem NMP und wird bei Ansatz **H50** mit den unfunktionalisierten Baytubes hinsichtlich ausreichender Waschschrte zur vollständigen Entfernung aller nicht kovalent angebundener Polymerketten überprüft und verglichen.


 Abbildung 12.3.1.1: Synthesestrategien für MWNT-Poly(*m*-phenylenisophthalamid)-Hybrid-Materialien.

Ansatz	$m(\text{MWNTs})$	MWNTs
H47	0,0005 g	NanoLab
H48	0,0003 g	NanoLab
H49	0,0001 g	NanoLab
H50	0,0001 g	Baytubes

Tabelle 12.3.1.1: Syntheseparameter der Ansätze H47 - H50.

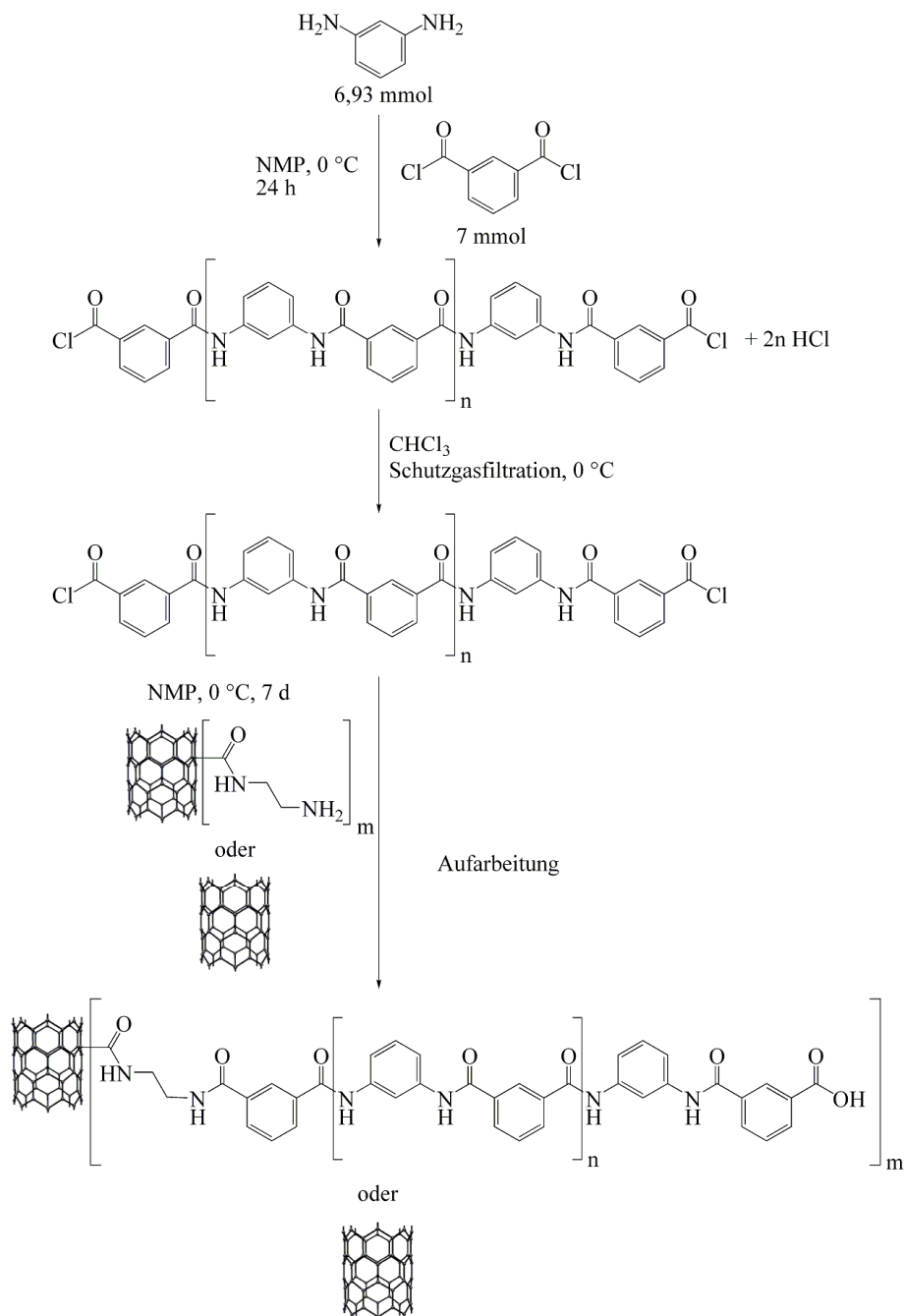


Abbildung 12.3.1.2: Reaktionsschema der Ansätze H47 - H50.

Die TEM-Abbildungen von Ansatz **H47** in Abbildung 12.3.1.3 zeigen deutlich an den Nanotubes anhaftendes Polymer. Die Polymerstränge liegen sowohl verbrückend zwischen einzelnen Nanotubes als auch einzeln angebunden vor. Damit zeigt sich eine erfolgreiche Anbindung des Polymers an die MWNTs mit der gewählten Synthesestrategie. Dies ist auch

bei Ansatz **H48** und Ansatz **H49** der Fall (Abbildung 12.3.1.4 und 12.3.1.6). Die entsprechenden Untersuchungen von Ansatz **H48** mit EFTEM (Abbildung 12.3.1.5) zeigen deutlich, dass es sich bei den Anhaftungen um Polymer handelt, denn neben den C-Verteilungskarten werden auch F- und Si-Verteilungskarten aufgenommen. Diese zeigen jedoch keine Intensitäten in den Abbildungen, sodass es sich bei den entsprechenden Probenstellen um anhaftendes Poly(*m*-phenylenisophthalamid) und nicht um Schliff fett-Reste handelt. Eine zunehmende Menge an anhaftendem Polymer von Ansatz **H47** zu **H49** aufgrund der geringeren Menge an eingesetzten MWNTs ist nicht zu beobachten.

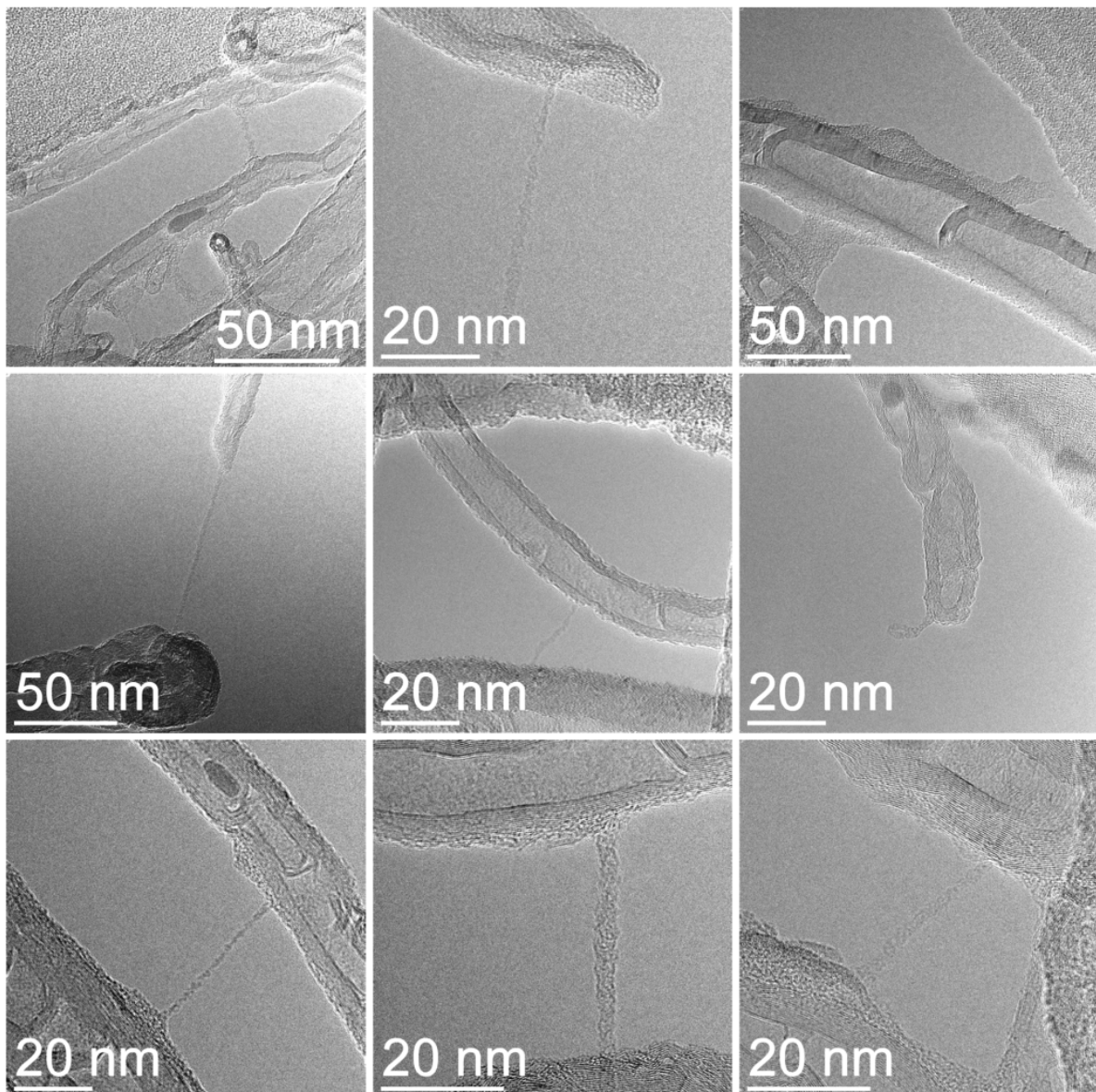


Abbildung 12.3.1.3: TEM-Abbildungen von Ansatz H47.

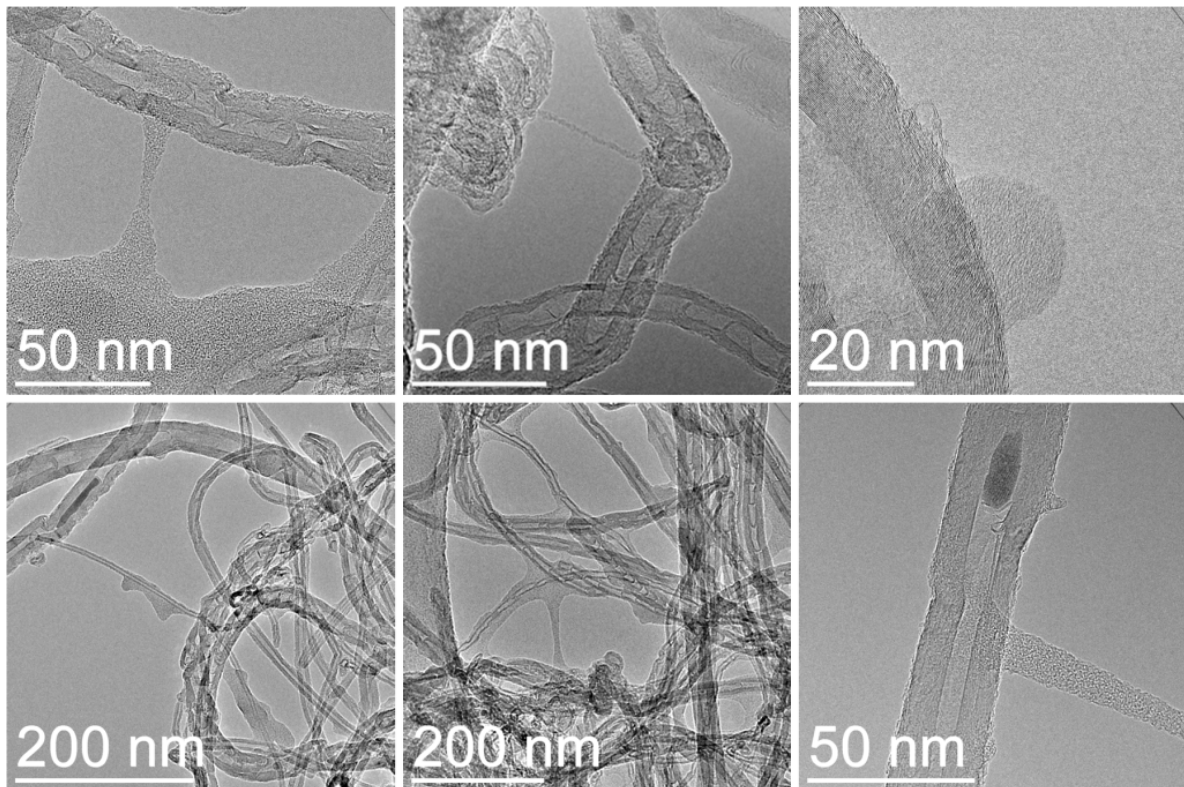


Abbildung 12.3.1.4: TEM-Abbildungen von Ansatz H48 nach der Aufarbeitung.

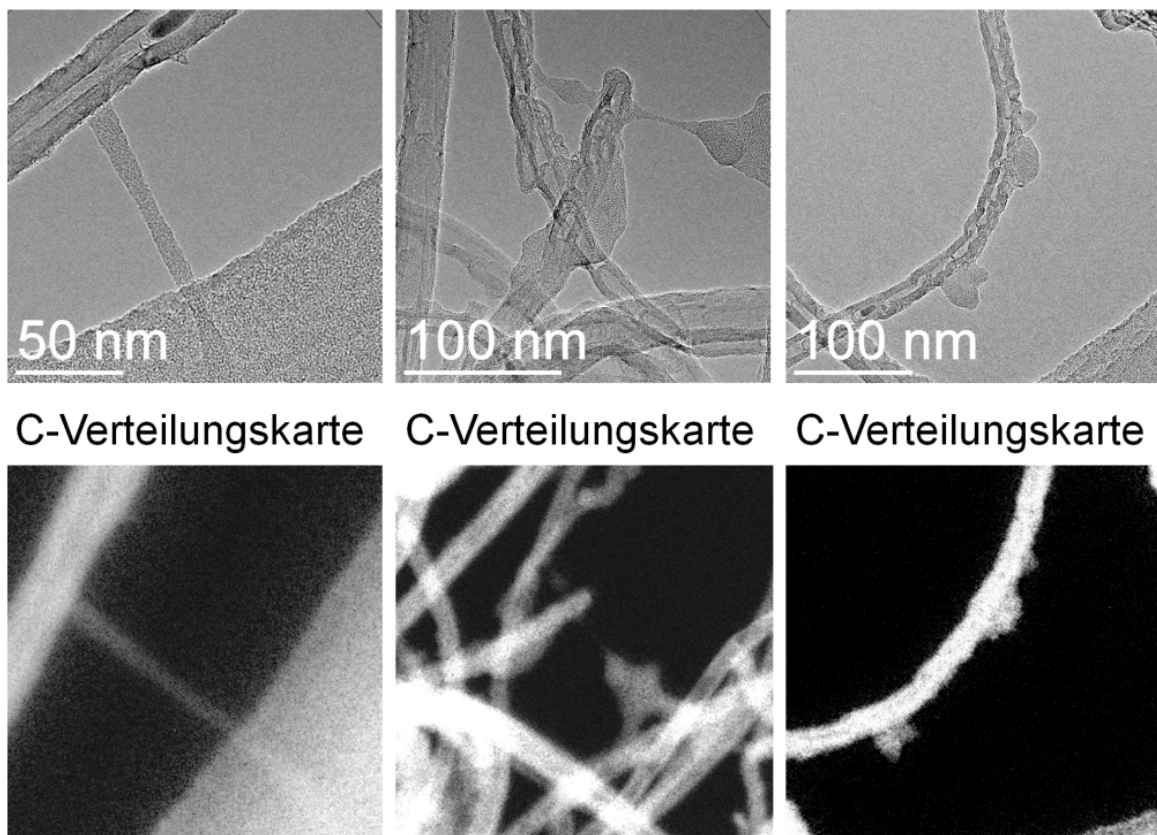


Abbildung 12.3.1.5: TEM-Abbildungen der untersuchten Probenstellen (oben) und zugehörige EFTEM C-Verteilungskarten (unten) von Ansatz H48.

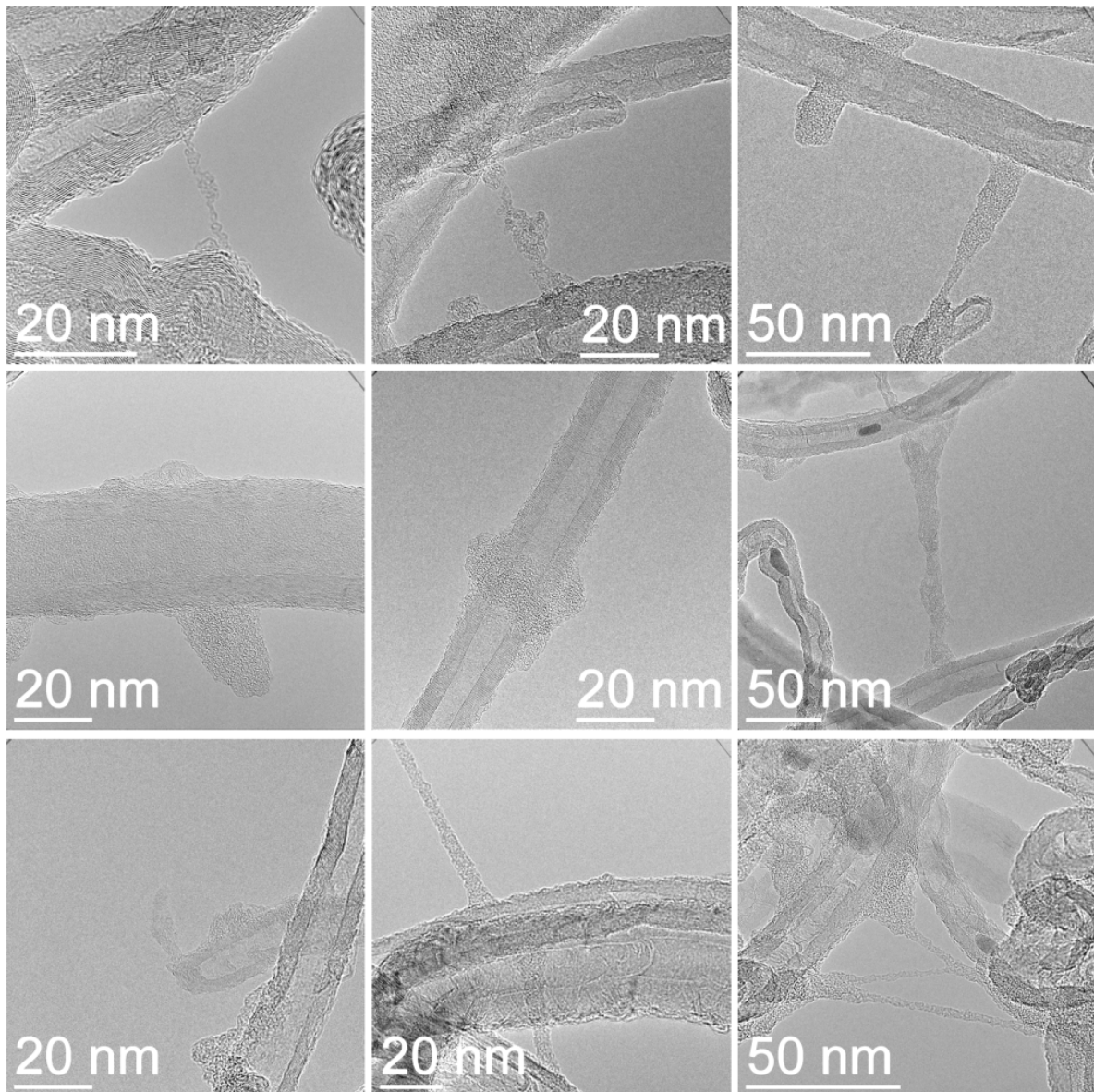


Abbildung 12.3.1.6: TEM-Abbildungen von Ansatz H49 nach der Aufarbeitung.

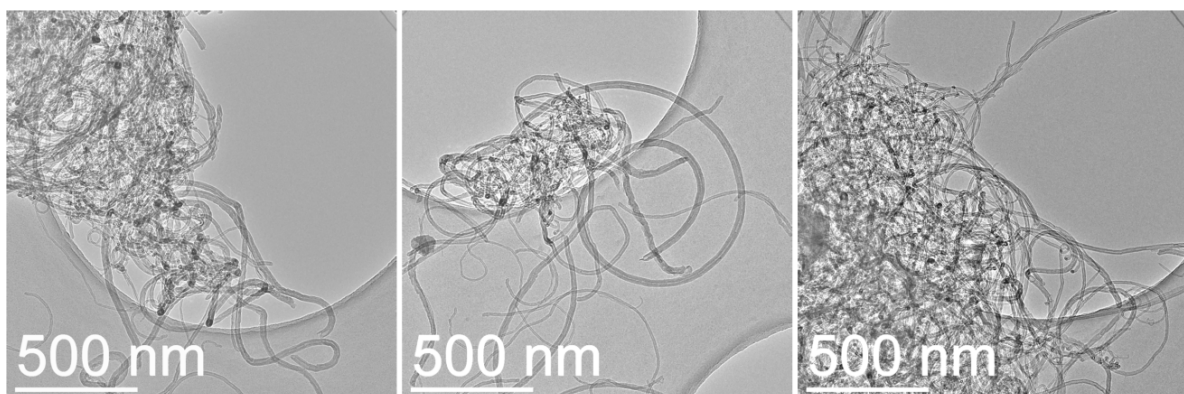


Abbildung 12.3.1.7: TEM-Abbildungen von Ansatz H50.

Zur Sicherstellung, dass die durchgeführten Waschschrirte ausreichend sind und nur noch kovalent gebundenes Polymer an den Nanotubes haftet, wird Ansatz **H50** mit unfunktionalisierten MWNTs (Baytubes) unter identischen Bedingungen durchgeföhrt. Bei

den TEM-Abbildungen von Ansatz **H50** (Abbildung 12.3.1.7) ist kein Polymer mehr ersichtlich. Damit müssen die anhaftenden Polymerreste der vorangehenden Ansätze kovalent an die Nanotubes gebunden sein und sind nicht auf zu wenige Waschschrte zurückzuführen. Für Ansatz **H51** wird säurechloridterminiertes Poly(*m*-phenylenisophthalamid) mit hohem Molekulargewicht ($n(\text{MPD}) / n(\text{IDC}) = 0,999$, $\bar{M}_w = 33200 \text{ g/mol}$) synthetisiert und mit 0,0005 g MWNTs umgesetzt. Dabei werden die nach dem Billups-Protokoll mit Aminophenylgruppen funktionalisierten Tubes von Ansatz **B8** eingesetzt. Dem hohen Molekulargewicht des Polymers entsprechend findet die Aufarbeitung gemäß den Ausführungen in Kapitel 12.2.4 mit konz. H_2SO_4 statt.

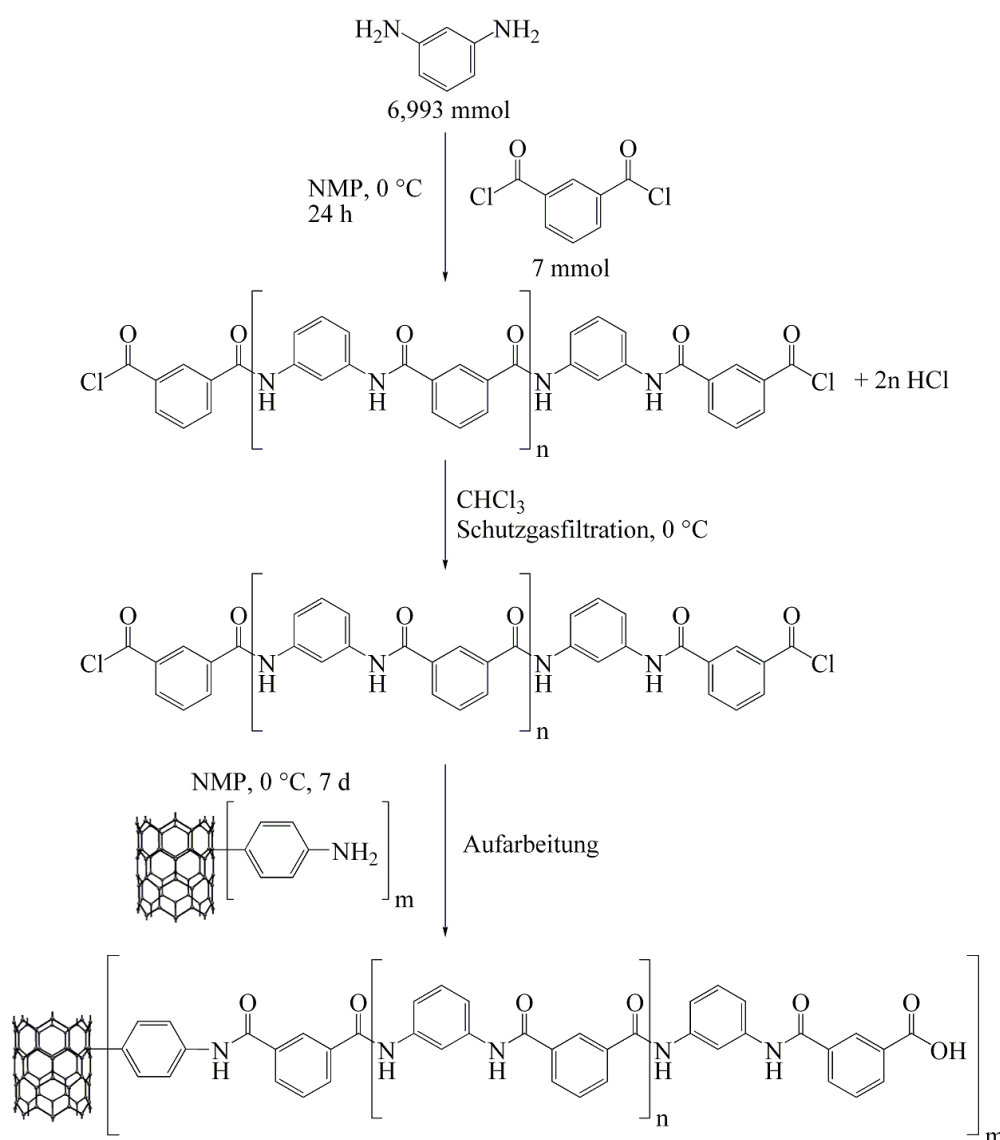


Abbildung 12.3.1.8: Reaktionsschema von Ansatz H51.

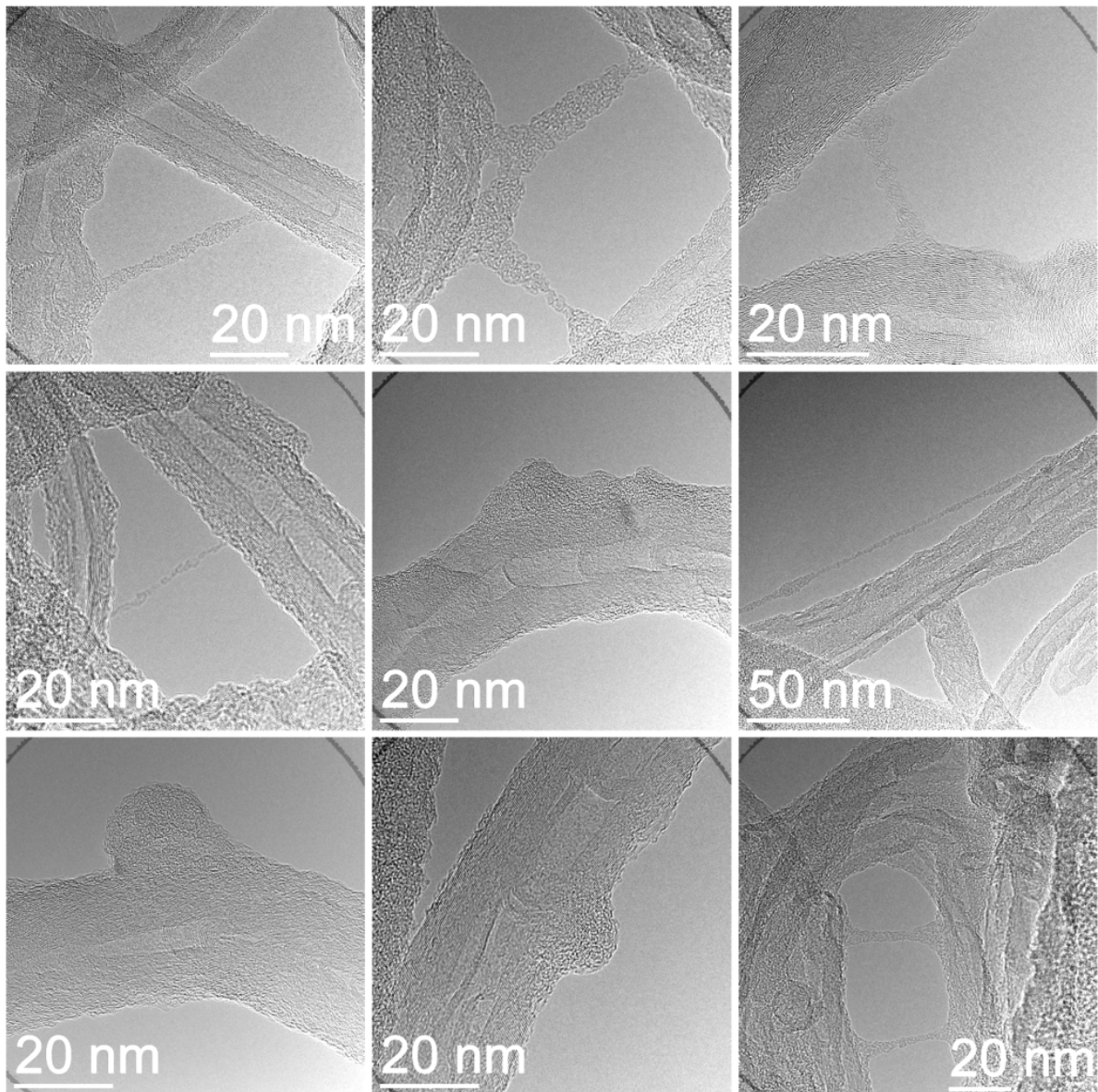


Abbildung 12.3.1.9: TEM-Abbildungen von Ansatz H51.

Die TEM-Abbildungen in Abbildung 12.3.1.9 zeigen wie bereits die Ansätze **H47** - **H49** an den MWNTs anhaftendes Polymer. Dieses liegt sowohl verbrückend zwischen zwei MWNTs vor, als auch mit nur einem Ende angebunden. Im Vergleich zu den vorherigen Ansätzen ist jedoch auch wieder keine quantitative Aussage bezüglich eines Vergleiches der Anbindungsgrade möglich.

12.3.2 Hybrid-Materialien nach Weg B

Die Ansätze **H52**, **H53** und **H54** werden gemäß Syntheseweg **B** mit aminoendfunktionalisierten Polymerketten und säurechloridfunktionalisierten MWNTs durchgeführt (Abbildung 12.3.2.1). Dazu werden die Nanotubes von Ansatz **Ox4-Cl** eingesetzt und es wird Poly(*m*-phenylenisophthalamid) mit einem hohen Molekulargewicht synthetisiert ($n(\text{IDC}) / n(\text{MPD}) = 0,999$, $\bar{M}_w = 33200 \text{ g/mol}$). Daher wird bei der Aufarbeitung zur Sicherstellung einer vollständigen Entfernung von nicht kovalent angebundenem Polymer auch wieder entsprechend der Aufarbeitungen in Kapitel 12.2.4 konz. H_2SO_4 eingesetzt. Variiert wird bei den Ansätzen die Menge der eingesetzten MWNTs (siehe Tabelle 12.3.2.1).

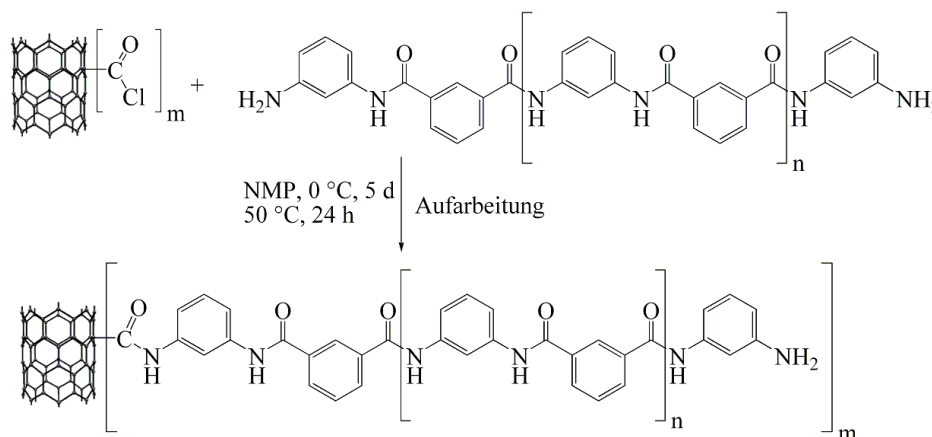


Abbildung 12.3.2.1: Reaktionsschema der Ansätze H52 - H54.

Ansatz	$m(\text{MWNT-Ox4-Cl})$
H52	0,0035 g
H53	0,0010 g
H54	0,0020 g

Tabelle 12.3.2.1: Syntheseparameter der Ansätze H52 - H54.

Die TEM-Untersuchungen der Ansätze **H52** (Abbildung 12.3.2.2), **H53** (Abbildung 12.3.2.3) und **H54** (Abbildung 12.3.2.4) zeigen bei allen Ansätzen die erfolgreiche Anbindung der Polymerketten an die Nanotubes. Die Variation der eingesetzten Menge an Nanotubes führt jedoch nicht zu einer optisch ersichtlichen höheren Anbindung von Polymer. Allerdings ist eine Quantifizierung des Polymergehaltes in den Hybrid-Materialien aufgrund der geringen eingesetzten Mengen und des Verlustes bei den Aufarbeitungsschritten auch nicht mit anderen Methoden wie z.B. TGA möglich, da zu wenig Material zur Verfügung steht.

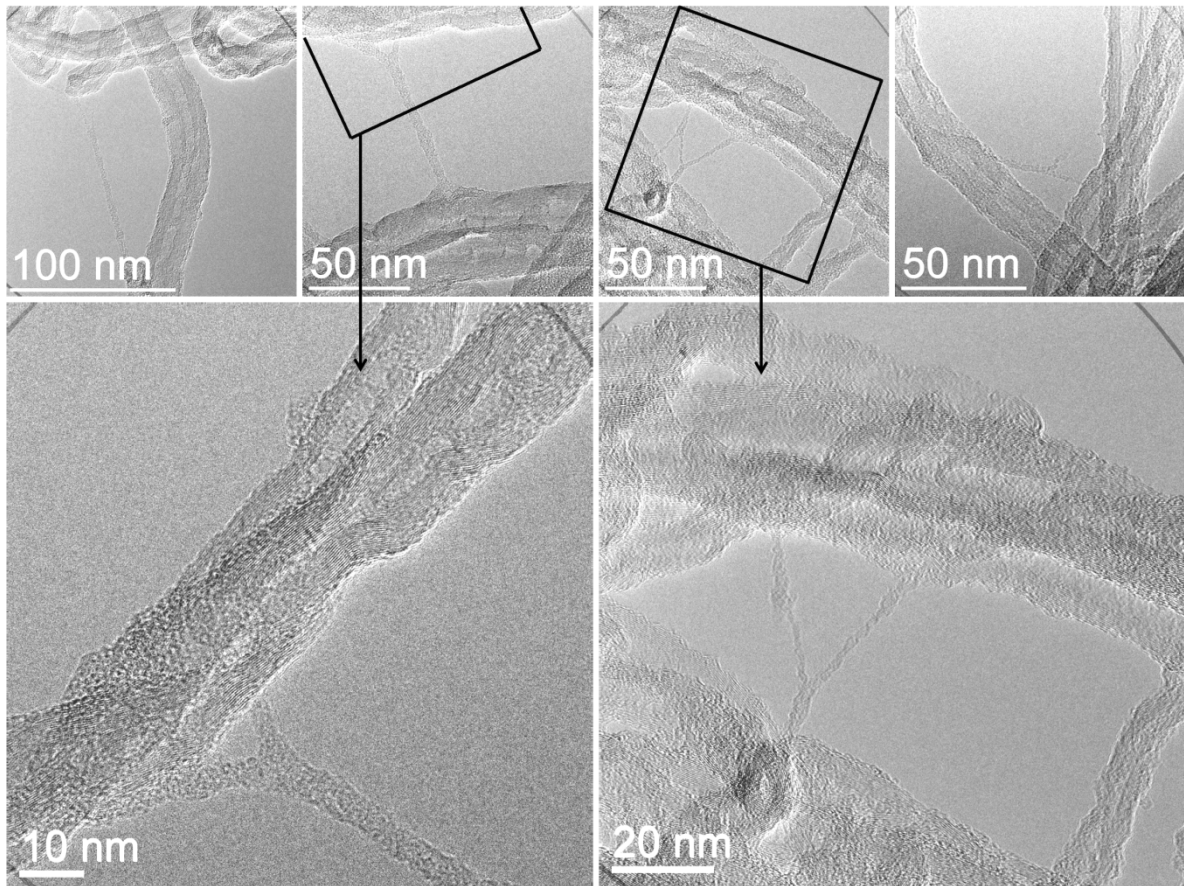


Abbildung 12.3.2.2: TEM-Abbildungen von Ansatz H52.

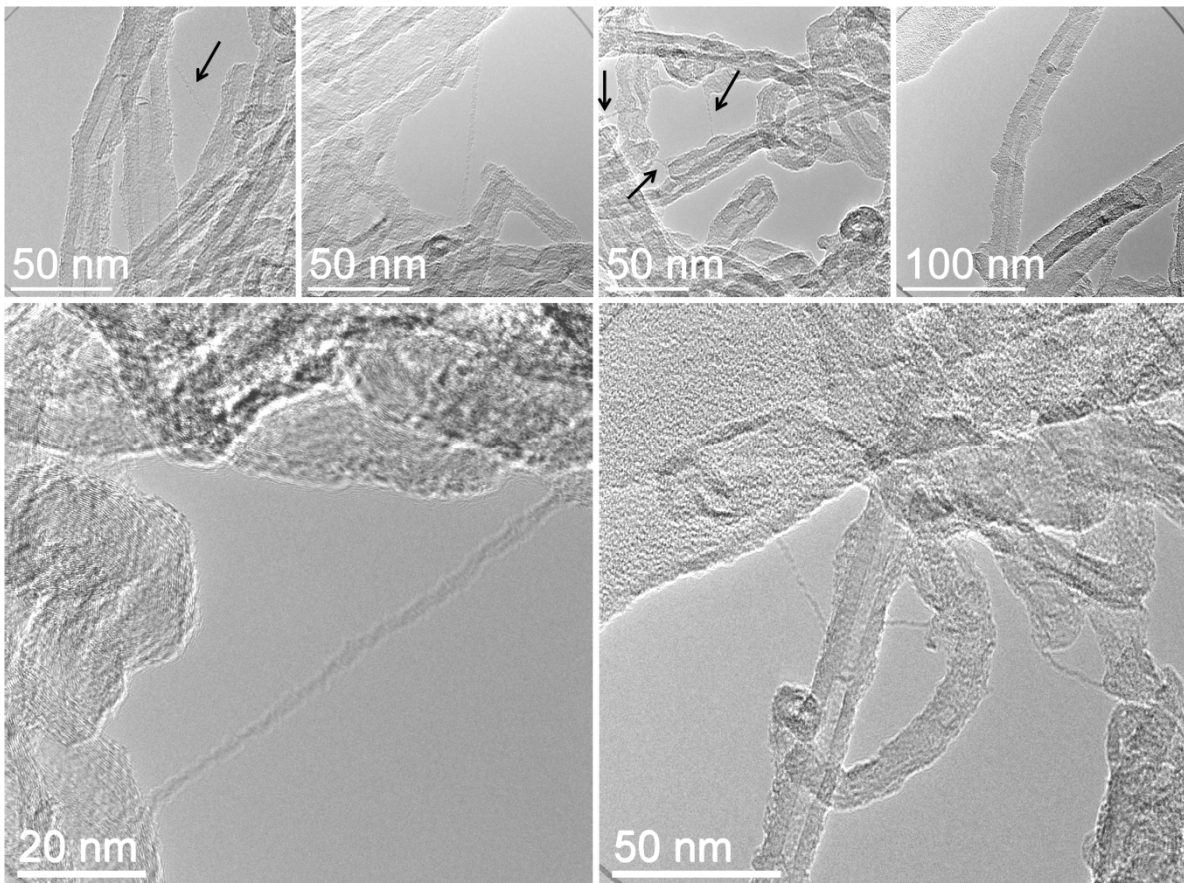


Abbildung 12.3.2.3: TEM-Abbildungen von Ansatz H53 (Polymerstränge teilweise durch Pfeile hervorgehoben).

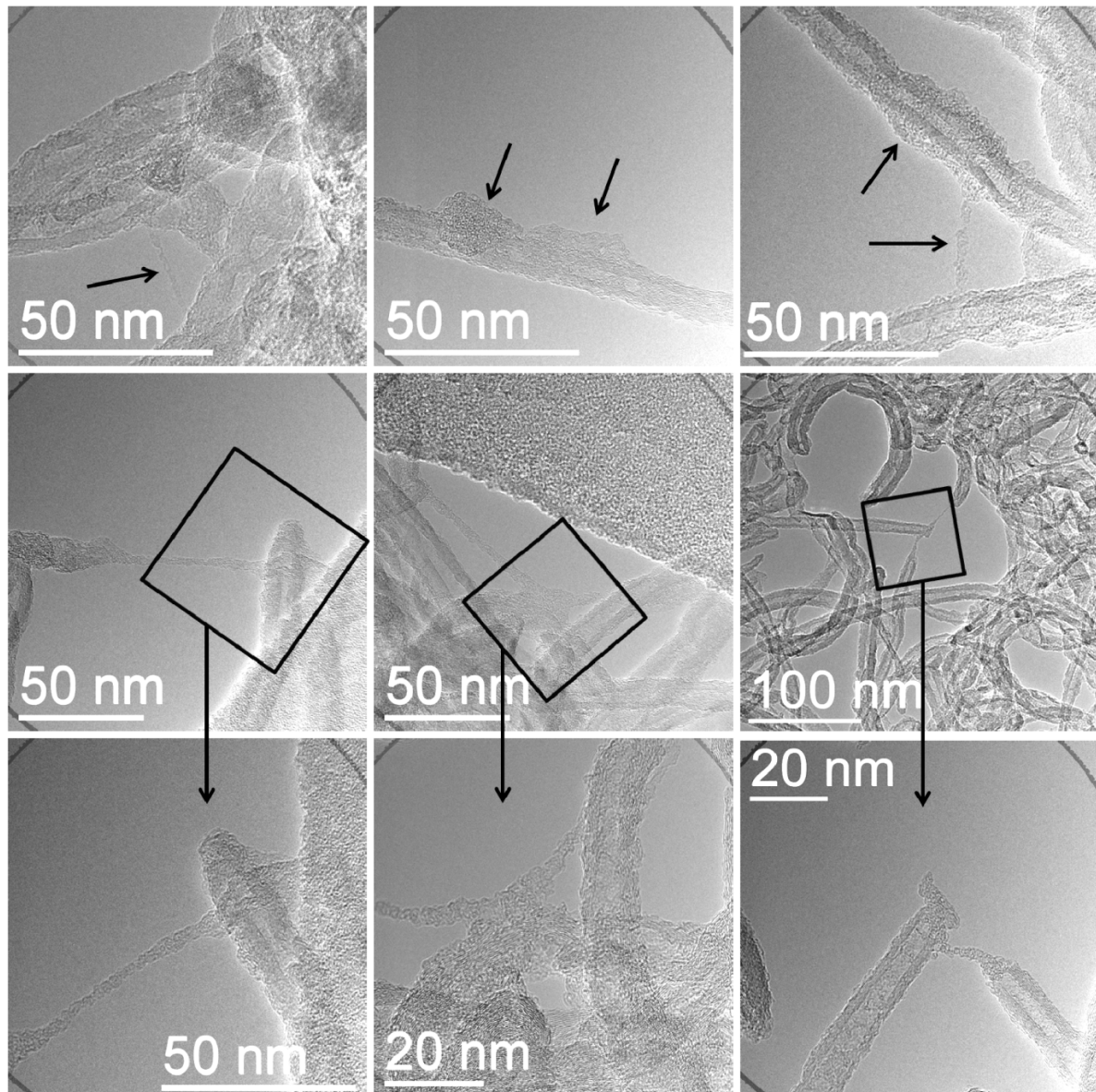


Abbildung 12.3.2.4: TEM-Abbildungen von Ansatz H54 (Polymerstränge teilweise durch Pfeile hervorgehoben).

Die Hybrid-Ansätze **H55** und **H56** werden ebenfalls mit aminoendfunktionalisierten Polymerketten mit hohem Molekulargewicht durchgeführt und als anorganische Komponente werden die MWNTs von Ansatz **B8-SiCl** eingesetzt (Abbildung 12.3.2.5). Diese MWNTs sind mit Tetrachlorsilan funktionalisiert und sollten eine hohe Anzahl an reaktiven funktionalen Gruppen auf der Oberfläche besitzen. Variiert wird ebenfalls wieder die Menge der zugegebenen MWNTs (siehe Tabelle 12.3.2.2).

Ansatz	$m(\text{MWNTs})$
H55	0,001 g
H56	0,0025 g

Tabelle 12.3.2.2: Syntheseparameter der Ansätze H55 und H56.

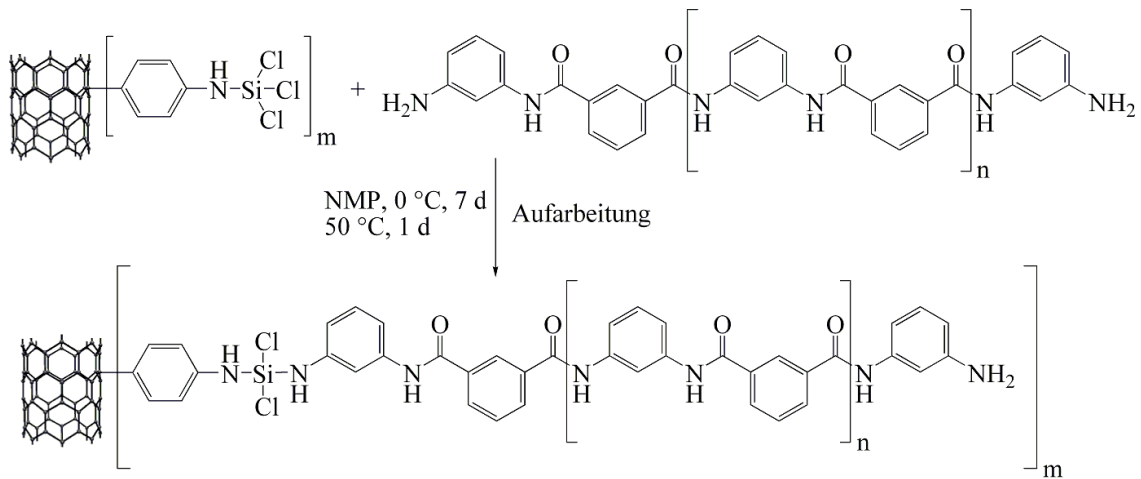


Abbildung 12.3.2.5: Reaktionsschema von Ansatz H55 und H56.

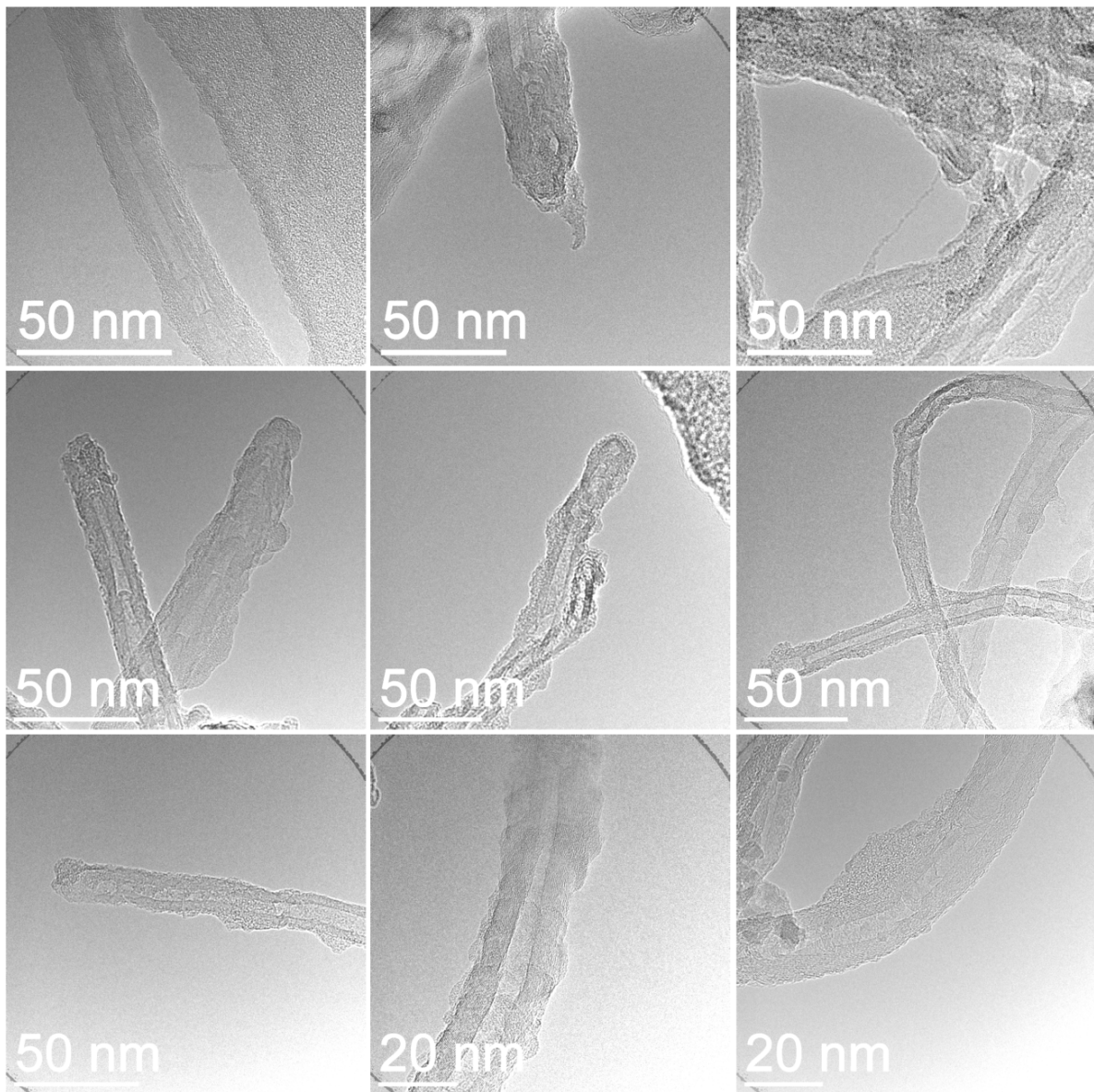


Abbildung 12.3.2.6: TEM-Abbildungen von Ansatz H55.

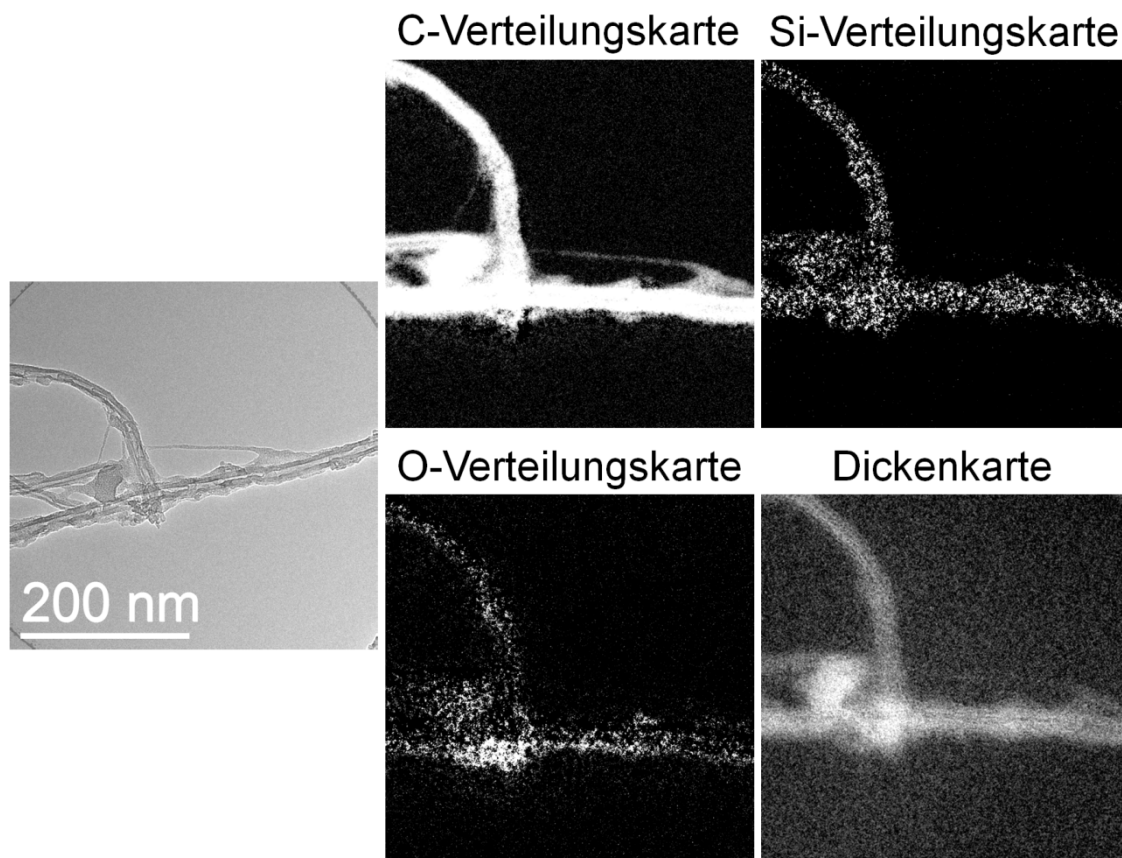


Abbildung 12.3.2.7: TEM-Abbildungen der untersuchten Probenstelle und EFTEM-Elementverteilungskarten von Ansatz H55.

Die TEM-Abbildungen von Ansatz **H55** in Abbildung 12.3.2.6 zeigen auch bei dieser Synthesestrategie an den Nanotubes anhaftendes Polymer. Dass es sich dabei um Poly(*m*-phenylenisophthalamid) und nicht um Schliff fett-Reste handelt wird durch die EFTEM-Elementverteilungskarten in Abbildung 12.3.2.7 bestätigt. Die dort gezeigten anhaftenden Stränge bestehen aus Kohlenstoff und enthalten kein Silicium oder Fluor (F-Verteilungskarte nicht gezeigt). Die weitere Umsetzung der nach dem Billups-Protokoll funktionalisierten MWNTs mit Tetrachlorsilan und die damit einhergehende Vervielfachung der Anzahl reaktiver Oberflächenfunktionen für die Hybrid-Synthese mit aminoendfunktionalisierten Polymerketten erweist sich damit ebenfalls als erfolgreich. Insgesamt scheint eine höhere Anzahl an angebondenen Polymerketten im Vergleich zu den Ansätzen **H52** bis **H54** vorzuliegen, was sich insbesondere in den mittleren und unteren TEM-Abbildungen in Abbildung 12.3.2.6 zeigt. Ein Unterschied aufgrund der veränderten Zugabemenge an MWNTs zwischen den Ansätzen **H55** und **H56** ist jedoch nicht festzustellen. Zur Sicherstellung, dass die mit Schwefelsäure durchgeführten Waschschrte der Ansätze mit hochmolekularem Poly(*m*-phenylenisophthalamid) ausreichend zur

Entfernung der nicht gebundenen Polymerketten sind, werden bei Ansatz **H57** unfunktionalisierte Baytubes eingesetzt und der Ansatz entsprechend aufgearbeitet (Abbildung 12.3.2.8).

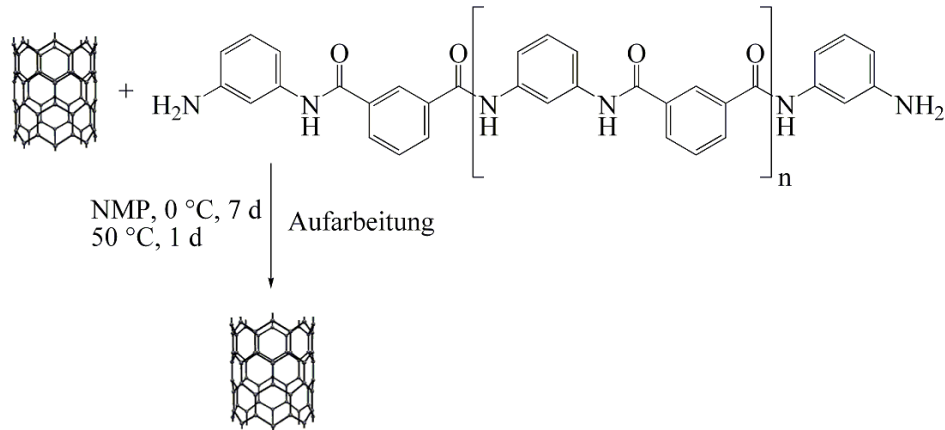


Abbildung 12.3.2.8: Reaktionsschema von Ansatz H57.

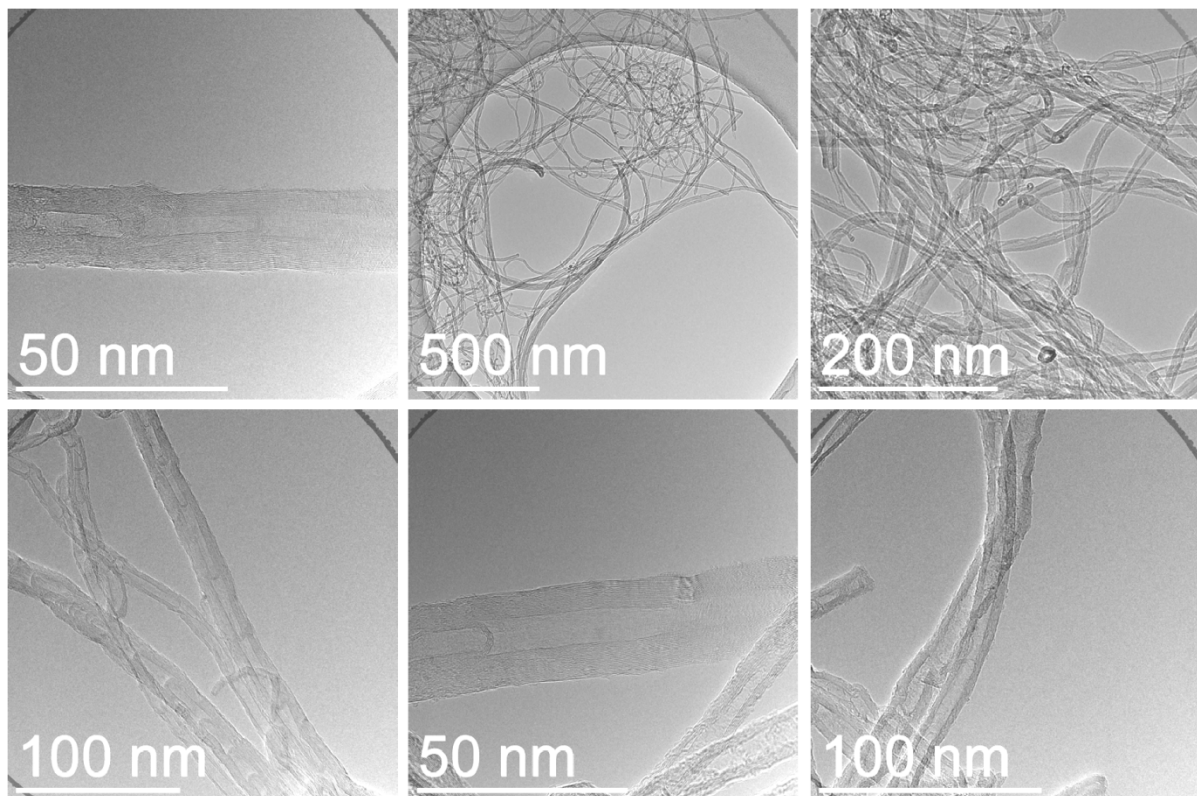


Abbildung 12.3.2.9: TEM-Abbildungen von Ansatz H57.

Die TEM-Untersuchungen (Abbildung 12.3.2.9) zeigen nur noch Baytubes als Rückstand in der Fritte. Es ist kein an den MWNTs anhaftendes Polymer vorhanden, sodass die Waschprozedur ausreichend für die Entfernung des nicht kovalent an die MWNTs gebundenen Polymers ist.

Insgesamt gelingt es die Ergebnisse der SiO₂-Hybrid-Materialien auf die MWNTs zu übertragen und kovalente MWNT-Hybrid-Materialien nach der *grafting onto* Strategie herzustellen. Dies geschieht auf beiden möglichen Wegen **A** und **B**, d.h. sowohl mit säurechloridterminiertem als auch mit aminotermi­niertem Poly(*m*-phenylenisophthalamid). Dabei werden verschiedene Arten von aminofunktionalisierten MWNTs (mit Aminophenyl- und Ethylendiamingruppen funktionalisiert) und säurechloridfunktionalisierten bzw. mit SiCl₃-Gruppen versehenen MWNTs genutzt. Durch ausgiebige Waschschr­itte u.a. mit erhitzter konz. Schwefelsäure können die nicht ange­bundenen Polymerketten entfernt werden, was den Nachweis von kovalent an die MWNTs ange­bundenen Polymerketten mittels TEM und energiegefilterten Abbildungen ermöglicht. Durch Veränderung des Stoffmengenverhältnisses der Monomere gelingt es Polymere mit unterschiedlichen Molekulargewichten anzubinden. Eine Veränderung des Anbindungsgrades durch unterschiedliche Zugabemengen an MWNTs gelingt nicht in erkennbarer Weise.

Im Vergleich mit der Arbeit von Tour et al. ^[181] über die Anbindung von Oligomeren aus Poly(*p*-phenylen-2,6-benzobisoxazol) an ultrakurze SWNTs gelingt die Anbindung von Poly(*m*-phenylenisophthalamid) mit hohem Molekulargewicht an ungekürzte MWNTs. Des Weiteren kann durch die Waschschr­itte und das damit verbundene vollständige Entfernen der nicht gebundenen Polymerketten ein eindeutiger Nachweis der kovalenten Verknüpfung der Komponenten erbracht werden. Die TEM-Abbildungen der ange­bundenen Polymerketten sind vergleichbar mit entsprechenden Abbildungen aus der Arbeit von Billups und Tour ^[192] über die kovalente Anbindung von Poly(methylmethacrylat) an SWNTs, welche nach der Reaktion auch umfangreich mit Ethanol und Chloroform gewaschen werden. Die beste Vergleichbarkeit besteht zu der Arbeit von Han et al. ^[182] über die Anbindung von Oligomeren aus Poly(*p*-phenylen-2,6-benzobisoxazol) (PBO) an MWNTs und das anschließende Spinnen von PBO-Fasern mit diesen modifizierten MWNTs. Die Synthese des MWNT-PBO-Hybrid-Materials erfolgt analog Weg **B** über mit Säurechloridgruppen funktionalisierte MWNTs und aminotermi­nierte Polymerketten. Dazu nutzen Han et al. ein Stoffmengenverhältnis der Monomere von 0,988 und stellen so aminotermi­nierte PBO-Oligomere mit einem Molekulargewicht im Bereich von 1800 g/mol her, d.h. Pentamere. Diese Pentamere werden bei 5 °C in NMP als Lösungsmittel mit den funktionalisierten MWNTs umgesetzt und das Produkt anschließend fil­triert und gewaschen. Bei diesem Waschr­itt wird jedoch Wasser und Aceton eingesetzt, sodass auch nicht kovalent ange­bundene Oligomere zurückbleiben. Die TEM-Abbildungen zeigen eine Hülle mit einer Dicke von etwa 7,5 nm und auch über Polymerketten miteinander verknüpfte MWNTs. In

Gegenwart dieser funktionalisierten Tubes wird dann anschließend eine weitere Polymerisation von PBO durchgeführt und das Hybrid-Material in einem *dry-jet wet spinning* Prozess zu Fasern versponnen. Die Fasern mit den MWNTs zeigen eine etwas geringere Orientierung der Polymerketten und eine geringere Bruchdehnung bei einem größeren Deformationswiderstand verglichen mit PBO-Fasern ohne solche MWNTs. Die gemessenen Zugmodule liegen dabei im Bereich der Werte, welche für in Faserrichtung ausgerichtete MWNTs vorhergesagt werden, sodass eine Ausrichtung der MWNTs während des Verspinnens erfolgt. In dieser Arbeit können die Synthesen entsprechend den Arbeiten von Han et al. auf das System Poly(*m*-phenylenisophthalamid)-MWNT übertragen werden. Dabei wird das Hybrid-Material nicht nur analog Han gemäß Weg **B** mit säurechloridfunktionalisierten Nanotubes hergestellt, sondern auch mit den mit SiCl₄ funktionalisierten Nanotubes und darüber hinaus gemäß Weg **A** auch entsprechend mit aminofunktionalisierten Nanotubes. Es werden deutlich längere Polymerketten angebunden und durch die ausgiebigen Waschprozeduren wird die jeweilige kovalente Anbindung der Polymerketten an die MWNTs eindeutig nachgewiesen.

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit werden verschiedene Synthesestrategien zur Herstellung von kovalent aufgebauten Hybrid-Materialien bestehend aus einer anorganischen und einer organischen Komponente angewendet und systematisch untersucht.

- *Anorganische Komponenten*

- *SiO₂-Partikel*

Als anorganische Komponenten werden SiO₂-Nanopartikel und Multi-Walled Carbon Nanotubes eingesetzt. Für die Herstellung der SiO₂-Partikel wird eine neue Synthesemethode erarbeitet und optimiert, mit der Core-Shell-Partikel hergestellt werden, welche aus einem SiO₂-Kern und einer mit Aminogruppen terminierten Hülle bestehen. Dafür werden zuerst Parameter für die erfolgreiche Herstellung von SiO₂@TiO₂-Core-Shell-Partikeln erarbeitet und entsprechend auf die Synthese von SiO₂-Partikeln mit aminogruppenhaltigen Hüllen übertragen. Für deren Synthese werden SiO₂-Primärpartikel synthetisiert und anschließend wird mittels kontinuierlicher Zugabe von Mischungen aus *p*-Aminophenyltrimethoxysilan und TEOS bzw. Aminopropyltriethoxysilan und TEOS zu verschiedenen Zeitpunkten der Reaktionen jeweils ein sphärisches Hüllenwachstum erreicht. Dieses führt zu SiO₂@SiO_{3/2}-C₆H₄-NH₂- und SiO₂@SiO_{3/2}-(CH₂)₃-NH₂-Partikeln mit steuerbaren Partikel- und Hüllendurchmessern, sowie chemisch zugänglichen Aminogruppen auf der Oberfläche. Der chemische Nachweis der SiO₂-Kerne und der darauf angebondenen Hüllen mit organischen Gruppen gelingt mittels EFTEM-Abbildungen mit sehr hoher Ortsauflösung. Des Weiteren werden SiO₂-Partikel synthetisiert und durch weitere Umsetzung mit Tetrachlorsilan auf der Oberfläche funktionalisiert.

- *Multi-Walled Carbon Nanotubes (MWNTs)*

Die Funktionalisierung der Multi-Walled Carbon Nanotubes mit Anilin-Oberflächengruppen wird erfolgreich mit dem Billups-Reaktionsprotokoll in flüssigem Ammoniak als Lösungsmittel durchgeführt. Die Reaktion wird dabei gemäß Literatur zum ersten Mal auf Baytubes angewendet, und die Anbindung der Oberflächengruppen kann mittels Raman-Spektroskopie nachgewiesen werden. Durch weitere Umsetzung der aminofunktionalisierten MWNTs mit Tetrachlorsilan gelingt deren weitergehende Funktionalisierung mit reaktiven SiCl₃-Oberflächengruppen, was mit EFTEM-Abbildungen nachgewiesen wird. Daneben erfolgt ebenfalls eine erfolgreiche Funktionalisierung der MWNTs über eine oxidative Route

durch Umsetzung in konzentrierter Salpetersäure und anschließende weitere Reaktion mit Thionylchlorid.

• *Organische Komponente*

Als Polymerkomponenten werden Poly(*m*-phenylenisophthalamid) und Poly(*p*-phenylen-terephthalamid) mit hohem Molekulargewicht synthetisiert. Durch Wahl entsprechender Stoffmengenverhältnisse der Monomere bei der Polymerisation gelingt die Funktionalisierung der Polymerkettenenden mit dem jeweils im Überschuss eingesetzten Monomer. Dabei ergibt die Polymeranalytik für Poly(*m*-phenylenisophthalamid) je nach eingesetztem Stoffmengenverhältnis $n(1,3\text{-Phenylendiamin}) / n(\text{Isophthalsäuredichlorid})$ Molekulargewichte von 1300 g/mol bis zu 55700 g/mol mit Polydispersitäten zwischen 2,1 und 4,8. Für Poly(*p*-phenylen-terephthalamid) werden entsprechend eingesetzter Stoffmengenverhältnisse $n(1,4\text{-Phenylendiamin}) / n(\text{Terephthalsäuredichlorid})$ von 0,95 bis 1,0 Molekulargewichte von 5900 g/mol bis zu 56000 g/mol mit Polydispersitäten zwischen 2,4 und 2,8 erreicht. Damit besitzen die in dieser Arbeit hergestellten Polymere mit äquimolarer Einwaage der Edukte deutlich höhere Molekulargewichte bei deutlich geringeren Polydispersitäten im Vergleich zu den jeweiligen industriell hergestellten Referenzpolymeren. Die entsprechend mit Säurechlorid- bzw. Aminogruppen endfunktionalisierten Polymerketten werden auch unter Erhalt der funktionellen Gruppen und Abtrennung der Nebenprodukte aufgearbeitet. Im Falle der säurechloridterminierten Polymerketten geschieht dies jeweils bei 0 °C durch Ausfällen mit Chloroform und anschließende Filtration unter Schutzgas.

• *Hybrid-Materialien*

• *SiO₂-Hybrid-Materialien*

Die funktionalisierten SiO₂-Nanopartikel und Multi-Walled Carbon Nanotubes sowie die endfunktionalisierten Polymerketten aus Poly(*m*-phenylenisophthalamid) werden zu den jeweiligen Hybrid-Materialien umgesetzt. Dies geschieht sowohl nach der *grafting from* als auch nach der *grafting onto* Synthesestrategie. Die *grafting from* Strategie führt trotz aller durchgeführten Variationen hinsichtlich Lösungsmittel, Stoffmengenverhältnis und Basenzugabe nicht zu einer Anbindung von hochmolekularen Polymerketten. Durch Anwendung der *grafting onto* Strategie gelingt die Synthese von verschiedenen kovalenten Hybrid-Materialien unter Anwendung unterschiedlicher Synthesewege. Sowohl die mit *p*-Aminophenyl- und auch die mit Aminopropylgruppen funktionalisierten Silica-Core-Shell-Partikel werden jeweils mit säurechloridterminiertem Poly(*m*-phenylenisophthalamid)

umgesetzt. Die Ausarbeitung ausgiebiger Waschschrte u.a. mit heier konzentrierter Schwefelsure fuhrt zur Aufarbeitung der Materialien unter Entfernung aller nicht kovalent angebundenen Polymeranteile. Die kovalent angebundenen Polymerketten konnen mittels TEM nachgewiesen werden. Als alternative Synthesestrategie wird das saurechloridterminierte Poly(*m*-phenylenisophthalamid) zudem mit *p*-Aminophenyltrimethoxysilan bzw. mit Aminopropyltriethoxysilan umgesetzt, sodass mit Silanendgruppen terminierte Polymerketten resultieren. Diese werden *in situ* mit TEOS und Wasser weiter umgesetzt, was zur Bildung von Nanopartikeln mit Durchmessern im Bereich von 10 nm fuhrt. Eine Vergrößerung dieser Partikel durch Variation der Zugabemengen und Basenzugabe, sowie eine exakte Charakterisierung dieser Partikel hinsichtlich ihrer Zusammensetzung gelingt nicht. Durch die Aufarbeitungsschritte kann jedoch eine kovalente Verbindung zwischen der Polymerkomponente und den Nanopartikeln nachgewiesen werden. Darüber hinaus gelingt die Herstellung von entsprechenden Gelen aus diesen Reaktionsansätzen, welche auch getrocknet werden können und eine faserartige Strukturierung besitzen. Wird hingegen die SiO₂-Komponente nicht *in situ* hergestellt, sondern in Form fertiger Partikel dem System zugegeben, findet eine kovalente Anbindung der silanendfunktionalisierten Polymerketten nicht statt.

Unter Verwendung der mit Tetrachlorsilan funktionalisierten SiO₂-Partikel wird in einer mit den Core-Shell-Partikeln vergleichbaren Synthesestrategie eine erfolgreiche Hybrid-Synthese durchgeföhrt. Dazu werden entsprechend aminoterminierte Polymerketten eingesetzt. Das Polymer wird mit einem Stoffmengenverhältnis von $n(\text{Isophthalsäuredichlorid}) / n(1,3\text{-Phenylendiamin}) = 0,999$ hergestellt und besitzt ein hohes Molekulargewicht im Bereich von 33200 g/mol. Die nicht kovalent an den Partikeln angebundenen Polymerketten können mit ausgiebigen Waschschrten entfernt und das Hybrid-Material mit transmissionselektronenmikroskopischen Abbildungen nachgewiesen werden.

• *MWNT-Hybrid-Materialien*

Die für das System SiO₂-Poly(*m*-phenylenisophthalamid) erhaltenen Ergebnisse und die dabei optimierten Synthesebedingungen für die *grafting onto* Strategie werden in entsprechender Weise auf das System MWNT-Poly(*m*-phenylenisophthalamid) übertragen. Unter Verwendung von saurechloridterminierten Polymerketten gelingt die Umsetzung mit aminofunktionalisierten Nanotubes. Dabei werden sowohl die mit *p*-Aminophenylgruppen gemäß der Billups-Reaktion funktionalisierten MWNTs eingesetzt, als auch kommerziell erworbene MWNTs (NanoLab), welche auf der Oberfläche angebundene aliphatische

Aminogruppen besitzen. Die entsprechenden Synthesen unter Verwendung von aminoterminierten Polymerketten mit den MWNTs werden ebenfalls erfolgreich durchgeführt. Dafür werden die mit Säurechloridgruppen und auch die mit SiCl_3 -Oberflächengruppen funktionalisierten Nanotubes eingesetzt. Durch ausgiebige Aufarbeitung werden nicht kovalent angebundene Polymerketten entfernt. Der Nachweis dieser Hybrid-Materialien erfolgt mit TEM und energiegefilterten Abbildungen. Entsprechend variierte Stoffmengenverhältnisse der Monomere bei der Polymerisation gestatten die Anbindung von Polymeren mit unterschiedlichen Molekulargewichten, wobei im Vergleich zur Literatur dabei u.a. deutlich längere Polymerketten eingesetzt werden.

Ausblick

Die untersuchten Systeme, bestehend aus SiO₂- und MWNT-Poly(*m*-phenylenisophthalamid) Hybrid-Materialien, lassen noch eine Vielzahl an Fragen offen. In erster Linie sollte eine Quantifizierung der Anzahl angebundener Polymerketten erfolgen, damit ein Vergleich der verschiedenen Synthesen diesbezüglich miteinander gegeben ist. Dazu eignen sich thermogravimetrische Untersuchungen, welche zusätzlich auch wichtige Informationen bezüglich der thermischen Belastbarkeit der Materialien liefern würden. Die Möglichkeit von quantitativen Vergleichen würde dann eine Optimierung der Syntheseparameter hinsichtlich einer maximalen Anzahl an gebundenen Polymerketten und auch die Bestimmung einer ausreichenden Synthesezeit gestatten. Mit diesen Ergebnissen kann dann ein Vergleich der verschiedenen eingesetzten Nanopartikel hinsichtlich möglichst hoher Anbindungsichte erfolgen, z.B. ein Vergleich der mit Säurechloridgruppen funktionalisierten MWNTs mit den mit Si-Cl-Funktionen versehenen MWNTs oder auch ein Vergleich der aminophenyl- und aminopropylfunktionalisierten Silica-Partikel miteinander. Entsprechende TGA-Messungen dieser Partikel wären zudem im Hinblick auf die thermische Stabilität des aromatischen im Vergleich zu dem aliphatischen Amin von Interesse. Ebenfalls wichtig wäre darüber hinaus ein quantitativer Vergleich hinsichtlich der Polymeranbindung zwischen den beiden möglichen Synthesewegen über amino- bzw. säurechloridterminierte Polymerketten. Für solche weitergehende Untersuchungen müssen größere Mengen der Hybrid-Materialien hergestellt werden, damit Untersuchungen mit TGA und anderen Methoden möglich sind. Nach erfolgter Syntheseoptimierung müssen dann einheitliche Probenformen hergestellt und auf ihre mechanischen Eigenschaften hin untersucht werden. Dies könnte z.B. durch das Herstellen entsprechender Filme geschehen, was dann auch einen Vergleich mit Proben erlauben würde, welche nach dem Reaktionsweg über *in situ* synthetisierte SiO₂-Netzwerke hergestellt werden. Bei Vorliegen entsprechender Mengen an Hybrid-Materialien ist auch ein Einsatz dieser mit den entsprechenden Fasern aus Poly(*m*-phenylenisophthalamid) denkbar. Zum einen könnten die Hybrid-Partikel direkt mit versponnen werden und zum anderen ist ein Einsatz als Beschichtungsmaterial möglich. Des Weiteren kann das in dieser Arbeit nicht weiter genutzte Poly(*p*-phenylenterephthalamid) in entsprechenden Reaktionen für Hybrid-Materialien genutzt werden. Ein Einsatz in solchen Synthesen wurde aufgrund der nicht erfolgreichen *grafting from* Strategie nicht weiter verfolgt. Aber entsprechende Reaktionen nach der *grafting onto* Strategie sollten durchaus möglich sein, wenn auch als heterogene Reaktionen. Entsprechende Hybrid-Materialien wären dann ideale Kandidaten für Faserbeschichtungen, auch schon während des Spinnprozesses.

Abkürzungsverzeichnis

AAV	Allgemeine Arbeitsvorschrift
AAV-S	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese der Silica-Primärpartikel
APTES	Aminopropyltriethoxysilan
APT MOS	<i>p</i> -Aminophenyltrimethoxysilan
ATR	Atom transfer radical
CNT	Carbon Nanotubes
d	Tage
DCC	Dicyclohexylcarbodiimid
DMAC	<i>N,N</i> -Dimethylacetamid
DMAP	4-Dimethylaminopyridin
DMF	Dimethylformamid
Et	Ethyl
EtOH	Ethanol
EtOH abs.	Ethanol absolut
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie
HATU	1-[Bis(dimethylamino)methylen]-1 <i>H</i> -1,2,3-triazolo[4,5- <i>b</i>]pyridinium 3-oxid hexafluoridophosphat
IDC	Isophthalsäuredichlorid
IR	Infrarotspektrum
Me	Methyl
MeOH	Methanol
min	Minuten
MPD	1,3-Phenylendiamin
MWNT	Multi-Walled Carbon Nanotube
NMP	<i>N</i> -Methyl-2-pyrrolidon
n.b.	nicht bestimmt
PBO	Poly(<i>p</i> -phenylen-2,6-benzobisoxazol)
PEG	Poly(ethylenglycol)
PD	Polydispersität
PPD	1,4-Phenylendiamin
ROMP	Ring-öffnende-Metathese-Polymerisation
RT	Raumtemperatur
SEC	Size-Exclusion-Chromatography
SWNT	Single-walled carbon nanotube
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TDC	Terephthalsäuredichlorid

Literaturverzeichnis

- ¹ D. A. Loy, „Hybrid Materials“, Chapter 6, edited by G. Kickelbick, Wiley-VCH **2007**, S. 230 ff.
- ² H. H. Yang, Kevlar Aramid Fiber **1993**, John Wiley & Sons Ltd., Chichester.
- ³ D. Tanner, J. A. Fitzgerald, B. R. Phillips, *Angew. Chem. Adv. Mater.* **1989**, *101*, 665 - 670.
- ⁴ W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *J. Coll. Interf. Sci.* **1968**, *26(1)*, 62 - 69.
- ⁵ <http://www.elkem.com/en/Silicon-materials/Products/Refractories/Elkem-Microsilica>, 10.03.2014.
- ⁶ S. Rose, A. PrevotEAU, P. Elzière, D. Hourdet, A. Marcellan, L. Leibler, *Nature* **2014**, *505*, 382 - 385.
- ⁷ A. Hirsch, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1933 - 1939.
- ⁸ M. Holzinger, O. Vostrowsky, A. Hirsch, F. Hennrich, M. Kappes, R. Weiss, F. Jellen, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4132 - 4136.
- ⁹ J.-P. Tessonier, D. Rosenthal, T. W. Hansen, C. Hess, M. E. Schuster, R. Blume, F. Girgsdies, N. Pfänder, O. Timpe, D. S. Su, R. Schlögl, *Carbon* **2009**, *47*, 1779 - 1798.
- ¹⁰ L. Mlecko, G. Lolli, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 9540 - 9557.
- ¹¹ M. F. L. De Volder, S. H. Tawfick, R. H. Baughman, A. J. Hart, *Science* **2013**, *339*, 535 - 539.
- ¹² J. H. Barf, Dissertation, *Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn*, **2003**, 23.
- ¹³ D. B. Williams, C.B. Carter, *Transmission Electron Microscopy* **1996**, Plenum Press, New York.
- ¹⁴ D. B. Williams, C.B. Carter, *Transmission Electron Microscopy* **2009**, Springer.
- ¹⁵ R. F. Egerton, *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope* **2011**, 3. Ed., Springer.
- ¹⁶ L. Reimer, *Energy-Filtering Transmission Electron Microscopy* **1995**, Springer.
- ¹⁷ J.-J. Lin, J.-C. Wie, T.-Y. Juang, W.-C. Tsai, *Langmuir* **2007**, *23*, 1995 - 1999.
- ¹⁸ F. Leroux, J.-P. Besse, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3507 - 3515.
- ¹⁹ H. Mori, A. Böker, G. Krausch, A. H. E. Müller, *Macromolecules* **2001**, *34*, 6871 - 6882.
- ²⁰ P. H. Dinolfo, J. T. Hupp, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3113 - 3125.
- ²¹ K. J. Shea, D. A. Loy, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3306 - 3319.
- ²² D. B. Mitzi, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3283 - 3298.
- ²³ C. Sanchez, G. J. de A.A. Soler- Illia, F. Ribot, T. Lalot, C. R. Mayer, V. Cabuil *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3061 - 3083.
- ²⁴ G. Férey, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3084 - 3098.
- ²⁵ J. H. Fendler, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3196 - 3210.
- ²⁶ S. A. Davis, M. Breulmann, K. H. Rhodes, B. Zhang, S. Mann, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3218 - 3226.
- ²⁷ G. Schottner, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3422 - 3435.
- ²⁸ U. Schubert, N. Hüsing, *Synthesis of Inorganic Materials* **2000**, Wiley-VCH.
- ²⁹ M. N. Rahaman, *Ceramic Processing and Sintering* **1995**, Marcel Dekker Inc..
- ³⁰ C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel-Science* **1990**, Academic Press, San Diego.
- ³¹ R. J. P. Corriu, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1432 - 1455.
- ³² B. Boury, R. J. P. Corriu, V. Le Strat, P. Delord, M. Nobili, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3366 - 3370.
- ³³ R. K. Iler, *The Chemistry of Silica*, **1979**, Wiley, New York.
- ³⁴ R. T. Morrison, R.N. Boyd, *Organic Chemistry* **1966**, Allyn und Bacon, Boston.
- ³⁵ M. G. Voronkov, V. P. Mileshevich, Y. A. Yuzhelevski, *The Siloxane Bond*, **1978**, Consultants Bureau, New York.

- ³⁶ J. C. Pouxviel, J. P. Boilet, J. C. Beloeil, J. Y. Lallemand, *J. Non-Cryst. Solids* **1987**, 89, 345 - 360.
- ³⁷ P. Meakin, *On Growth and Form*, eds. H. E. Stanley, N. Ostrowsky, Martinus-Nijhoff, Boston **1986**, 111 - 135.
- ³⁸ L. W. Kelts, N. J. Effinger, S. M. Melpolder, *J. Non-Cryst. Solids* **1986**, 83, 353 - 374.
- ³⁹ S. Sakka, K. Kamiya, K. Makita, Y. Yamamoto, *J. Non-Cryst. Solids* **1984**, 63, 223 - 235.
- ⁴⁰ W. G. Klemperer, V. V. Mainz, S. D. Ramamurthi, F. S. Rosenberg, *Better Ceramics Through Chemistry III*, eds. C. J. Brinker, D. E. Clark, D. R. Ulrich, Mat. Res. Soc., Pittsburgh, Pa. **1988**, 1 - 14.
- ⁴¹ R. A. Assink, B. D. Kay, *J. Non-Cryst. Solids* **1988**, 99, 359 - 370.
- ⁴² T. A. Witten, L. M. Sander, *Phys. Rev. Lett.* **1981**, 47, 1400 - 1403.
- ⁴³ K. D. Keefer, *Better Ceramics Through Chemistry II*, eds. C.J. Brinker, D.E. Clark, D.R. Ulrich, Mat. Res. Soc., Pittsburgh, Pa. **1986**, 295 - 304.
- ⁴⁴ G. H. Bogush, C. F. Zukoski, *Proc. Of the 44th Annual Meeting of the Electron Microscopy Society of America* **1986**, ed. G.W. Bailey, San Francisco Press, San Francisco, 846 - 847.
- ⁴⁵ T. W. Zerda, I. Artaki, J. Jonas, *J. Non-Cryst. Solids* **1986**, 81, 365 - 379.
- ⁴⁶ C. J. Brinker, K. D. Keefer, D. W. Schaefer, C. S. Ashley, *J. Non-Cryst. Solids* **1982**, 48, 47 - 64.
- ⁴⁷ D. W. Schaefer, K. D. Keefer, *Better Ceramics Through Chemistry*, eds. C.J. Brinker, D.E. Clark, D.R. Ulrich, Elsevier North-Holland, New York **1984**, 1 - 14.
- ⁴⁸ C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel-Science* **1990**, Academic Press, San Diego, 202.
- ⁴⁹ D. L. Green, J. S. Lin, Y. F. Lam, M. Z. C. Hu, D. W. Schaefer, M. T. Harris, *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, 266, 346 - 358.
- ⁵⁰ T. Matsoukas, E. Gulari, *J. Coll. Interf. Sci.* **1989**, 132, 13 - 21.
- ⁵¹ K. Nozawa, H. Gailhanou, L. Raison, P. Panizza, H. Ushiki, E. Sellier, J. P. Delville, M. H. Delville, *Langmuir* **2005**, 21, 1516 - 1523.
- ⁵² T. Matsoukas, E. Gulari, *J. Coll. Interf. Sci.* **1988**, 124, 252 - 261.
- ⁵³ T. Matsoukas, E. Gulari, *J. Coll. Interf. Sci.* **1991**, 145, 557 - 562.
- ⁵⁴ V. K. LaMer, R. H. Dinegar, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 4847 - 4854.
- ⁵⁵ G. H. Bogush, C. F. Zukoski, *J. Coll. Interf. Sci.* **1991**, 142, 1 - 18.
- ⁵⁶ G. H. Bogush, C. F. Zukoski IV, *J. Coll. Interf. Sci.* **1991**, 142, 19 - 34.
- ⁵⁷ H. Okudera, A. Hozumi, *Thin Solid Films* **2003**, 434, 62 - 68.
- ⁵⁸ A. van Blaaderen, A. P. M. Kentgens, *J. Non-Cryst. Solids* **1992**, 149, 161 - 178.
- ⁵⁹ J. K. Bailey, M. L. Mecartney, *Coll. Surf.* **1992**, 63, 151 - 161.
- ⁶⁰ A. van Blaaderen, J. van Geest, A. Vrij, *J. Coll. Interf. Sci.* **1992**, 154, 481 - 501.
- ⁶¹ G.H. Bogush, M.A. Tracy, C.F. Zukoski, *J. Non-Cryst. Solids* **1988**, 104, 95 - 106.
- ⁶² A.K. van Helden, J.W. Jansen, A. Vrij, *J. Coll. Interf. Sci.* **1981**, 81, 354 - 368.
- ⁶³ H. Giesche, *J. Eur. Cer. Soc.* **1994**, 14, 189 - 204.
- ⁶⁴ A. K. van Helden, A. J. Vrij, *J. Coll. Interf. Sci.* **1980**, 76, 418 - 433.
- ⁶⁵ D. Pontoni, T. Narayanan, A. R. Rennie, *Langmuir* **2002**, 18, 56 - 59.
- ⁶⁶ H. Boukari, J. S. Lin, M. T. Harris, *J. Coll. Interf. Sci.* **1997**, 194, 311 - 318.
- ⁶⁷ H. Boukari, G. G. Long, M. T. Harris, *J. Coll. Interf. Sci.* **2000**, 229, 129 - 139.
- ⁶⁸ H. Boukari, J. S. Lin, M. T. Harris, *Chem. Mater* **1997**, 9, 2376 - 2384.
- ⁶⁹ J. Tomas, *Praktikumsskript Nanopartikelfällung* **2005**, Otto-von-Guerike-Universität Magdeburg, Institut für Verfahrenstechnik.
- ⁷⁰ L. T. Zhuravlev, *Coll. Surf. A* **2000**, 173, 1-38.

- ⁷¹ A. Burneau, B. Humbert, *Coll. Surf., A* **1993**, 75, 111 - 121.
- ⁷² S. L. Chen, P. Dong, G. H. Yang, J. J. Yang, *J. Coll. Interf. Sci.* **1996**, 180, 237 - 241.
- ⁷³ C. G. Tan, B. D. Bowen, N. Epstein, *J. Coll. Interf. Sci.* **1987**, 118(1), 290 - 293.
- ⁷⁴ Dissertation Michael Klink, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf **2008**.
- ⁷⁵ Dissertation Jannik Meyer, Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen **2006**.
- ⁷⁶ S. Iijima, *Nature* **1991**, 354, 56 - 58.
- ⁷⁷ C. N. R. Rao, B. C. Satishkumar, A. Govindaraj, M. Nath, *ChemPhysChem* **2001**, 2, 78 - 105.
- ⁷⁸ F. Wie, Q. Zhang W.-Z. Quian, H. Yu, Y. Wang, G.-H. Luo, G.-H. Xu, D.-Z. Wang, *Powder Techn.* **2008**, 183, 10 - 20.
- ⁷⁹ T. Guo, P. Nikolaev, A. G. Rinzler, D. Tomanek, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 10694 - 10697.
- ⁸⁰ Dissertation Jürgen Abraham, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg **2005**.
- ⁸¹ P. Nikolaev, M. J. Bronikowski, R. K. Bradley, F. Rohmund, D. T. Colbert, K. A. Smith, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 313, 91 - 97.
- ⁸² S. Niyogi, M. A. Hamon, H. Hu, B. Zhao, P. Bhowmik, R. Sen, M. E. Itkis, R. C. Haddon, *Acc. Chem. Res.* **2002**, 35, 1105 - 1113.
- ⁸³ A. Hirsch, O. Vostrowsky, *Top. Curr. Chem.* **2005**, 245, 193 - 237.
- ⁸⁴ H. Hu, P. Bhowmik, B. Zhao, M. A. Hamon, M. E. Itkis, R. C. Haddon, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, 345, 25 - 28.
- ⁸⁵ D. B. Mawhinney, V. Naumenko, A. Kuznetsova, J. T. Yates Jr., J. Liu, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 324, 213 - 216.
- ⁸⁶ A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tománek, J. E. Fischer, R. E. Smalley, *Science* **1996**, 273, 483 - 487.
- ⁸⁷ E. T. Mickelson, C. B. Huffman, A. G. Rinzler, R. E. Smalley, R. H. Hauge, J. L. Margrave, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 296, 188 - 194.
- ⁸⁸ D. Tasis, N. Tagmatarchis, A. Bianco, M. Prato, *Chem. Rev.* **2006**, 106, 1105 - 1136.
- ⁸⁹ E. T. Mickelson, I. W. Chiang, J. L. Zimmermann, P. J. Boul, J. Lozano, J. Liu, R. E. Smalley, R. H. Hauge, J. L. Margrave, *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 4318 - 4322.
- ⁹⁰ J.-P. Salvetat, A. J. Kulik, J.-M. Bonard, G. A. D. Briggs, T. Stoeckli, K. Méténier, S. Bonnamy, F. Béguin, N. A. Burnham, L. Forró, *Adv. Mater.* **1999**, 11, 161 - 165.
- ⁹¹ P. J. Boul, J. Liu, E. T. Mickelson, C. B. Huffman, L. M. Ericson, I. W. Chiang, K. A. Smith, D. T. Colbert, R. H. Hauge, L. J. Margrave, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 310, 367 - 372.
- ⁹² J. Chen, M. A. Haddon, H. Yu, Y. Chen, A. M. Rao, P. C. Eklund, R. C. Haddon, *Science* **1998**, 282, 95 - 98.
- ⁹³ M. Holzinger, O. Vostrowsky, A. Hirsch, F. Hennrich, M. Kappes, R. Weiss, F. Jellen, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 4132 - 4136.
- ⁹⁴ B. K. Price, J. L. Hudson, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 14867 - 14870.
- ⁹⁵ J. J. Stephenson, J. L. Hudson, S. Azad, J. M. Tour, *Chem. Mater.* **2006**, 18, 374 - 377.
- ⁹⁶ J.-P. Tessonnier, A. Villa, O. Majoulet, D. S. Su, R. Schlögl, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 1 - 5.
- ⁹⁷ A. Gromov, S. Dittmer, J. Svensson, O. A. Nerushev, S. A. Perez-García, L. Licea-Jiménez, R. Rychwalski, E. E. B. Campbell, *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 3334 - 3339.
- ⁹⁸ M. Bottini, L. Tautz, H. Huynh, E. Monosov, N. Bottini, M. I. Dawson, S. Bellucci, T. Mustelin, *Chem. Commun.* **2005**, 758 - 760.
- ⁹⁹ D. Wunderlich, F. Hauke, A. Hirsch, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 1607 - 1614.
- ¹⁰⁰ R. Graupner, J. Abraham, D. Wunderlich, A. Vencelová, P. Lauffer, J. Röhrli, M. Hundhausen, L. Ley, A. Hirsch, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 6683 - 6689.

- ¹⁰¹ Z. Syrgiannis, F. Hauke, J. Röhrli, M. Hundhausen, R. Graupner, Y. Elemes, A. Hirsch, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 2544 - 2550.
- ¹⁰² M. Müller, J. Maultzsch, D. Wunderlich, A. Hirsch, C. Thomsen, *Phys. Stat. Sol. (B)* **2008**, 245, 10, 1957 - 1960.
- ¹⁰³ F. Liang, A. K. Sadana, A. Peera, J. Chattopadhyay, Z. Gu, R. H. Hauge, W. E. Billups, *Nano. Lett.* **2004**, 4, 7, 1257 - 1260.
- ¹⁰⁴ Z. Gu, F. Liang, Z. Chen, A. Sadana, C. Kittrell, W. E. Billups, R. H. Hauge, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, 410, 467 - 470.
- ¹⁰⁵ J. Chattopadhyay, A. K. Sadana, F. Liang, J. M. Beach, Y. Xiao, R. H. Hauge, W. E. Billups, *Org. Lett.* **2005**, 7, 19, 4067 - 4069.
- ¹⁰⁶ F. Liang, J. M. Beach, K. Kobashi, A. K. Sadana, Y. I. Vega-Cantu, J. M. Tour, W. E. Billups, *Chem. Mater.* **2006**, 18, 4764 - 4767.
- ¹⁰⁷ A. Mukherjee, R. Combs, J. Chattopadhyay, D. W. Abmayr, P. S. Engel, W. E. Billups, *Chem. Mater.* **2008**, 20, 7339 - 7343.
- ¹⁰⁸ J. J. Stephenson, A. K. Sadana, A. L. Higginbotham, J. M. Tour, *Chem. Mater.* **2006**, 18, 4658 - 4661.
- ¹⁰⁹ A. L. Higginbotham, P. G. Moloney, M. C. Waid, J. G. Duque, C. Kittrell, H. K. Schmidt, J. J. Stephenson, S. Arepalli, L. L. Yowell, J. M. Tour, *Comp. Sci. Tech.* **2008**, 68, 3087 - 3092.
- ¹¹⁰ D. Wunderlich, F. Hauke, A. Hirsch, *J. Mater. Chem.* **2008**, 18, 1493 - 1497.
- ¹¹¹ Z. Syrgiannis, B. Gebhardt, C. Dotzer, F. Hauke, R. Graupner, A. Hirsch, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 3394 - 3397.
- ¹¹² M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, A. Jorio, A.G. Souza Filho, M.A. Pimenta, R. Saito, *Acc. Chem. Res.* **2002**, 35, 1070 - 1078.
- ¹¹³ M.S. Strano, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 16148 - 16153.
- ¹¹⁴ B. Tieke, *Makromolekulare Chemie* **2005**, Wiley VCH, Weinheim.
- ¹¹⁵ US Pat. 3063966.
- ¹¹⁶ US Pat. 3767756.
- ¹¹⁷ US Pat. 4511623.
- ¹¹⁸ US Pat. 4308374.
- ¹¹⁹ US Pat. 5726275.
- ¹²⁰ N. Yamazaki, M. Matsumoto, F. Higashi, *J. Polym. Sci.* **1975**, 13, 1373 - 1380.
- ¹²¹ W. R. Krigbaum, R. Kotek, Y. Mihara, J. Preston, *J. Polym. Sci.* **1985**, 23, 1907 - 1916.
- ¹²² US Pat. 3869429.
- ¹²³ US Pat. 3671542.
- ¹²⁴ US Pat. 3819587.
- ¹²⁵ US Pat. US2008/0095875 A1.
- ¹²⁶ US Pat. 3869430.
- ¹²⁷ US Pat. 3996321.
- ¹²⁸ US Pat. 4078034.
- ¹²⁹ US Pat. 4320081.
- ¹³⁰ US Pat. 4340559.
- ¹³¹ US Pat. 4440710.
- ¹³² US Pat. 4477526.
- ¹³³ US Pat. 3933963.
- ¹³⁴ US Pat. 4073837.

- ¹³⁵ US Pat. 4842796.
- ¹³⁶ US Pat. 4965033.
- ¹³⁷ US Pat. 5001219.
- ¹³⁸ US Pat. 5234651.
- ¹³⁹ M. Arpin, C. Strazielle, *Polymer* **1977**, *18*, 591 - 598.
- ¹⁴⁰ T. I. Bair, P. W. Morgan, F. L. Killian, *Macromolecules* **1977**, *10*, 6, 1396 - 1400.
- ¹⁴¹ C. H. Kao, D. G. Baird, *Polym. Eng. Sci.* **1982**, *22*, 9, 521 - 527.
- ¹⁴² D.G. Baird, *J. Appl. Polym. Sci.* **1978**, *22*, 2701 - 2706.
- ¹⁴³ M. Zhou, V. Frydman, L. Frydman, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 19280 - 19288.
- ¹⁴⁴ M. Arpin, C. Strazielle, *Makromol. Chem.* **1976**, *177*, 293 - 298.
- ¹⁴⁵ M. Arpin, C. Strazielle, *Makromol. Chem.* **1976**, *177*, 581 - 584.
- ¹⁴⁶ M. Arpin, F. Debeauvais, C. Strazielle, *Makromol. Chem.* **1976**, *177*, 585 - 589.
- ¹⁴⁷ C. de Ruijter, W. F. Jager, J. Groenewold, S. J. Picken, *Macromolecules* **2006**, *39*, 4411 - 4417.
- ¹⁴⁸ S. Wang, Z. Ahmad, J.E. Mark, *Polymer Bulletin* **1993**, *31*, 323 - 330.
- ¹⁴⁹ Z. Ahmad, M.I. Sarwar, *Polymer* **1997**, *38*, 17, 4523 - 4529.
- ¹⁵⁰ H. U. Rehman, M. I. Sarwar, Z. Ahmad, H. Krug, H. Schmidt, *J. Non-Cryst. Sol.* **1997**, *211*, 105 -111.
- ¹⁵¹ Z. Ahmad, M. I. Sarwar, H. Krug, H. Schmidt, *Angew. Makromol. Chem.* **1997**, *248*, 139 - 151.
- ¹⁵² Z. Ahmad, M. I. Sarwar, J. E. Mark, *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 2, 259 - 263.
- ¹⁵³ Z. Ahmad, J. E. Mark, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 10, 3320 - 3330.
- ¹⁵⁴ A. Al-Arbash, F. Al-Sagheer, A. A. M. Ali, Z. Ahmad, *J. Polym. Mater.* **2006**, *55*, 103 - 120.
- ¹⁵⁵ M. Son, Y. Ha, M.-C. Choi, T. Lee, D. Han, S. Han, C.-S. Ha, *Eur. Polym. J.* **2008**, *44*, 2236 - 2243.
- ¹⁵⁶ L. Liu, B. Liang, W. Wang, Q. Lei, *J. Comp. Mat.* **2006**, *40*, 32, 2175 - 2183.
- ¹⁵⁷ L. Jiang, J. Liu, D. Wu, H. Li, R. Jin, *Thin Solid Films* **2006**, *510*, 241 - 246.
- ¹⁵⁸ Y.-W. Wang, W.-C. Chen, *Mater. Chem. Phys.* **2011**, *126*, 24 - 30.
- ¹⁵⁹ Y. Shiina, A. Morikawa, *React. Funct. Polym.* **2011**, *71*, 85 - 94.
- ¹⁶⁰ C.-F. Cheng, H.-H. Cheng, P.-W. Cheng, Y.-J. Lee, *Macromol.* **2006**, *39*, 7583 - 7590.
- ¹⁶¹ S. Duo, M. Li, M. Zhu, Y. Zhou, *Surf. Coat. Technol.* **2006**, *200*, 6671 - 6677.
- ¹⁶² C. T. Yen, W. C. Chen, D.-J. Liaw, H.-Y. Lu, *Polymer* **2003**, *44*, 7079 - 7087.
- ¹⁶³ C.-C. Chang, W.-C. Chen, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 4242 - 4248.
- ¹⁶⁴ Y. Chen, J. O. Iroh, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 1218 - 1222.
- ¹⁶⁵ P. Sysel, R. Pulec, M. Maryška, *Polymer J.* **1997**, *29*, 7, 607 - 610.
- ¹⁶⁶ F. Al-Sagheer, Z. Ahmad, S. Muslim, *J. Polym. Mater.* **2008**, *57*, 1 - 16.
- ¹⁶⁷ C. Park, J. G. Smith Jr., J. W. Connel, S. E. Lowther, D. C. Working, E. J. Siochi, *Polymer* **2005**, *46*, 9694 - 9701.
- ¹⁶⁸ Z. Zhang, A. E. Berns, S. Willbold, J. Buitenhuis, *J. Coll. Int. Sci.* **2007**, *310*, 446 - 455.
- ¹⁶⁹ M. Joubert, C. Delaite, E. Bourgeat-Lami, P. Dumas, *Macromol. Rapid. Commun.* **2005**, *26*, 602 - 607.
- ¹⁷⁰ M. Joubert, C. Delaite, E. Bourgeat-Lami, P. Dumas, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **2004**, *42*, 1976 - 1984.
- ¹⁷¹ Y. Li, B. C. Benicewicz, *Macromolecules* **2008**, *41*, 7986 - 7992.
- ¹⁷² O. Prucker, J. Rühle, *Macromolecules* **1998**, *31*, 592 - 601.
- ¹⁷³ O. Prucker, J. Rühle, *Macromolecules* **1998**, *31*, 602 - 613.

- ¹⁷⁴ O. Prucker, J. Rühle, *Langmuir* **1998**, *14*, 6893 - 6898.
- ¹⁷⁵ M. Husseman, E. E. Malmström, M. McNamara, M. Mate, D. Mercerreyes, D. G. Benoit, J. L. Hendrik, P. Mansky, E. Huan, T. P. Russell, C. J. Hawker, *Macromolecules* **1999**, *32*, 1424 - 1431.
- ¹⁷⁶ G. Jia, Z. Cao, H. Xue, Y. Xu, S. Jiang, *Langmuir* **2009**, *25*, 3196 - 3199.
- ¹⁷⁷ L. Bombalski, K. Min, H. Dong, C. Tang, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2007**, *40*, 7429 - 7432.
- ¹⁷⁸ Y. Harada, G. S. Girolami, R. G. Nuzzo, *Langmuir* **2003**, *19*, 5104 - 5114.
- ¹⁷⁹ M. R. Buchmeiser, F. Sinner, M. Mupa, K. Wurst, *Macromolecules* **2000**, *33*, 32 - 39.
- ¹⁸⁰ A. Juang, O. A. Scherman, R. H. Grubbs, N. S. Lewis, *Langmuir* **2001**, *17*, 1321 - 1323.
- ¹⁸¹ K. Kobashi, Z. Chen, J. Lomeda, U. Rauwald, W.-F. Hwang, J. M. Tour, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 291 - 300.
- ¹⁸² C. Zhou, S. Wang, Y. Zhang, Q. Zhuang, Z. Han, *Polymer* **2008**, *49*, 2520 - 2530.
- ¹⁸³ T. Sainsbury, K. Erickson, D. Okawa, C. S. Zonte, J. M. J. Fréchet, A. Zettl, *Chem. Matter* **2010**, *22*, 2164 - 2171.
- ¹⁸⁴ I. O'Connor, H. Hayden, S. O'Connor, J. N. Coleman, Y. K. Gun'ko, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 5585 - 5588.
- ¹⁸⁵ I. O'Connor, H. Hayden, S. O'Connor, J. N. Coleman, Y. K. Gun'ko, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 20184 - 20192.
- ¹⁸⁶ L. Deng, R. J. Young, S. van der Zwaag, S. Picken, *Polymer* **2010**, *51*, 2033 - 2039.
- ¹⁸⁷ J. Yu, B. Tonpheng, G. Gröbner, O. Andersson, *Carbon* **2011**, *49*, 4858 - 4866.
- ¹⁸⁸ W. Yuan, J. Che, M. B. Chan-Park, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 4149 - 4157.
- ¹⁸⁹ S.-M. Yuen, C.-C. M. Ma, Y.-Y. Lin, H.-C. Kuan, *Comp. Sci. Technol.* **2007**, *67*, 2564 - 2573.
- ¹⁹⁰ W. Yuan, M. B. Chan-Park, *Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4*, 2065 - 2073.
- ¹⁹¹ W. Jeong, M. R. Kessler, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 7060 - 7068.
- ¹⁹² F. Liang, J. M. Beach, K. Kobashi, A. K. Sadana, Y. I. Vega-Cantu, J. M. Tour, W. E. Billups, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 4764 - 4767.
- ¹⁹³ M. Marini, B. Pourabbas, F. Pilati, P. Fabbri, *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* **2008**, *317*, 473 - 481.
- ¹⁹⁴ S. Chen, S. Hayakawa, Y. Shirosaki, E. Fujii, K. Kawabata, K. Tsuru, A. Osaka, *J. Am. Ceram. Soc.* **2009**, *92* [9], 2074 - 2082.
- ¹⁹⁵ Y. Takeda, Y. Komori, H. Yoshitake, *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* **2013**, *422*, 68 - 74.
- ¹⁹⁶ T. Giesenber, S. Hein, M. Binnewies, G. Kickelbick, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5816 - 5819.
- ¹⁹⁷ EP1526115A1.
- ¹⁹⁸ WO 2005/061631 A2.
- ¹⁹⁹ N. Plumeré, B. Speiser, *Electrochim. Acta* **2007**, *53*, 1244 - 1251.
- ²⁰⁰ R. Schüler, M. Wittkamp, G.-C. Chemnitz, *Analyst* **1999**, *124*, 1181 - 1184.
- ²⁰¹ R. M. Pasternack, S. Rivillon Amy, Y. J. Chabal, *Langmuir* **2008**, *24*, 12963 - 12971.
- ²⁰² T. Ramanathan, F. T. Fisher, R. S. Ruoff, and L. C. Brinson, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 1290 - 1295.
- ²⁰³ J. Chen, M. A. Hamon, H. Hu, Y. Chen, A. M. Rao, P. C. Eklund, R. C. Haddon, *Science* **1998**, *282*, 95 - 98.
- ²⁰⁴ Mündliche Mitteilung M. Thiele, Teijin Aramid BV.
- ²⁰⁵ G. V. Franks, *J. Colloid Interface Sci.* **2002**, *249*, 44 - 51.
- ²⁰⁶ C. Kneuer, M. Sameti, E. G. Haltner, T. Schiestel, H. Schirra, H. Schmidt, C.-M. Lehr, *Int. J. Pharmaceutics* **2000**, *196*, 257 - 261.
- ²⁰⁷ M. Kokunešoski, J. Gulicovski, B. Matović, M. Logar, S.K. Milonjić, B. Babić, *Mat. Chem. Phys.* **2010**, *124*, 1248 - 1252.
- ²⁰⁸ G. Odian, *Principles of Polymerization* **2004**, Fourth Edition, John Wiley & Sons, New Jersey.

²⁰⁹ Z.-X. Guo, J. Yu, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 468 - 472.

²¹⁰ EP0859001B1.

Anhang

A SiO₂-Primärpartikel und Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV-S)

Synthese der SiO₂-Partikel 1

In einen 100 mL Schlenkkolben werden bei 25 °C 50 mL technischer EtOH, 1,5 mL (6,7 mmol) TEOS und 3 mL Ammoniaklösung (28 %) gegeben. Unter Rühren (1260 U/min) wird die Reaktion 24 h durchgeführt. Dabei verfärbt sich die farblose Lösung über bläulich hin zu einer milchig weißen Suspension. Aus der Suspension wird ein Tropfen entnommen und zur weiteren elektronenmikroskopischen Untersuchung auf ein TEM-Netz sowie auf einen Raster-Träger aufgebracht. Eine Aufarbeitung wird nicht durchgeführt.

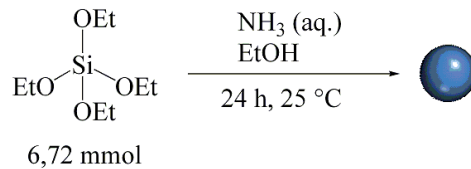


Abbildung A.1: Reaktionsschema von Ansatz 1.

Synthese SiO₂-Partikel 2 und 3

In einen 100 mL Schlenkkolben werden bei 25 °C 50 mL EtOH abs., 1,5 mL (6,7 mmol) TEOS und 3 mL Ammoniaklösung (28 %) gegeben. Die Reaktionslösung wird für 24 h bei 1260 U/min gerührt und färbt sich milchig weiß. Aus der Suspension wird ein Tropfen entnommen und zur weiteren elektronenmikroskopischen Untersuchung auf ein TEM-Netz aufgebracht. Die Suspension wird abzentrifugiert, die Partikel abgetrennt und in EtOH abs. redispergiert. Dies wird fünfmal wiederholt und die Partikel werden bei 600 °C für 8 h im Vakuum getrocknet. Bei Ansatz 3 wird keine Aufarbeitung durchgeführt.

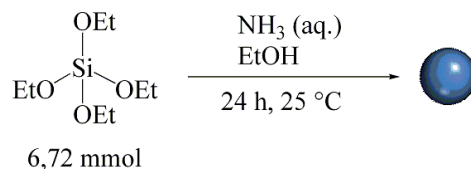


Abbildung A.2: Reaktionsschema von Ansatz 2 und 3.

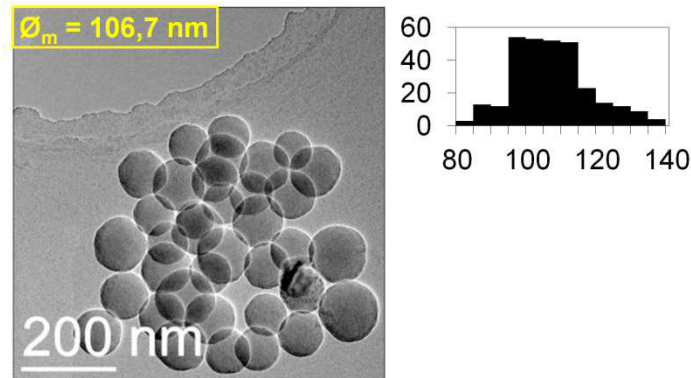


Abbildung A.3: TEM-Abbildung und zugehöriges Histogramm (Auftragung Anzahl gegen Durchmesser [nm]) der getrockneten Partikel von Ansatz 2.

Ausbeute 2: 0,29 g

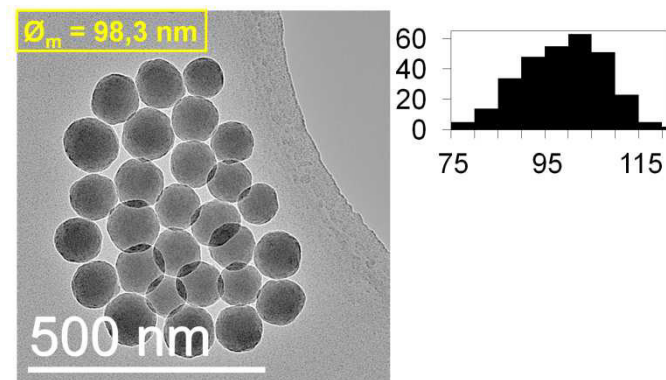


Abbildung A.4: TEM-Abbildung und zugehöriges Histogramm (Auftragung Anzahl gegen Durchmesser [nm]) der getrockneten Partikel von Ansatz 3.

Synthese SiO₂-Partikel 4

In einen 100 mL Schlenkkolben werden bei 40 °C 50 mL EtOH abs., 1,5 mL (6,7 mmol) TEOS und 3 mL Ammoniaklösung (28 %) gegeben. Unter Rühren (1260 U/min) wird die Reaktion 48 h durchgeführt. Dabei verfärbt sich die farblose Lösung über bläulich hin zu einer milchig weißen Suspension. Aus der Suspension wird ein Tropfen entnommen und zur weiteren elektronenmikroskopischen Untersuchung auf ein TEM-Netz aufgebracht. Die Partikel werden abzentrifugiert, abgetrennt und in EtOH abs. redispersiert. Dies wird fünfmal wiederholt und die Partikel werden bei 400 °C für 48 h im Vakuum getrocknet.

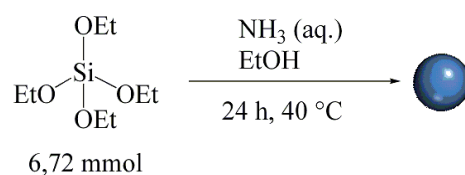


Abbildung A.5: Reaktionsschema von Ansatz 4.

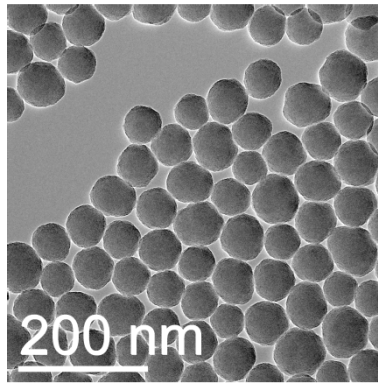


Abbildung A.6: TEM-Abbildung der getrockneten Partikel von Ansatz 4.

Synthese der Primärpartikel und stufenweises Wachstum (5A - 5C)

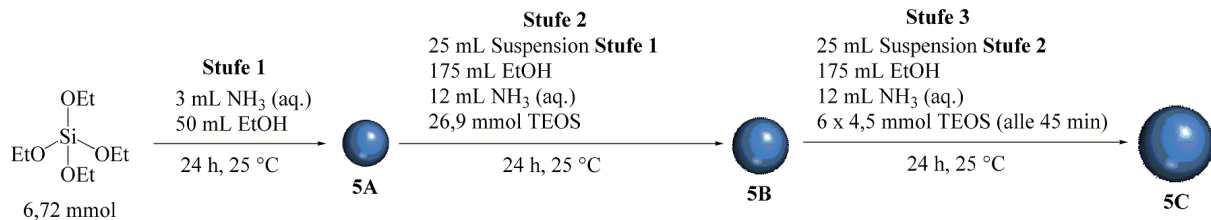


Abbildung A.7: Reaktionsschema für das stufenweise Wachstum der SiO₂-Partikel 5A - 5C.

Synthese SiO₂-Partikel **5A**

In einen 100 mL Schlenkkolben werden bei 25 °C 50 mL EtOH, 1,5 mL (6,7 mmol) TEOS und 3 mL Ammoniaklösung (28 %) gegeben. Die Reaktionslösung wird für 24 h gerührt (1260 U/min) und färbt sich milchig weiß. Aus der Suspension wird ein Tropfen entnommen und zur weiteren elektronenmikroskopischen Untersuchung auf ein TEM-Netz aufgebracht. Die Hälfte der Suspension wird für Stufe 2 verwendet und die restliche Suspension abzentrifugiert, die Partikel abgetrennt und in EtOH redispersiert. Dies wird fünfmal wiederholt und die Partikel werden bei 400 °C für 48 h im Vakuum getrocknet.

Synthese SiO₂-Partikel **5B**

In einen 500 mL Schlenkkolben werden 25 mL der Suspension von Stufe 1 zusammen mit 175 mL EtOH, 6 mL (26,9 mmol) TEOS und 12 mL Ammoniaklösung (28 %) gegeben. Die Suspension wird bei 25 °C für 24 h gerührt (1260 U/min) und färbt sich milchig weiß. Aus der Suspension wird ein Tropfen entnommen, zur weiteren elektronenmikroskopischen Untersuchung auf ein TEM-Netz aufgebracht und 25 mL der Suspension werden für Stufe 3 entnommen. Der Rest der Reaktionslösung wird abzentrifugiert, die Partikel abgetrennt und

in EtOH redispergiert. Dies wird fünfmal wiederholt und die Partikel werden bei 400 °C für 48 h im Vakuum getrocknet.

IR: 3700 - 3100 cm^{-1} $\nu(\text{Si-OH})$, 2975 cm^{-1} $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$, 2930 cm^{-1} $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$, 2885 cm^{-1} $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$, 2870 cm^{-1} $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$, 1390 cm^{-1} $\delta(\text{C-H})$, 1250 - 1000 cm^{-1} $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$, 950 cm^{-1} $\delta(\text{Si-OH})$, 800 cm^{-1} $\nu_{\text{s}}(\text{Si-O-Si})$, 470 cm^{-1} $\delta(\text{Si-O-Si})$, 430 cm^{-1} $\delta(\text{Si-O-Si})$.

Synthese SiO₂-Partikel 5C

In einen 500 mL Schlenkkolben werden 25 mL der Suspension von Stufe 2 zusammen mit 175 mL EtOH, 1 mL (4,5 mmol) TEOS und 12 mL Ammoniaklösung (28 %) gegeben und bei 25 °C für 24 h gerührt (1260 U/min). Nach 45 min wird 1 mL (4,5 mmol) TEOS zugegeben und im Folgenden wird dies noch fünfmal alle 45 min wiederholt. Nach 24 h wird aus der Suspension ein Tropfen zur weiteren elektronenmikroskopischen Untersuchung entnommen und auf ein TEM-Netz aufgebracht. Die Reaktionslösung wird abzentrifugiert, die Partikel abgetrennt und in EtOH redispergiert. Dies wird fünfmal wiederholt und die Partikel werden bei 400 °C für 48 h im Vakuum getrocknet.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese der Silica-Primärpartikel (AAV-S)

In einen 100 mL Schlenkkolben werden bei 40 °C 50 mL EtOH abs., 1,5 mL (6,7 mmol) TEOS und 3 mL Ammoniaklösung (28 %) gegeben und gerührt (1260 U/min). Dabei verfärbt sich die farblose Lösung über bläulich hin zu einer milchig weißen Suspension. Aus der Suspension wird ein Tropfen entnommen und zur weiteren elektronenmikroskopischen Untersuchung auf ein TEM-Netz aufgebracht.

B SiO₂-Partikel Aktivierung und Oberflächenfunktionalisierung

Aktivierung SiO₂-Partikel 5B

In einen 500 mL Schlenkkolben werden 1,47 g SiO₂-Partikel **5B** mit 150 mL 3 %iger HCl-Lösung bei 100 °C für 2 h unter Rückfluss erhitzt. Die Suspension wird abzentrifugiert, die Partikel abgetrennt und in EtOH redispersiert. Dies wird dreimal wiederholt und die Partikel werden bei 100 °C für 6 h im Vakuum getrocknet.

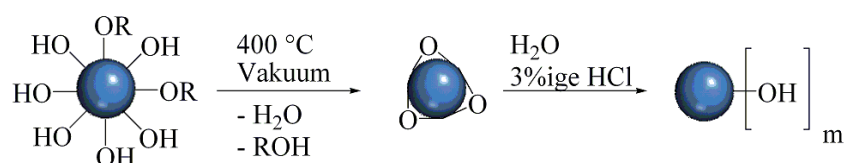


Abbildung B.1: Reaktionsschema für die Rehydroxylierung der Partikel 5B (R = Et).

Ausbeute: 1,08 g

IR: 3700 - 3100 cm⁻¹ ν (Si-OH), 2975 cm⁻¹ ν_{as} (CH₃), 2890 cm⁻¹ ν_s (CH₃), 1390 cm⁻¹ δ (C-H), 1250 - 1000 cm⁻¹ ν_{as} (Si-O-Si), 950 cm⁻¹ δ (Si-OH), 800 cm⁻¹ ν_s (Si-O-Si), 470 cm⁻¹ δ (Si-O-Si), 430 cm⁻¹ δ (Si-O-Si).

Aktivierung SiO₂-Partikel 2

In einen 100 mL Schlenkkolben werden 0,29 g SiO₂-Partikel **2** mit 30 mL 3 %iger HCl-Lösung bei 100 °C für 2 h unter Rückfluss erhitzt. Die Suspension wird mit einer Glasfritte (Por. 5) abfiltriert und gründlich mit bidest. Wasser gewaschen. Die Partikel werden bei 100 °C für 6 h im Vakuum getrocknet.

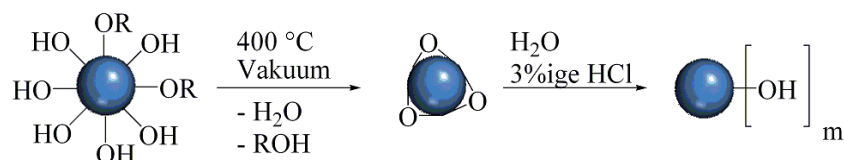


Abbildung B.2: Reaktionsschema für die Rehydroxylierung der Partikel 2 (R = Et).

Ausbeute: 0,239 g

Oberflächenfunktionalisierung SiO₂-Partikel **5B** mit APTMOS

In einem 100 mL Schlenkkolben werden 0,13 g der oberflächenaktivierten Silica-Partikel **5B** in 20 mL wasserfreiem Toluol vorgelegt und 10 min mit Ultraschall dispergiert. Zu den Partikeln werden 0,0036 g (0,02 mmol) APTMOS gegeben und die Suspension wird für 23 h bei 120 °C unter Rückfluss erhitzt. Die Partikel werden mit einer Glasfritte (Por. 5) abfiltriert, mit Toluol (30 mL), Chloroform (20 mL) und Acetonitril (20 mL) gewaschen und im Vakuum bei 70 °C für 24 h getrocknet.

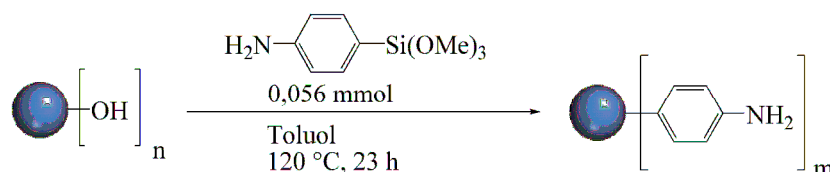


Abbildung B.3: Reaktionsschema für die Funktionalisierung der Partikel **5B** mit APTMOS.

Aufgrund von praktischen Problemen bei der Aufarbeitung geht ein Großteil der Partikel verloren.

Ausbeute: 0,03 g

IR: 3700 - 3100 cm^{-1} $\nu(\text{Si-OH})$, 2975 cm^{-1} $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$, 2890 cm^{-1} $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$, 1620 cm^{-1} $\delta(\text{N-H})$, 1390 cm^{-1} $\delta(\text{C-H})$, 1250 - 1000 cm^{-1} $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$, 950 cm^{-1} $\delta(\text{Si-OH})$, 800 cm^{-1} $\nu_{\text{s}}(\text{Si-O-Si})$, 470 cm^{-1} $\delta(\text{Si-O-Si})$.

Oberflächenfunktionalisierung SiO₂-Partikel **2** mit APTMOS

In einem 100 mL Schlenkkolben werden 0,2 g der oberflächenaktivierten Silica-Partikel **2** in 20 mL Toluol vorgelegt und 10 min mit Ultraschall dispergiert. Zu den Partikeln werden 0,012 g (0,056 mmol) APTMOS gegeben und die Suspension wird für 23 h bei 120 °C unter Rückfluss erhitzt. Die Partikel werden mit einer Glasfritte (Por. 5) abfiltriert, mit Toluol (30 mL), Chloroform (20 mL) und Acetonitril (40 mL) gewaschen und im Vakuum bei 70 °C für 24 h getrocknet.

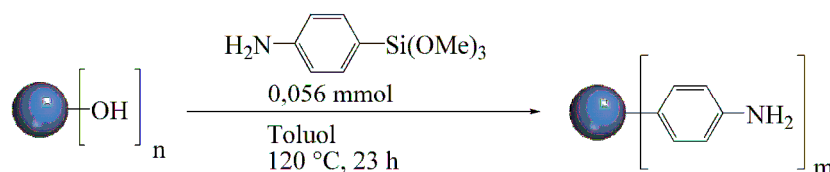


Abbildung B.4: Reaktionsschema für die Funktionalisierung der Partikel **2** mit APTMOS.

Ausbeute: 0,166 g

C Synthese SiO₂@TiO₂-Core-Shell-Partikel

Synthese SiO₂@TiO₂-Core-Shell-Partikel 8

Gemäß AAV-S werden SiO₂-Primärpartikel hergestellt und nach 50 min werden mit einer Spritzenpumpe 3,23 mL (9,45 mmol) Tetrabutyltitanat gelöst in 17 mL EtOH mit einer Zugabegeschwindigkeit von 2 mL/h hinzugetropft. 24 h nach Beginn der Silan-Zugabe wird die Suspension abzentrifugiert, die Partikel abgetrennt und in EtOH redispersiert. Die Trocknung erfolgt an Luft.

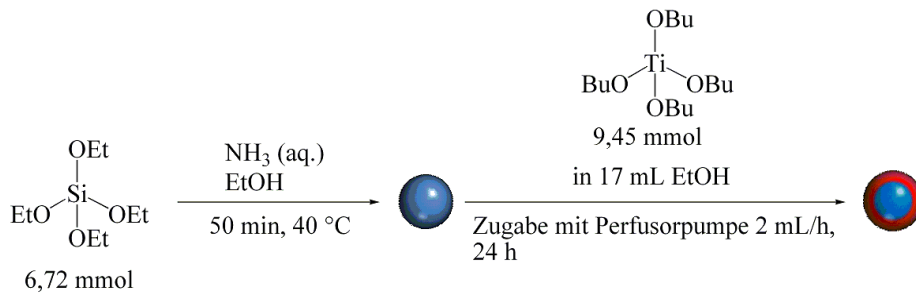


Abbildung C.1: Reaktionsschema für die Synthese der SiO₂@TiO₂-Core-Shell-Partikel 8.

Synthese SiO₂@TiO₂-Core-Shell-Partikel 9

Gemäß AAV-S werden SiO₂-Primärpartikel hergestellt und nach 50 min werden mit einer Spritzenpumpe 3,23 mL (9,45 mmol) Tetrabutyltitanat gelöst in 17 mL EtOH mit einer Zugabegeschwindigkeit von 2 mL/h hinzugetropft. Nach Zugabebeginn wird zu verschiedenen Zeiten jeweils ein Tropfen der Suspension entnommen und zur weiteren elektronenmikroskopischen Untersuchung auf ein TEM-Netz gebracht. Eine Aufarbeitung wird nicht durchgeführt.

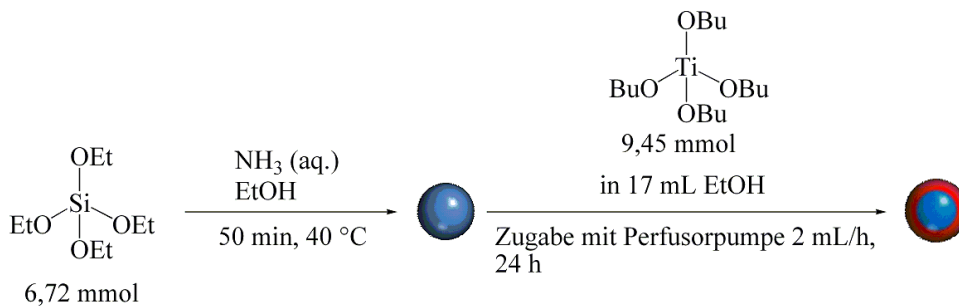


Abbildung C.2: Reaktionsschema für die Synthese der SiO₂@TiO₂-Core-Shell-Partikel 9.

Synthese SiO₂@TiO₂-Core-Shell-Partikel 10

Gemäß **AAV-S** werden SiO₂-Primärpartikel hergestellt und nach 50 min werden mit einer Spritzenpumpe 1,58 mL (4,6 mmol) Tetrabutyltitanat gelöst in 17 mL EtOH mit einer Zugabegeschwindigkeit von 2 mL/h hinzugegeben. 24 h nach Beginn der Zugabe wird ein Tropfen der Suspension entnommen und zur weiteren elektronenmikroskopischen Untersuchung auf ein TEM-Netz gebracht. Die Suspension wird abzentrifugiert, die Partikel abgetrennt und in EtOH redispergiert. Dies wird einmal wiederholt und die Partikel werden bei 100 °C für 48 h im Vakuum getrocknet.

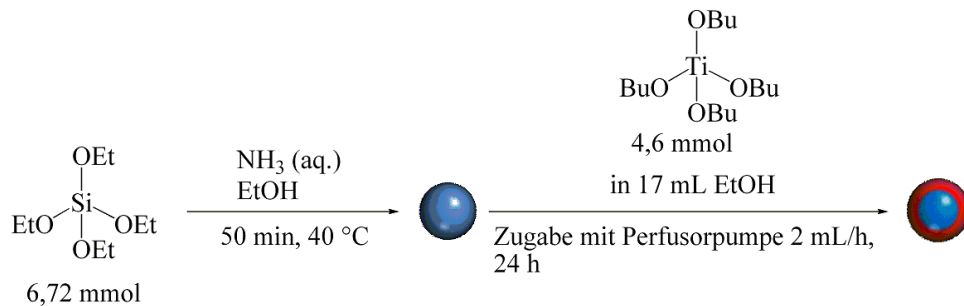


Abbildung C.3: Reaktionsschema für die Synthese der SiO₂@TiO₂-Core-Shell-Partikel 10.

SiO₂@SiO₂/TiO₂-Core-Shell-Partikel 11

Gemäß **AAV-S** werden SiO₂-Primärpartikel hergestellt und nach 50 min wird mit einer Spritzenpumpe eine Mischung aus 0,81 mL (2,37 mmol) Tetrabutyltitanat mit 0,53 mL (2,37 mmol) TEOS gelöst in 17 mL EtOH mit einer Zugabegeschwindigkeit von 2 mL/h hinzugegeben. 3 h nach Ende der Zugabe wird ein Tropfen der Reaktionslösung entnommen und zur weiteren elektronenmikroskopischen Untersuchung auf ein TEM-Netz gebracht. Die Suspension wird abzentrifugiert, die Partikel abgetrennt und in EtOH redispergiert. Dies wird einmal wiederholt und die Partikel werden bei 100 °C für 24 h im Vakuum getrocknet.

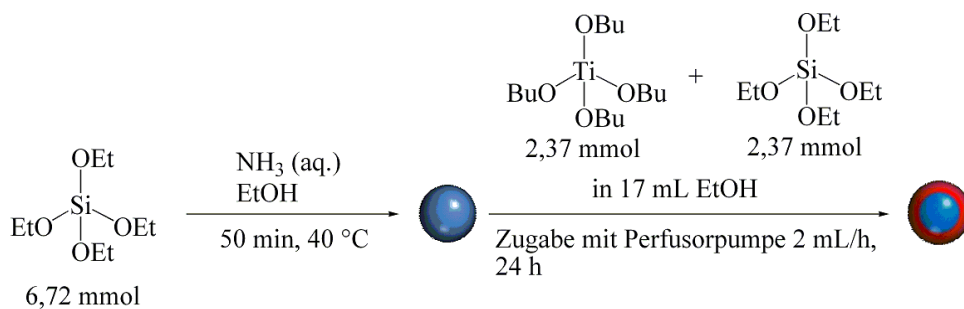


Abbildung C.4: Reaktionsschema für die Synthese der SiO₂@TiO₂-Core-Shell-Partikel 11.

D Synthese SiO₂@SiO_{3/2}-C₆H₄-NH₂-Core-Shell-Partikel

Allgemeine Arbeitsweise bei der Synthese der Core-Shell-Partikel

Für die Synthese der Core-Shell-Partikel werden im Folgenden jeweils SiO₂-Primärpartikel gemäß AAV-S hergestellt und nach einer jeweils angegebenen Zeit wird eine Mischung aus Silan mit/ohne TEOS gelöst in getrocknetem EtOH abs. mit einer Spritzenpumpe über ein Septum in den Reaktionskolben zugetropft. Unmittelbar vor Zugabebeginn wird mit einer Spritze über das Septum ein Tropfen der Suspension zur weiteren elektronenmikroskopischen Untersuchung entnommen. Dazu wird der entnommene Tropfen mit 2 mL EtOH abs. verdünnt und ein Tropfen dieser Suspension auf ein TEM-Netz aufgebracht.

Nach Zugabebeginn werden wiederum zu verschiedenen Zeiten (siehe Angabe in den jeweiligen TEM-Abbildungen zu den entsprechenden Histogrammen) auf identische Weise TEM-Proben zur elektronenmikroskopischen Untersuchung hergestellt.

Nach dem Abzentrifugieren und mehrmaligem Redispersieren der Partikel mit EtOH abs. werden die Partikel getrocknet. Zur Präparation der TEM-Proben von diesen getrockneten Partikeln wird jeweils eine Spatelspitze der Partikel zu 2 mL EtOH abs. gegeben und die Partikel 5 min mit Ultraschall redispersiert. Von dieser Suspension wird jeweils ein Tropfen zur elektronenmikroskopischen Untersuchung auf ein TEM-Netz aufgebracht.

Synthese SiO₂@SiO_{3/2}-C₆H₄-NH₂-Core-Shell-Partikel 12

Gemäß AAV-S werden SiO₂-Primärpartikel hergestellt und nach 50 min werden 0,159 g (0,747 mmol) APTMOS zu der Suspension gegeben. 24 h nach der Silan-Zugabe wird die Reaktion beendet. Eine Aufarbeitung wird nicht durchgeführt.

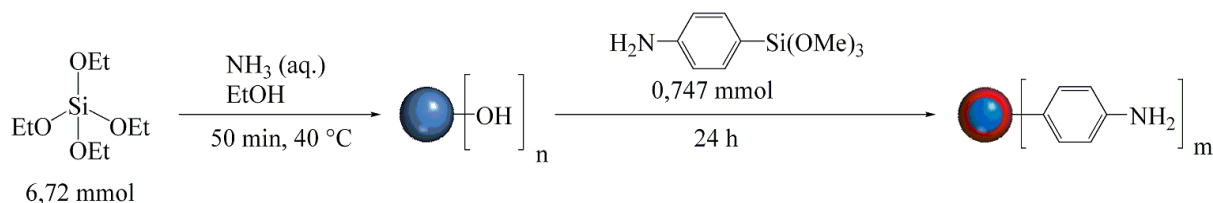


Abbildung D.1: Reaktionsschema für die Synthese der SiO₂@SiO_{3/2}-C₆H₄-NH₂-Core-Shell-Partikel 12.

Synthese SiO₂@SiO_{3/2}-C₆H₄-NH₂-Core-Shell-Partikel 13

Gemäß **AAV-S** werden SiO₂-Primärpartikel hergestellt und nach 24 h werden 0,159 g (0,747 mmol) APTMOS gelöst in 15 mL EtOH mit 1 mL/h hinzugegossen. 24 h nach Beginn der Silan-Zugabe wird die Suspension abzentrifugiert, die Partikel werden abgetrennt und in EtOH redispersiert. Dies wird dreimal wiederholt und die Partikel werden bei 75 °C für 24 h im Vakuum getrocknet.

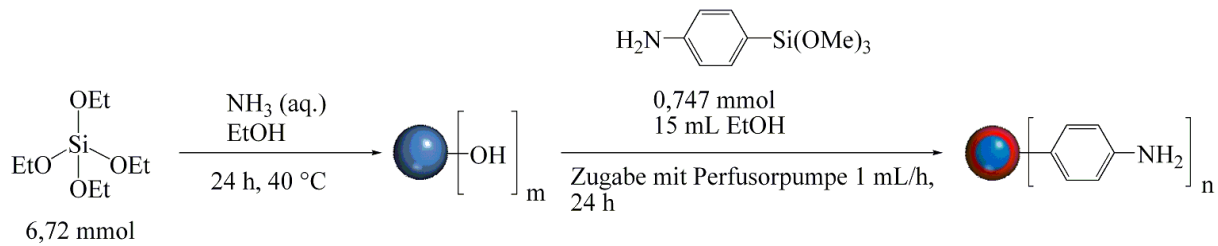


Abbildung D.2: Reaktionsschema für die Synthese der SiO₂@SiO_{3/2}-C₆H₄-NH₂-Core-Shell-Partikel 13.

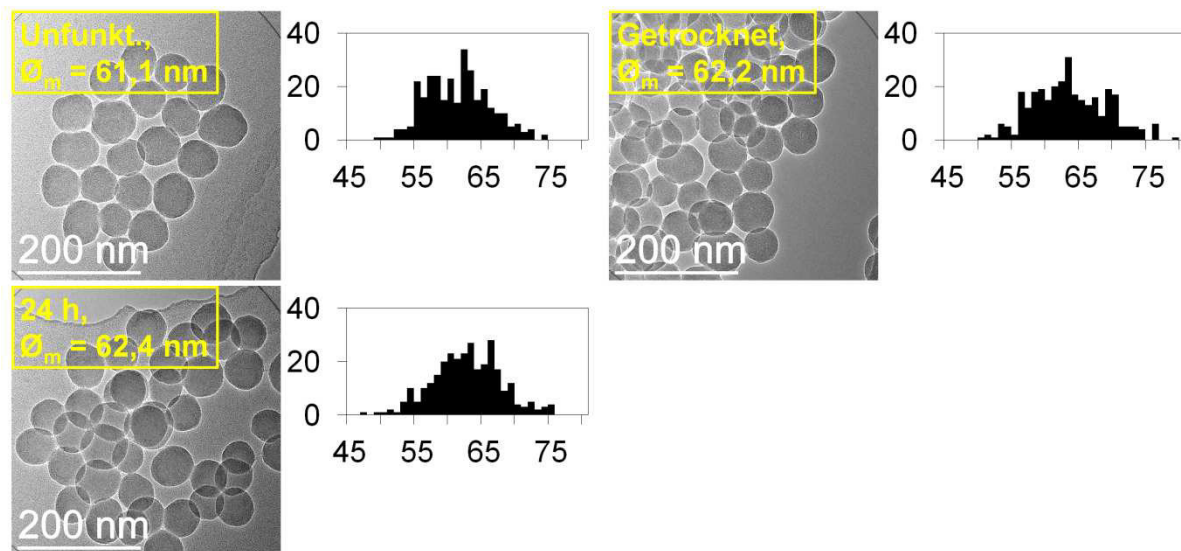


Abbildung D.3: TEM-Aufnahmen und zugehörige Histogramme (Auftragung Anzahl gegen Durchmesser [nm]) von Ansatz 13 zu verschiedenen Zeiten der Reaktionssequenz.

Synthese SiO₂@SiO_{3/2}-C₆H₄-NH₂-Core-Shell-Partikel 14

Gemäß **AAV-S** werden SiO₂-Primärpartikel hergestellt und nach 24 h werden 0,99 g (4,64 mmol) APTMOS gelöst in 30 mL EtOH mit 2 mL/h hinzugegossen. 24 h nach Beginn der Silan-Zugabe wird die Suspension abzentrifugiert, die Partikel werden abgetrennt und in EtOH redispersiert. Dies wird dreimal wiederholt und die Partikel werden bei 75 °C für 48 h im Vakuum getrocknet.

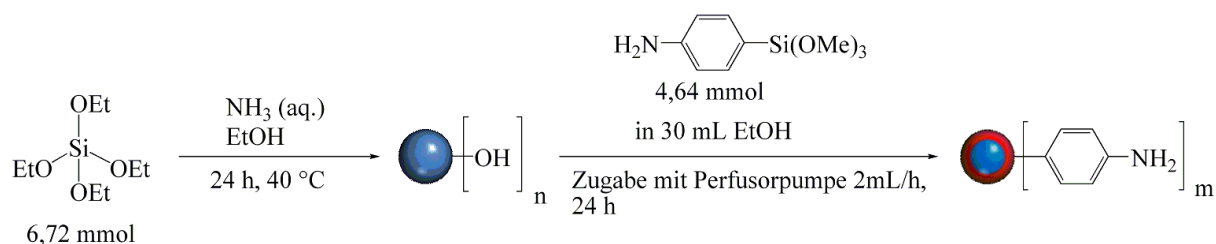


Abbildung D.4: Reaktionsschema für die Synthese der $\text{SiO}_2@ \text{SiO}_{3/2}\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2$ -Core-Shell-Partikel 14.

Synthese $\text{SiO}_2@ \text{SiO}_2/\text{SiO}_{3/2}\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2$ -Core-Shell-Partikel 15

Gemäß **AAV-S** werden SiO_2 -Primärpartikel hergestellt und nach 50 min wird eine Mischung aus 0,5 g (2,3 mmol) APTMOS mit 0,53 mL (2,3 mmol) TEOS gelöst in 15 mL EtOH mit 2 mL/h hinzugegossen. 24 h nach Beginn der Silan-Zugabe wird die Suspension abzentrifugiert, die Partikel werden abgetrennt und in EtOH redispersiert. Dies wird dreimal wiederholt und die Partikel werden bei 150 °C für 24 h im Vakuum getrocknet.

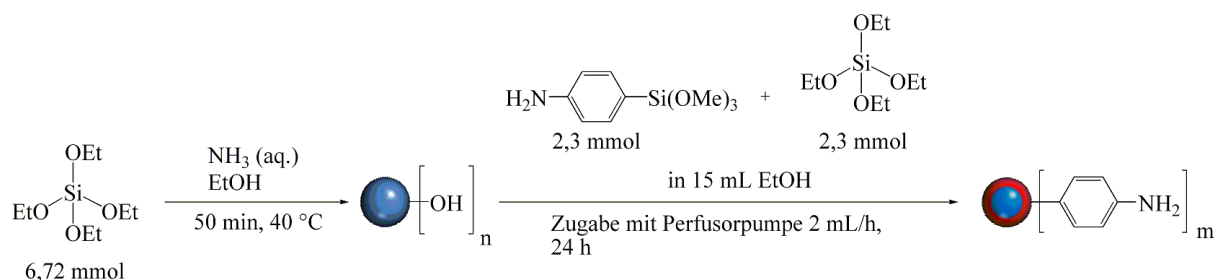


Abbildung D.5: Reaktionsschema für die Synthese der $\text{SiO}_2@ \text{SiO}_{3/2}\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2$ -Core-Shell-Partikel 15.

Ausbeute: 0,842 g

IR: 3500 - 3100 cm^{-1} $\nu(\text{Si-OH})$, 2975 cm^{-1} $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$, 2890 cm^{-1} $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$, 1622 cm^{-1} $\delta_{\text{s}}(\text{N-H})$, 1602 cm^{-1} $\delta_{\text{as}}(\text{N-H})$, 1510 cm^{-1} $\nu(\text{C=C})$, 1390 cm^{-1} $\delta(\text{C-H})$, 1250 - 1000 cm^{-1} $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$, 950 cm^{-1} $\delta(\text{Si-OH})$, 800 cm^{-1} $\nu_{\text{s}}(\text{Si-O-Si})$, 790 cm^{-1} $\delta(\text{C-H, Ar})$, 470 cm^{-1} $\delta(\text{Si-O-Si})$, 430 cm^{-1} $\delta(\text{Si-O-Si})$.

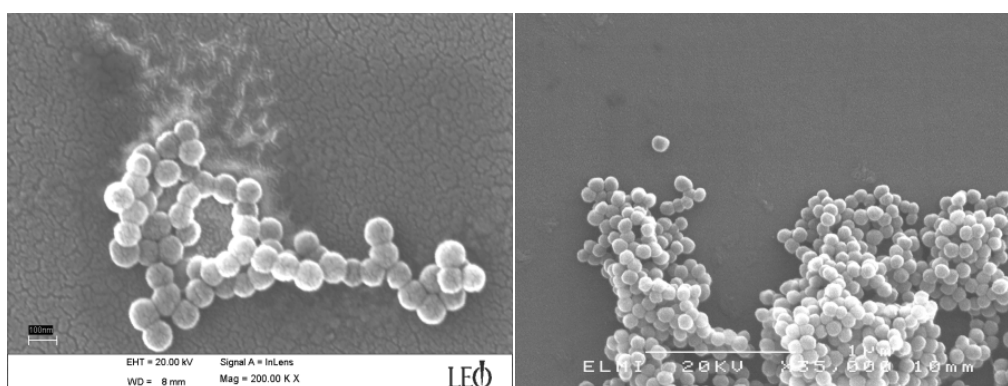


Abbildung D.6: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der getrockneten Partikel von Ansatz 15.

Synthese SiO₂@SiO₂/SiO_{3/2}-C₆H₄-NH₂-Core-Shell-Partikel 16

Gemäß **AAV-S** werden SiO₂-Primärpartikel hergestellt und nach 50 min wird eine Mischung aus 0,75 g (3,516 mmol) APTMOS mit 0,25 mL (1,17 mmol) TEOS gelöst in 20 mL EtOH mit 2 mL/h hinzugegeben. 24 h nach Beginn der Silan-Zugabe wird die Suspension abzentrifugiert, die Partikel werden abgetrennt und in EtOH redispersiert. Dies wird dreimal wiederholt und die Partikel werden bei 150 °C für 24 h im Vakuum getrocknet.

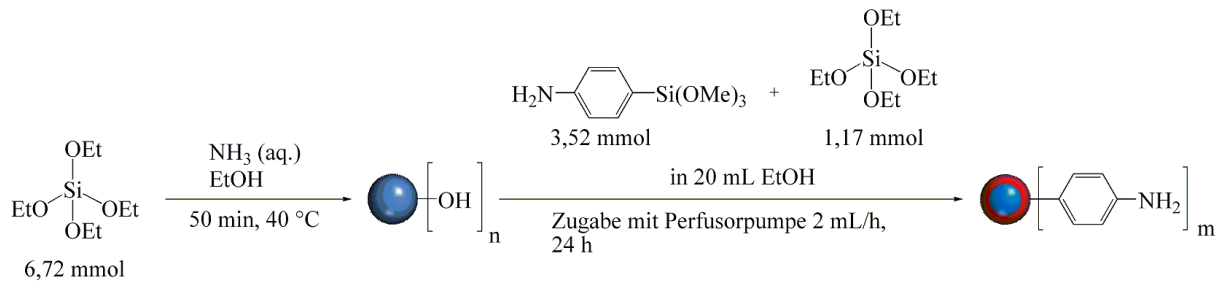


Abbildung D.7: Reaktionsschema für die Synthese der SiO₂@SiO_{3/2}-C₆H₄-NH₂-Core-Shell-Partikel 16.

Ausbeute: 0,871 g

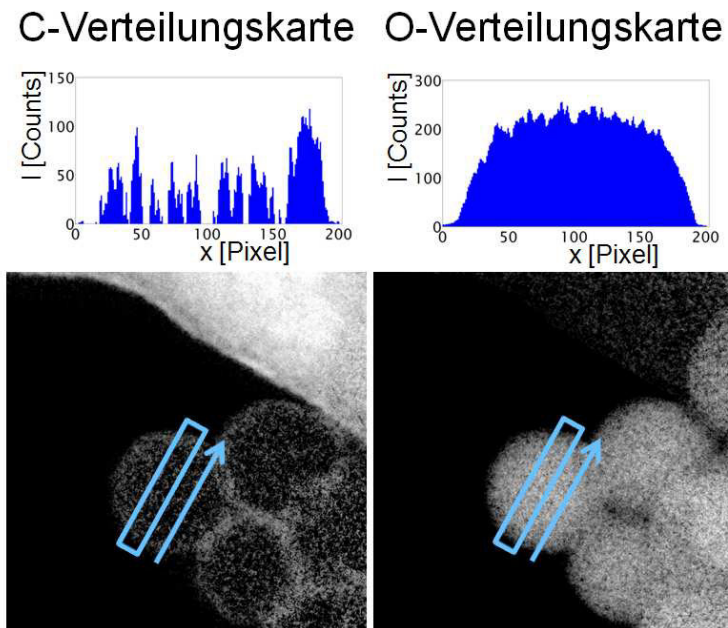


Abbildung D.8: EFTEM-Verteilungskarten mit Intensitätsprofilen von Ansatz 16 120 min nach Zugabebeginn.

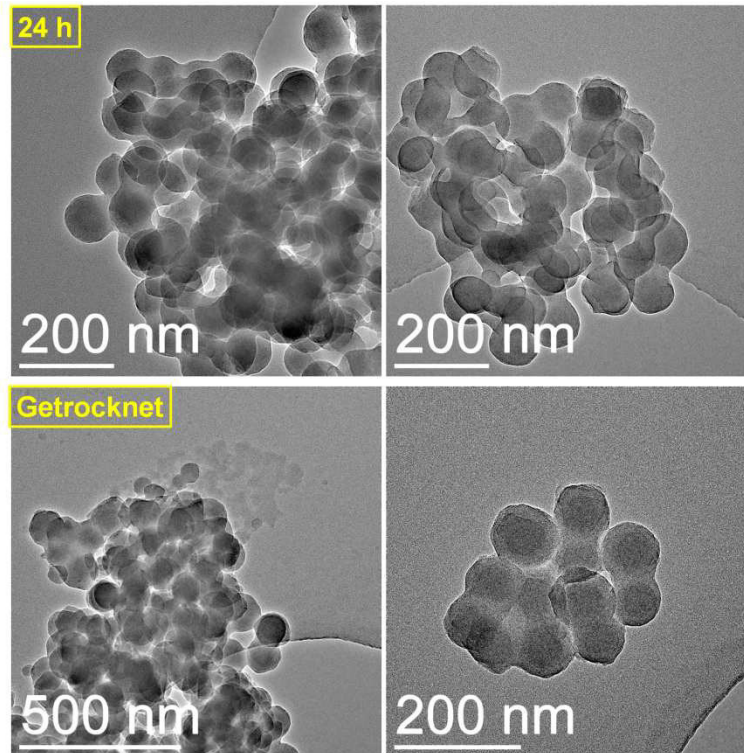


Abbildung D.9: TEM-Abbildungen der Partikel aus Ansatz 16 24 h nach Zugabebeginn und nach der Trocknung.

Synthese $\text{SiO}_2@/\text{SiO}_2/\text{SiO}_{3/2}\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2\text{-Core-Shell-Partikel 17}$

Gemäß **AAV-S** werden SiO_2 -Primärpartikel hergestellt und nach 50 min wird eine Mischung aus 0,3 g (1,406 mmol) APTMOS mit 0,1 mL (0,514 mmol) TEOS gelöst in 8 mL EtOH mit 2 mL/h hinzugegeben. 24 h nach Beginn der Silan-Zugabe wird die Suspension abzentrifugiert, die Partikel werden abgetrennt und in EtOH redispersiert. Dies wird dreimal wiederholt und die Partikel werden bei 150 °C für 24 h im Vakuum getrocknet.

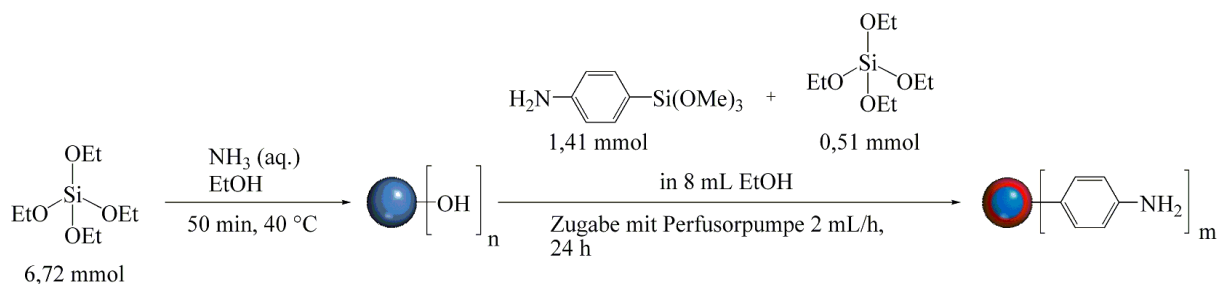


Abbildung D.10: Reaktionsschema für die Synthese der $\text{SiO}_2@/\text{SiO}_{3/2}\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2\text{-Core-Shell-Partikel 17}$.

Ausbeute: 0,639 g

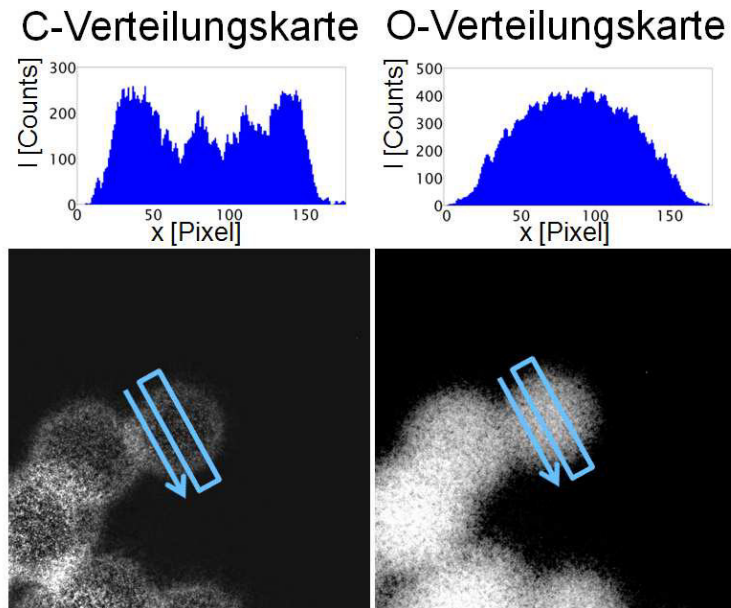


Abbildung D.11: EFTEM-Verteilungskarten mit Intensitätsprofilen von Ansatz 17 nach der Trocknung.

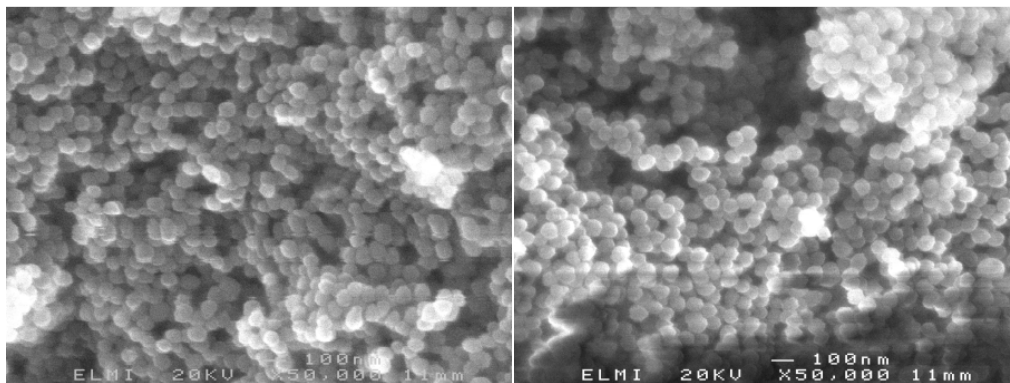


Abbildung D.12: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der getrockneten Partikel von Ansatz 17.

Synthese $\text{SiO}_2@ \text{SiO}_2/\text{SiO}_{3/2}\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2\text{-Core-Shell-Partikel 18$

Gemäß **AAV-S** werden SiO_2 -Primärpartikel hergestellt und nach 50 min wird eine Mischung aus 0,384 g (1,8 mmol) APTMOS mit 0,045 mL (0,2 mmol) TEOS gelöst in 8 mL EtOH mit 2 mL/h hinzugegossen. 24 h nach Beginn der Silan-Zugabe wird die Suspension abzentrifugiert, die Partikel werden abgetrennt und in EtOH redispersiert. Dies wird dreimal wiederholt und die Partikel werden bei 150 °C für 24 h im Vakuum getrocknet.

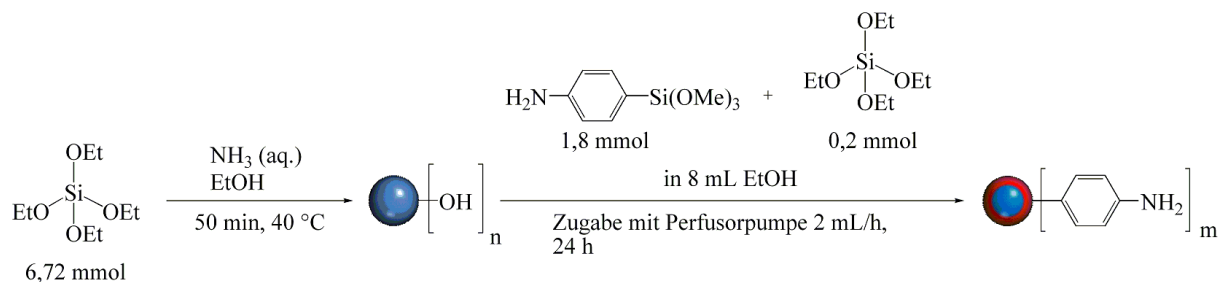


Abbildung D.13: Reaktionsschema für die Synthese der $\text{SiO}_2@ \text{SiO}_{3/2}\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2$ -Core-Shell-Partikel 18.

Ausbeute: 0,729 g

IR: $3500 - 3100 \text{ cm}^{-1}$ $\nu(\text{Si-OH})$, 2975 cm^{-1} $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$, 2890 cm^{-1} $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$, 1622 cm^{-1} $\delta_{\text{s}}(\text{N-H})$, 1602 cm^{-1} $\delta_{\text{as}}(\text{N-H})$, 1510 cm^{-1} $\nu(\text{C=C})$, 1390 cm^{-1} $\delta(\text{C-H})$, $1250 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$, 950 cm^{-1} $\delta(\text{Si-OH})$, 800 cm^{-1} $\nu_{\text{s}}(\text{Si-O-Si})$, 790 cm^{-1} $\delta(\text{C-H, Ar})$, 470 cm^{-1} $\delta(\text{Si-O-Si})$, 430 cm^{-1} $\delta(\text{Si-O-Si})$.

CHNS: N 3,04 %, C 18,88 %, H 2,667 %.

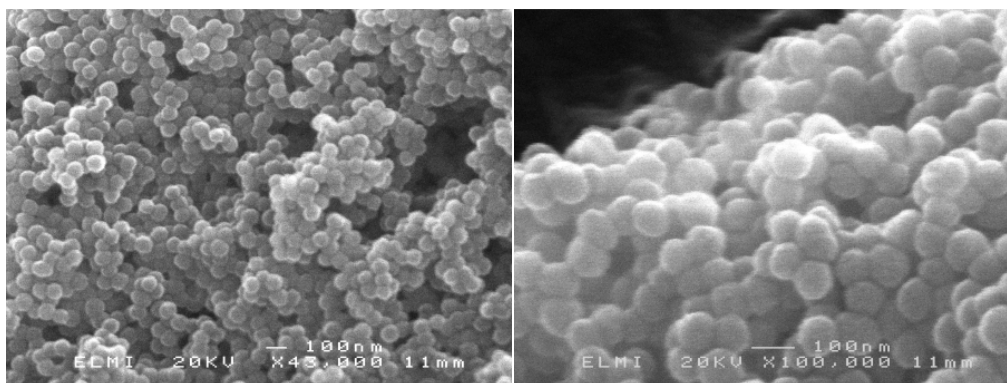


Abbildung D.14: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der getrockneten Partikel von Ansatz 18.

Synthese $\text{SiO}_2@ \text{SiO}_{3/2}\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2$ -Core-Shell-Partikel 19

Gemäß **AAV-S** werden SiO_2 -Primärpartikel hergestellt und nach 50 min werden 0,4266 g (2 mmol) APTMOS gelöst in 8 mL EtOH mit 2 mL/h hinzugegossen. Nach beendeter Zugabe wird keine Aufarbeitung durchgeführt.

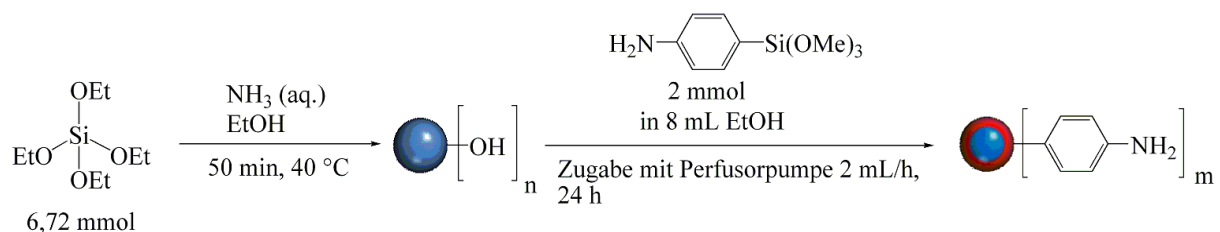


Abbildung D.15: Reaktionsschema für die Synthese der $\text{SiO}_2@ \text{SiO}_{3/2}\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2$ -Core-Shell-Partikel 19.

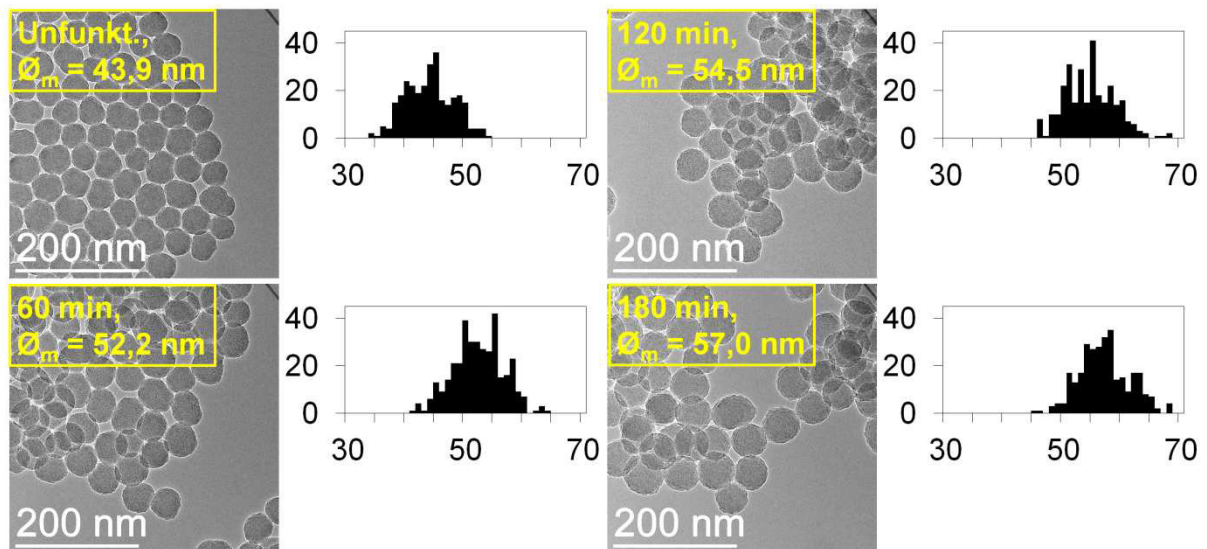


Abbildung D.16: TEM-Abbildungen und zugehörige Histogramme (Auftragung Anzahl gegen Durchmesser [nm]) von Ansatz 19 zu verschiedenen Zeiten der Reaktionssequenz.

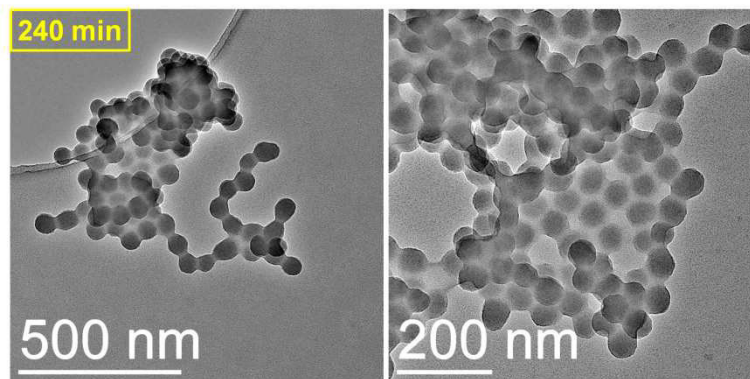


Abbildung D.17: TEM-Aufnahmen der Partikel von Ansatz 19 240 min nach Zugabebeginn.

Synthese $\text{SiO}_2@ \text{SiO}_{3/2}\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2$ -Core-Shell-Partikel **20**

Gemäß **AAV-S** werden SiO_2 -Primärpartikel hergestellt und nach 24 h werden 0,312 g (1,46 mmol) APTMOS gelöst in 8 mL EtOH mit 2 mL/h hinzugegropft. Nach beendeter Zugabe wird keine Aufarbeitung durchgeführt.

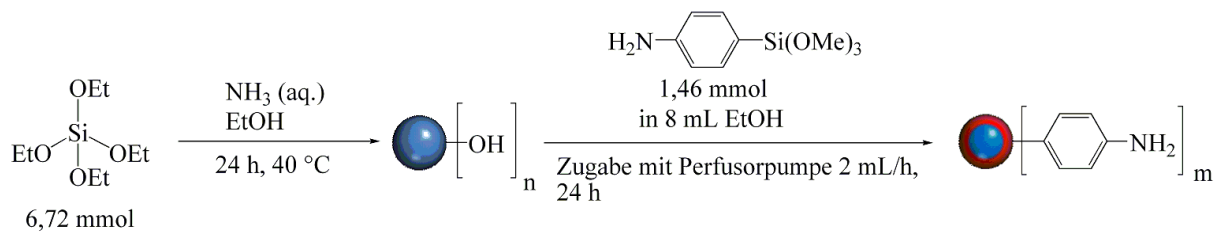


Abbildung D.18: Reaktionsschema für die Synthese der $\text{SiO}_2@ \text{SiO}_{3/2}\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2$ -Core-Shell-Partikel **20**.

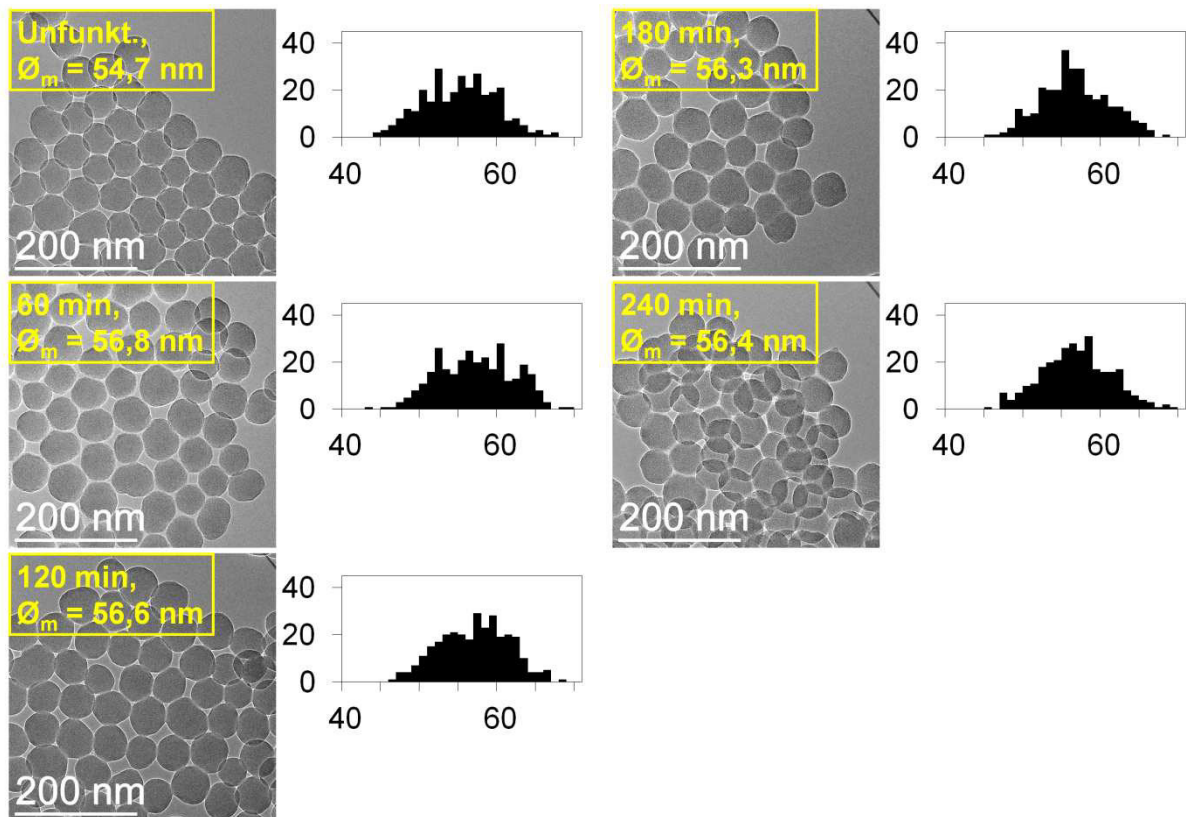


Abbildung D.19: TEM-Abbildungen und zugehörige Histogramme (Auftragung Anzahl gegen Durchmesser [nm]) von Ansatz 20 zu verschiedenen Zeiten der Reaktionssequenz.

Synthese $\text{SiO}_2@ \text{SiO}_2/\text{SiO}_{3/2}\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2\text{-Core-Shell-Partikel 21}$

Gemäß AAV-S werden SiO_2 -Primärpartikel hergestellt und nach 30 min wird eine Mischung aus 0,365 g (1,71 mmol) APTMOS mit 0,02 mL (0,09 mmol) TEOS gelöst in 8 mL EtOH mit 2 mL/h hinzuge tropft. 24 h nach Beginn der Silan-Zugabe wird die Suspension abzentrifugiert, die Partikel werden abgetrennt und in EtOH redispersiert. Dies wird dreimal wiederholt und die Partikel werden bei 150 °C für 24 h im Vakuum getrocknet.

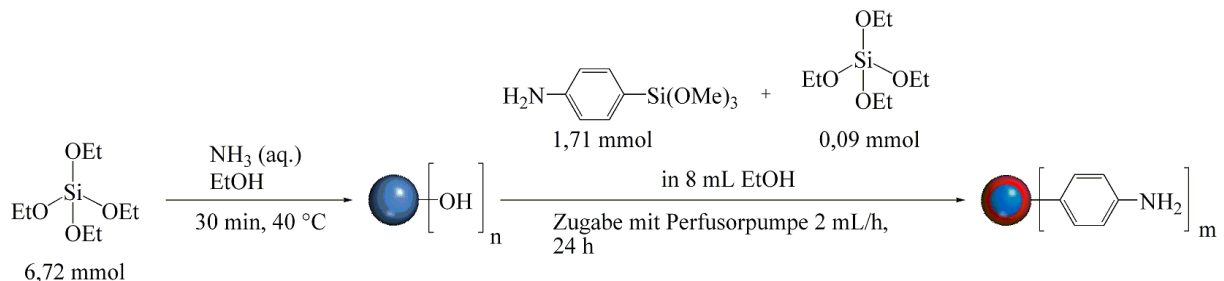


Abbildung D.20: Reaktionsschema für die Synthese der $\text{SiO}_2@ \text{SiO}_2/\text{SiO}_{3/2}\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2\text{-Core-Shell-Partikel 21}$.

Ausbeute: 0,6478 g

IR: $3500 - 3100 \text{ cm}^{-1}$ $\nu(\text{Si-OH})$, 2975 cm^{-1} $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$, 2890 cm^{-1} $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$, 1622 cm^{-1} $\delta_{\text{s}}(\text{N-H})$, 1602 cm^{-1} $\delta_{\text{as}}(\text{N-H})$, 1509 cm^{-1} $\nu(\text{C=C})$, $1250 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$, 950 cm^{-1} $\delta(\text{Si-OH})$, 800 cm^{-1} $\nu_{\text{s}}(\text{Si-O-Si})$, 790 cm^{-1} $\delta(\text{C-H, Ar})$, 470 cm^{-1} $\delta(\text{Si-O-Si})$, 430 cm^{-1} $\delta(\text{Si-O-Si})$.

CHNS: N 2,70 %, C 16,61 %, H 2,683 %.

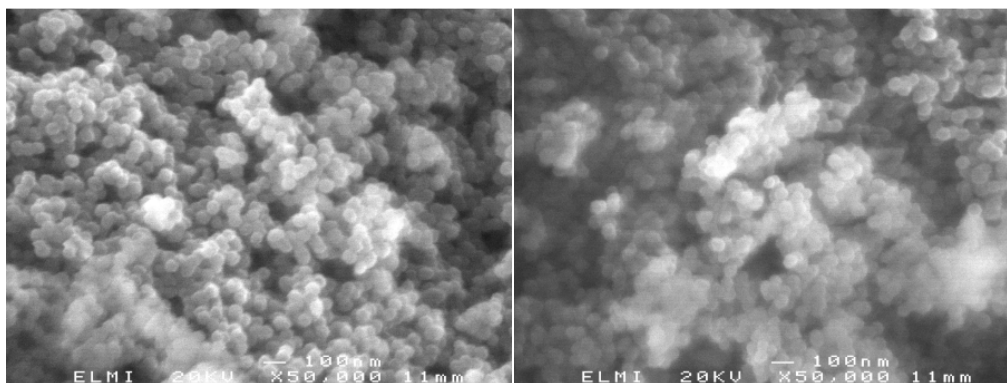


Abbildung D.21: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der getrockneten Partikel von Ansatz 21.

Synthese $\text{SiO}_2@(\text{SiO}_2/\text{SiO}_{3/2})\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2\text{-Core-Shell-Partikel 22}$

Gemäß **AAV-S** werden SiO_2 -Primärpartikel hergestellt und nach 50 min wird eine Mischung aus 0,365 g (1,71 mmol) APTMOS mit 0,02 mL (0,09 mmol) TEOS gelöst in 8 mL EtOH mit 2 mL/h hinzugegossen. 24 h nach Beginn der Silan-Zugabe wird die Reaktionslösung abzentrifugiert, die Partikel werden abgetrennt und in EtOH redispersiert. Dies wird fünfmal wiederholt und die Partikel werden bei $150 \text{ }^\circ\text{C}$ für 24 h im Vakuum getrocknet.

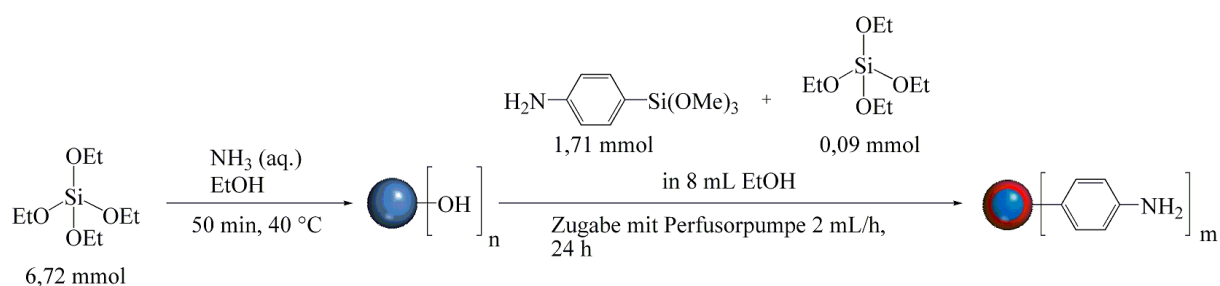


Abbildung D.22: Reaktionsschema für die Synthese der $\text{SiO}_2@(\text{SiO}_{3/2})\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2\text{-Core-Shell-Partikel 22}$.

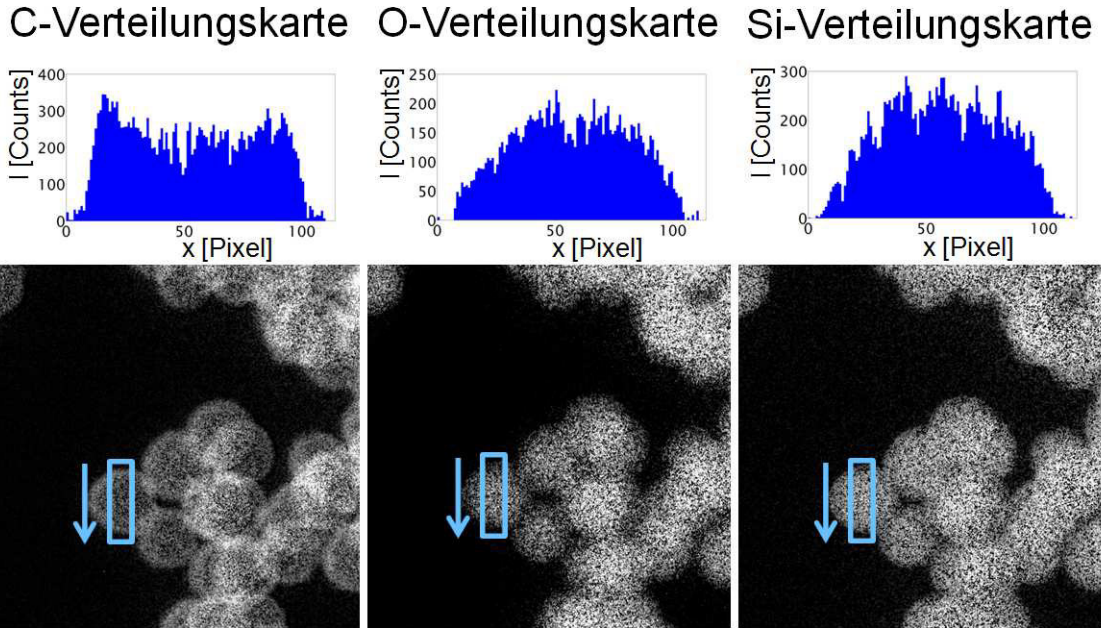


Abbildung D.23: EFTEM-Verteilungskarten mit Intensitätsprofilen von Ansatz 22 nach der Trocknung.

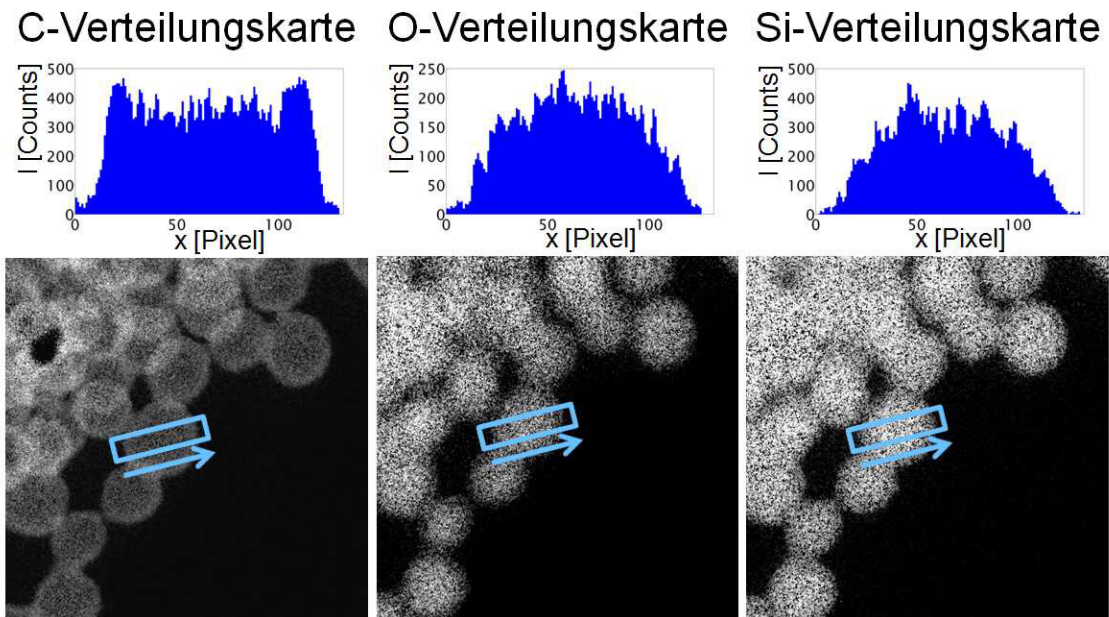


Abbildung D.24: EFTEM-Verteilungskarten mit Intensitätsprofilen von Ansatz 22 nach der Trocknung.

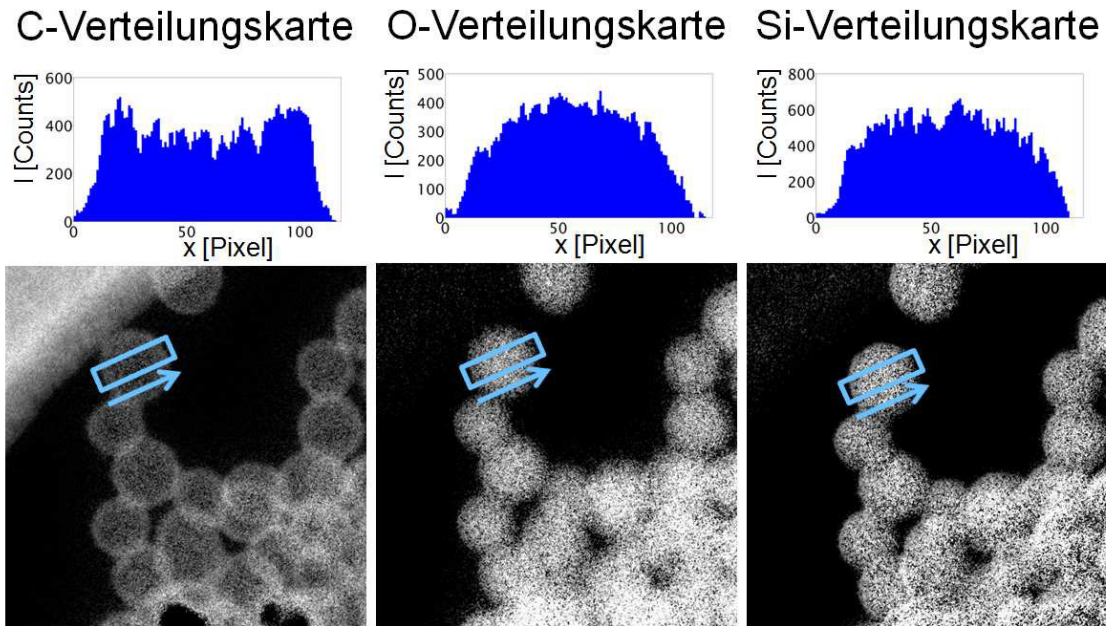


Abbildung D.25: EFTEM-Verteilungskarten mit Intensitätsprofilen von Ansatz 22 nach der Trocknung.

IR: $3500 - 3100 \text{ cm}^{-1}$ $\nu(\text{Si-OH})$, 2975 cm^{-1} $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$, 2890 cm^{-1} $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$, 1625 cm^{-1} $\delta_{\text{s}}(\text{N-H})$, 1601 cm^{-1} $\delta_{\text{as}}(\text{N-H})$, 1510 cm^{-1} $\nu(\text{C=C})$, $1250 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$, 950 cm^{-1} $\delta(\text{Si-OH})$, 800 cm^{-1} $\nu_{\text{s}}(\text{Si-O-Si})$, 790 cm^{-1} $\delta(\text{C-H, Ar})$, 460 cm^{-1} $\delta(\text{Si-O-Si})$, 430 cm^{-1} $\delta(\text{Si-O-Si})$.

CHNS: N 2,86 %, C 17,13 %, H 2,725 %.

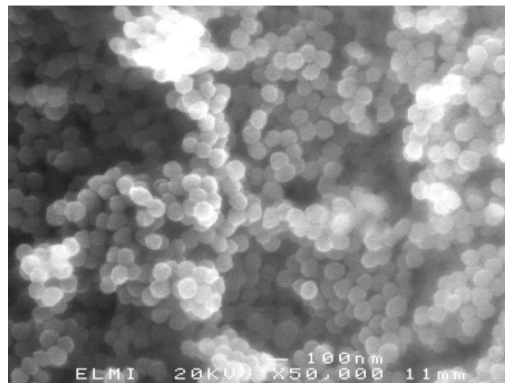


Abbildung D.26: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der getrockneten Partikel von Ansatz 22.

E Synthese $\text{SiO}_2@ \text{SiO}_{3/2}-(\text{CH}_2)_3\text{-NH}_2$ -Core-Shell-Partikel

Synthese $\text{SiO}_2@ \text{SiO}_{3/2}-(\text{CH}_2)_3\text{-NH}_2$ -Core-Shell-Partikel 23

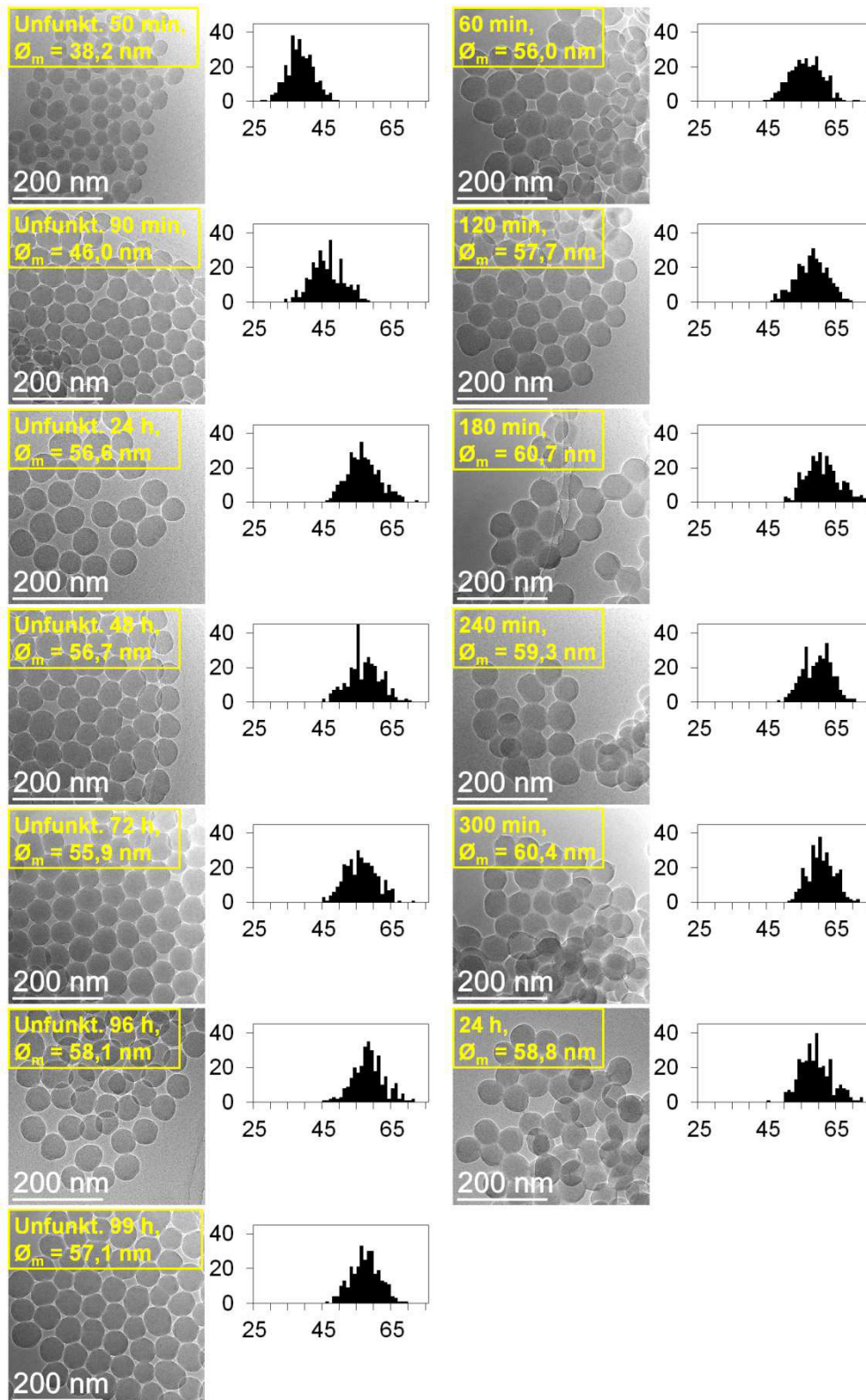


Abbildung E.1: TEM-Abbildungen und zugehörige Histogramme (Auftragung Anzahl gegen Durchmesser [nm]) von Ansatz 23 zu verschiedenen Zeiten der Reaktionssequenz.

Synthese SiO₂@SiO₂/SiO_{3/2}-(CH₂)₃-NH₂-Core-Shell-Partikel 24

Gemäß AAV-S werden SiO₂-Primärpartikel hergestellt und nach 24 h wird eine Mischung aus 0,4 mL (1,71 mmol) APTES und 0,02 mL (0,9 mmol) TEOS gelöst in 8 mL EtOH mit 2 mL/h hinzugegossen. Nach beendeter Zugabe wird keine Aufarbeitung durchgeführt.

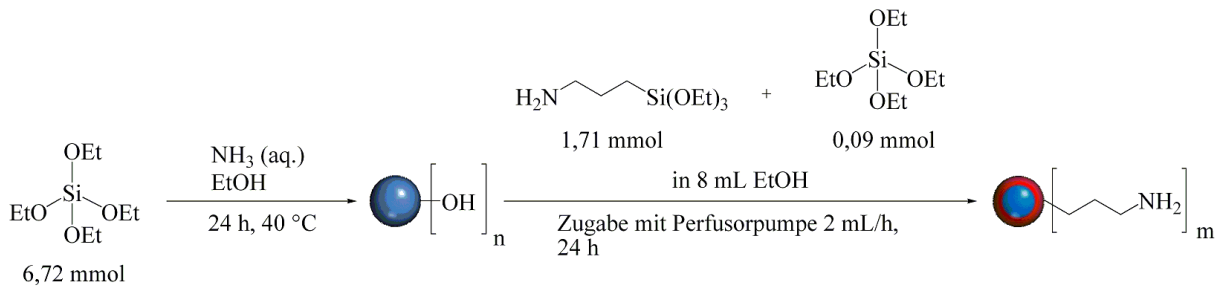


Abbildung E.2: Reaktionsschema für die Synthese der SiO₂@SiO_{3/2}-(CH₂)₃-NH₂-Core-Shell-Partikel 24.

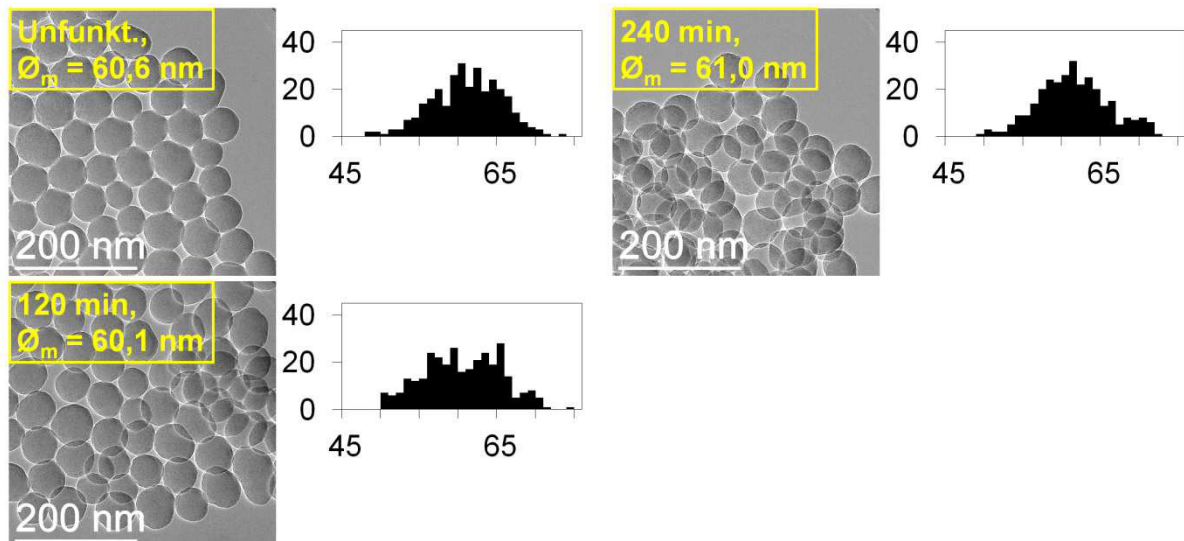


Abbildung E.3: TEM-Abbildungen und zugehörige Histogramme (Auftragung Anzahl gegen Durchmesser [nm]) von Ansatz 24 zu verschiedenen Zeiten der Reaktionssequenz.

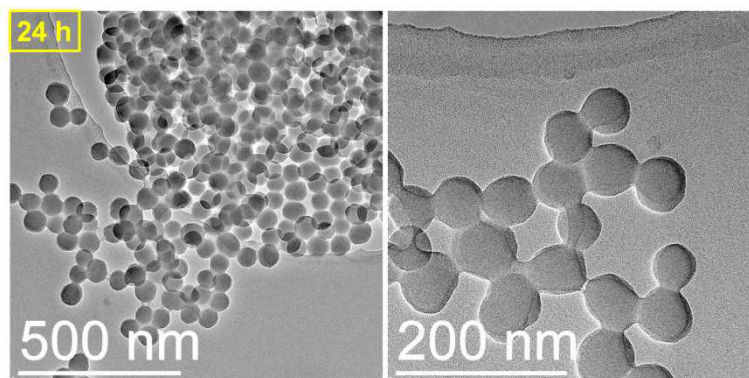


Abbildung E.4: TEM-Abbildungen der Partikel von Ansatz 24 24 h nach Zugabebeginn.

Synthese SiO₂@SiO₂/SiO_{3/2}-(CH₂)₃-NH₂-Core-Shell-Partikel 25

Gemäß **AAV-S** werden SiO₂-Primärpartikel hergestellt und nach 24 h wird eine Mischung aus 0,38 mL (1,62 mmol) APTES und 0,04 mL (0,18 mmol) TEOS gelöst in 8 mL EtOH mit 2 mL/h hinzuge tropft. Nach beendeter Zugabe wird keine Aufarbeitung durchgeführt.

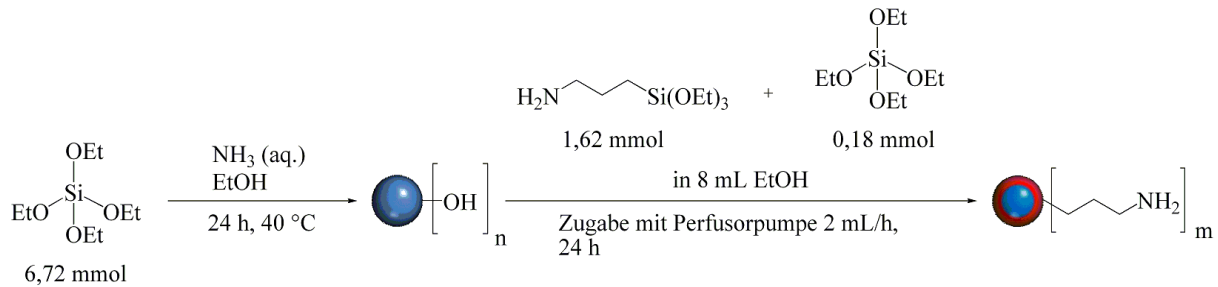


Abbildung E.5: Reaktionsschema für die Synthese der SiO₂@SiO_{3/2}-(CH₂)₃-NH₂-Core-Shell-Partikel 25.

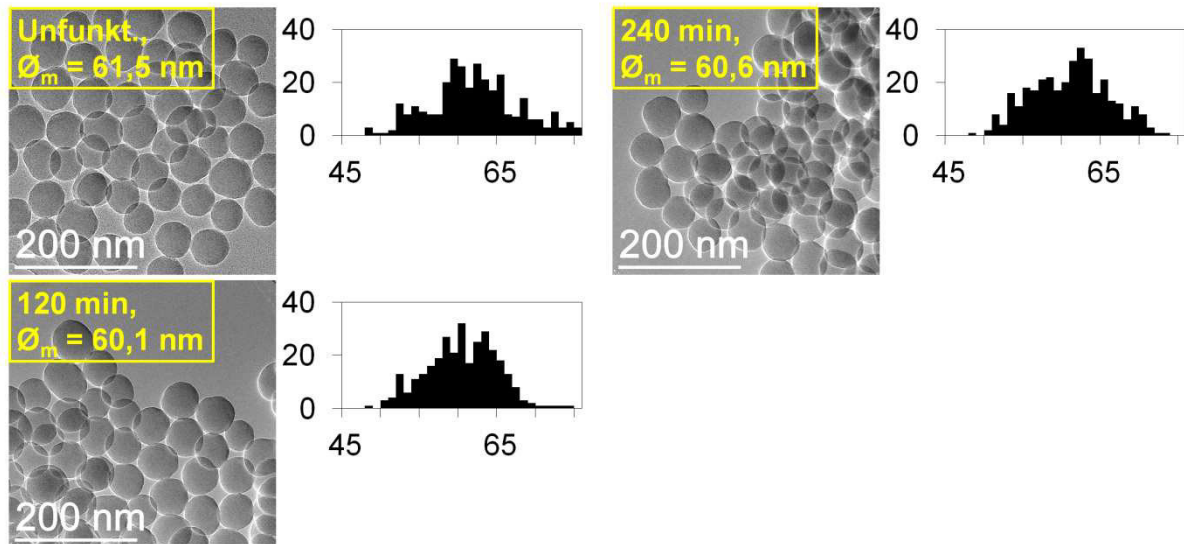


Abbildung E.6: TEM-Abbildungen und zugehörige Histogramme (Auftragung Anzahl gegen Durchmesser [nm]) von Ansatz 25 zu verschiedenen Zeiten der Reaktionssequenz.

Synthese SiO₂@SiO₂/SiO_{3/2}-(CH₂)₃-NH₂-Core-Shell-Partikel 26

Gemäß **AAV-S** werden SiO₂-Primärpartikel hergestellt und nach 24 h wird mit einer Spritze eine Mischung aus 0,34 mL (1,44 mmol) APTES und 0,08 mL (0,36 mmol) TEOS gelöst in 2 mL EtOH in einer Portion hinzugegeben. 24 h nach der Zugabe wird die Reaktion beendet und es wird keine Aufarbeitung durchgeführt.

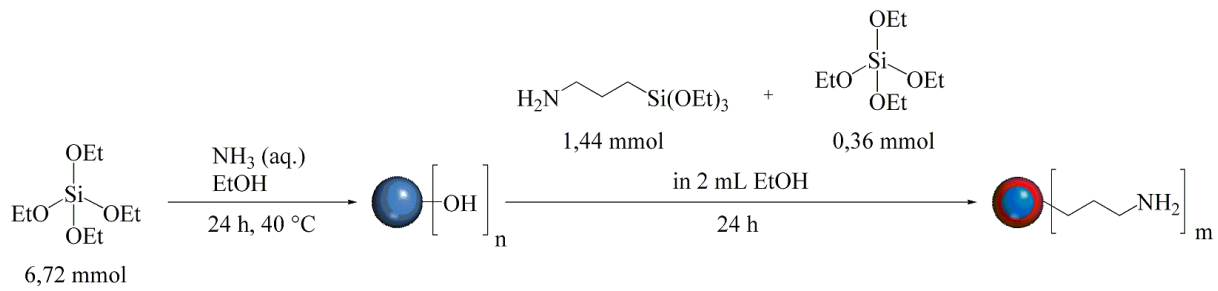


Abbildung E.7: Reaktionsschema für die Synthese der $\text{SiO}_2@ \text{SiO}_{3/2}-(\text{CH}_2)_3\text{-NH}_2$ -Core-Shell-Partikel 26.

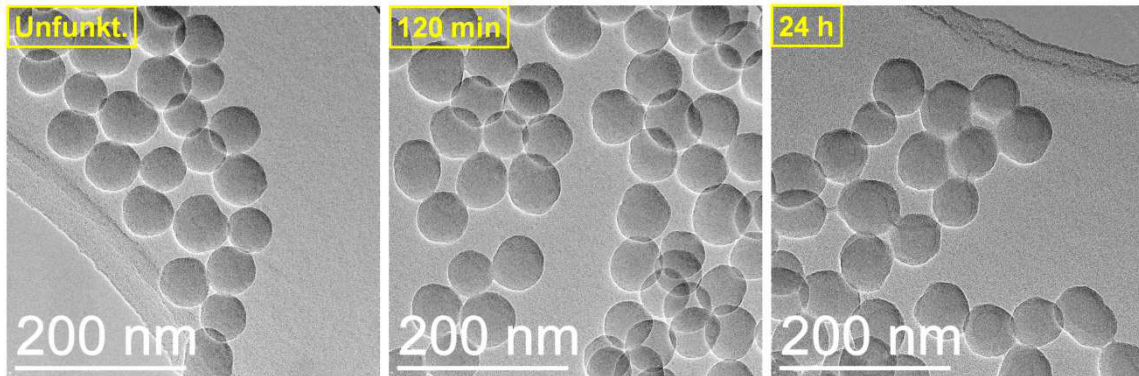


Abbildung E.8: TEM-Abbildungen von Ansatz 26 zu verschiedenen Zeiten der Reaktionssequenz.

Synthese $\text{SiO}_2@ \text{SiO}_2/\text{SiO}_{3/2}-(\text{CH}_2)_3\text{-NH}_2$ -Core-Shell-Partikel 27

Gemäß **AAV-S** werden SiO_2 -Primärpartikel hergestellt und nach 24 h wird mit einer Spritze eine Mischung aus 0,67 mL (2,88 mmol) APTES und 0,16 mL (0,72 mmol) TEOS gelöst in 2 mL EtOH in einer Portion hinzugegeben. 24 h nach der Zugabe wird die Reaktion beendet und es wird keine Aufarbeitung durchgeführt.

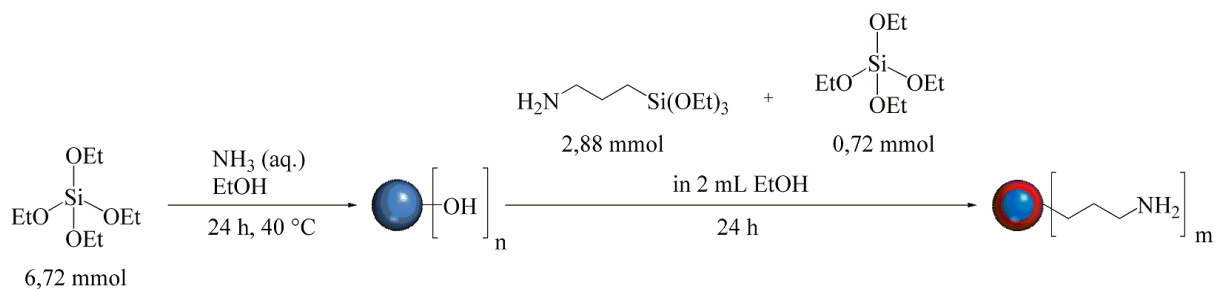


Abbildung E.9: Reaktionsschema für die Synthese der $\text{SiO}_2@ \text{SiO}_2/\text{SiO}_{3/2}-(\text{CH}_2)_3\text{-NH}_2$ -Core-Shell-Partikel 27.

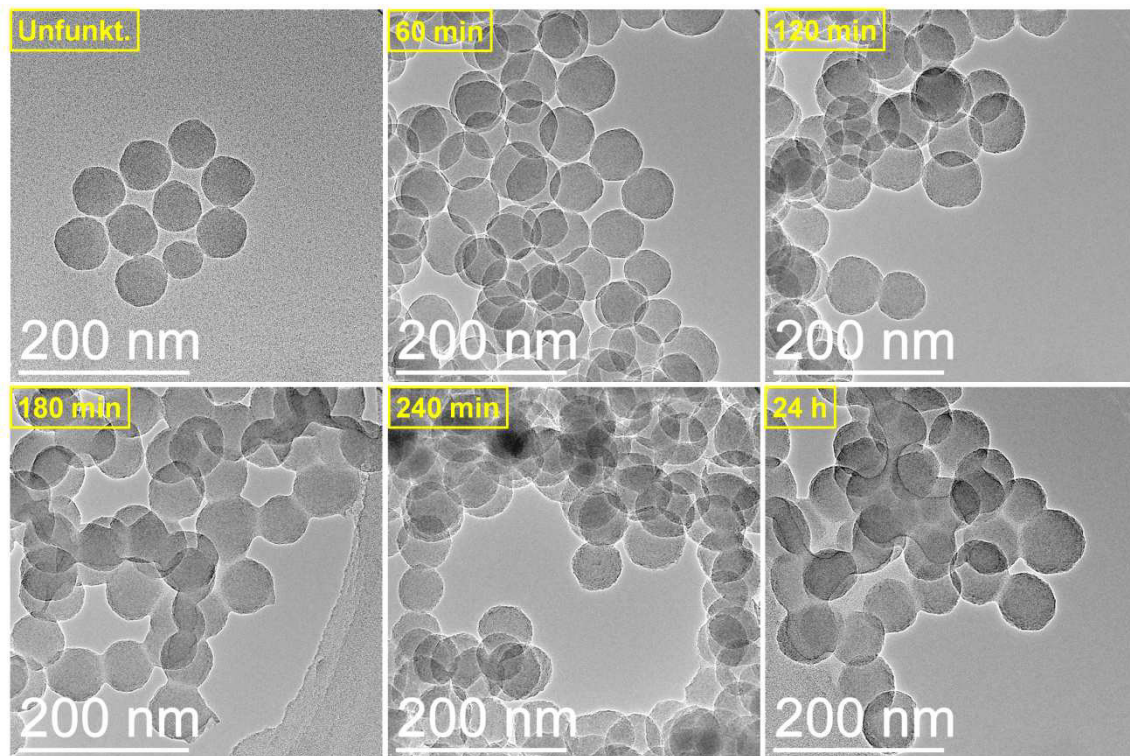


Abbildung E.10: TEM-Abbildungen von Ansatz 27 zu verschiedenen Zeiten der Reaktionssequenz.

Synthese $\text{SiO}_2@(\text{SiO}_2/\text{SiO}_{3/2})-(\text{CH}_2)_3\text{-NH}_2$ -Core-Shell-Partikel 28

Gemäß **AAV-S** werden SiO_2 -Primärpartikel hergestellt und nach 24 h wird eine Mischung aus 0,29 mL (1,26 mmol) APTES und 0,12 mL (0,54 mmol) TEOS gelöst in 8 mL EtOH mit 2 mL/h hinzugegeben. 24 h nach Beginn der Silan-Zugabe wird die Reaktionslösung abzentrifugiert, die Partikel werden abgetrennt und in Ethanol redispersiert. Dies wird dreimal wiederholt und die Partikel werden bei 150 °C für 24 h im Vakuum getrocknet.

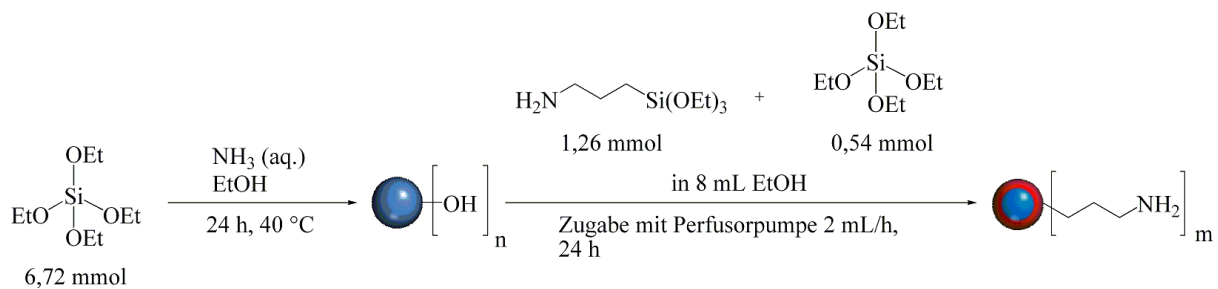


Abbildung E.11: Reaktionsschema für die Synthese der $\text{SiO}_2@(\text{SiO}_2/\text{SiO}_{3/2})-(\text{CH}_2)_3\text{-NH}_2$ -Core-Shell-Partikel 28.

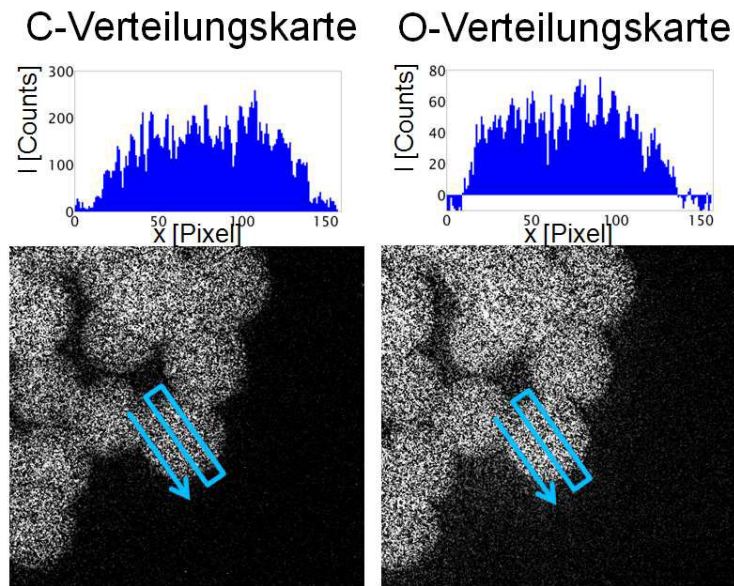


Abbildung E.12: EFTEM-Abbildungen der Partikel von Ansatz 28 24 h nach Zugabebeginn.

IR: $3500 - 3100 \text{ cm}^{-1}$ $\nu(\text{Si-OH})$, $1250 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$, 950 cm^{-1} $\delta(\text{Si-OH})$, 800 cm^{-1} $\nu_{\text{s}}(\text{Si-O-Si})$, 460 cm^{-1} $\delta(\text{Si-O-Si})$, 430 cm^{-1} $\delta(\text{Si-O-Si})$.

CHNS: N 1,43 %, C 5,35 %, H 1,935 %.

Ninhydrin-Test: positiv

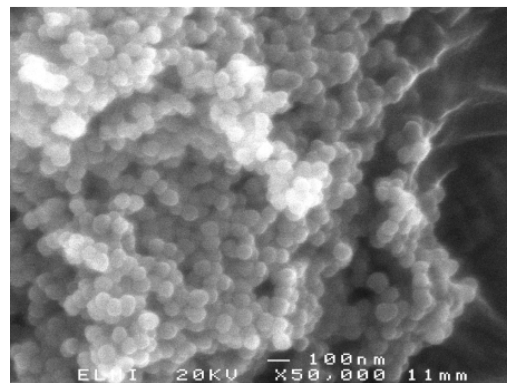


Abbildung E.13: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der getrockneten Partikel von Ansatz 28.

Synthese $\text{SiO}_2@/\text{SiO}_2/\text{SiO}_{3/2}-(\text{CH}_2)_3\text{-NH}_2$ -Core-Shell-Partikel 29

Gemäß **AAV-S** werden SiO_2 -Primärpartikel hergestellt und nach 24 h wird eine Mischung aus 0,25 mL (1,08 mmol) APTES und 0,25 mL (0,72 mmol) TEOS gelöst in 8 mL EtOH mit 2 mL/h hinzugegeben. 24 h nach Beginn der Silan-Zugabe wird die Reaktionslösung abzentrifugiert, die Partikel werden abgetrennt und in EtOH redispersiert. Dies wird dreimal wiederholt und die Partikel werden bei $150 \text{ }^\circ\text{C}$ für 24 h im Vakuum getrocknet.

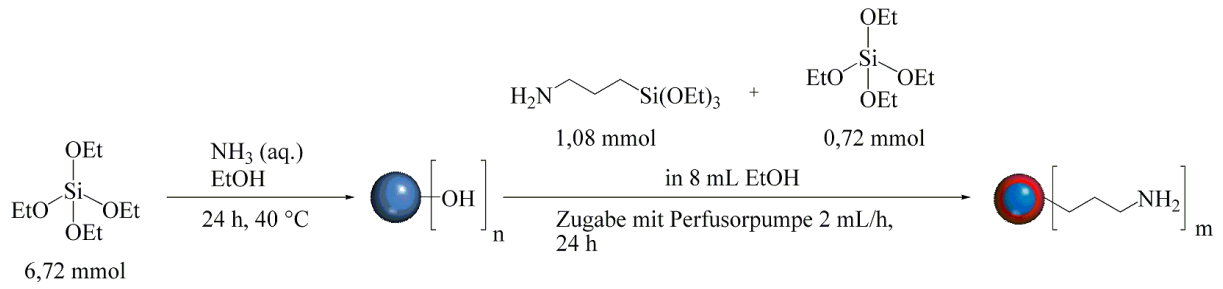


Abbildung E.14: Reaktionsschema für die Synthese der $\text{SiO}_2 @ \text{SiO}_{3/2}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$ -Core-Shell-Partikel 29.

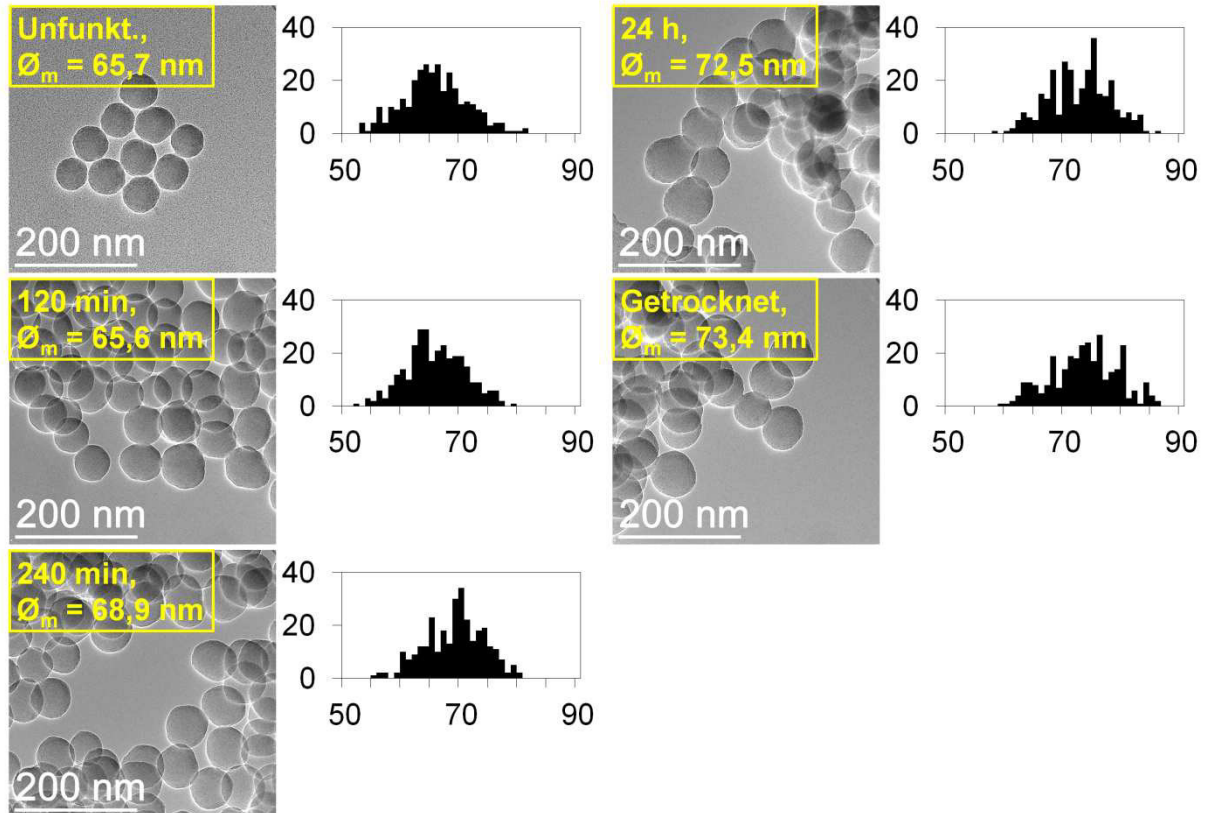


Abbildung E.15: TEM-Abbildungen und zugehörige Histogramme (Auftragung Anzahl gegen Durchmesser [nm]) von Ansatz 29 zu verschiedenen Zeiten der Reaktionssequenz.

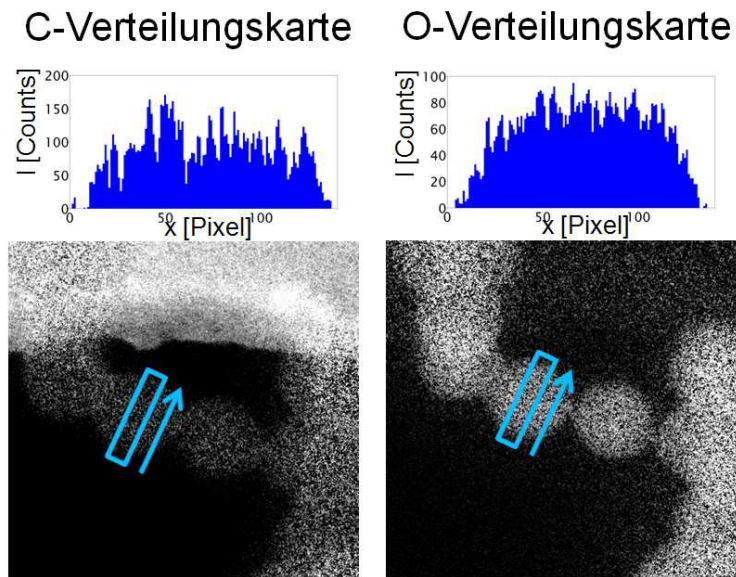


Abbildung E.16: EFTEM-Verteilungskarten mit Intensitätsprofilen von Ansatz 29 24 h nach Zugabebeginn.

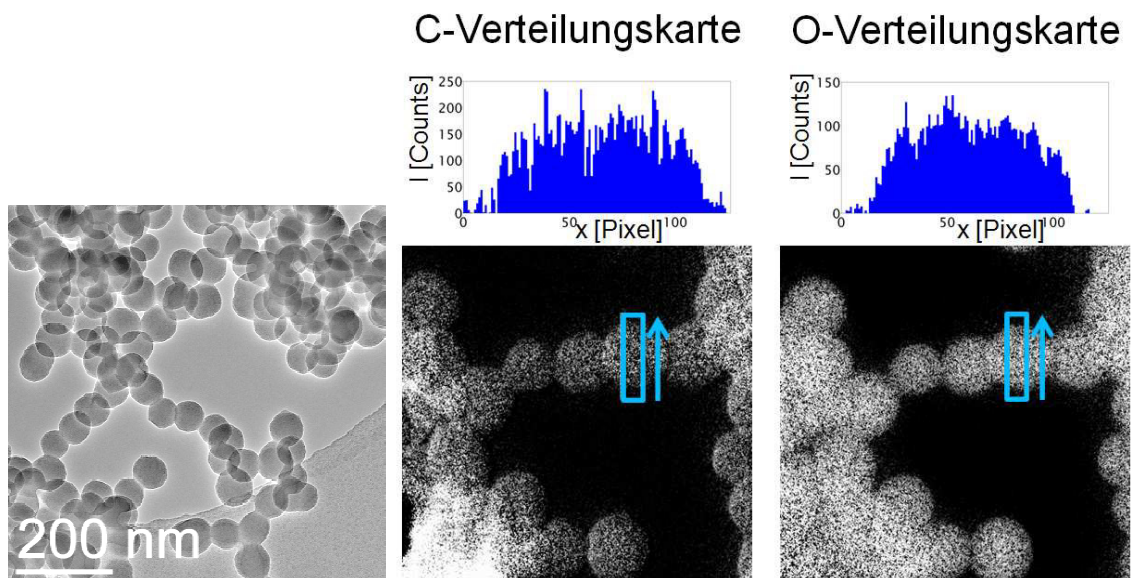


Abbildung E.17: TEM-Abbildung der untersuchten Probenstelle und zugehörige EFTEM-Verteilungskarten mit Intensitätsprofilen von Ansatz 29 24 h nach Zugabebeginn.

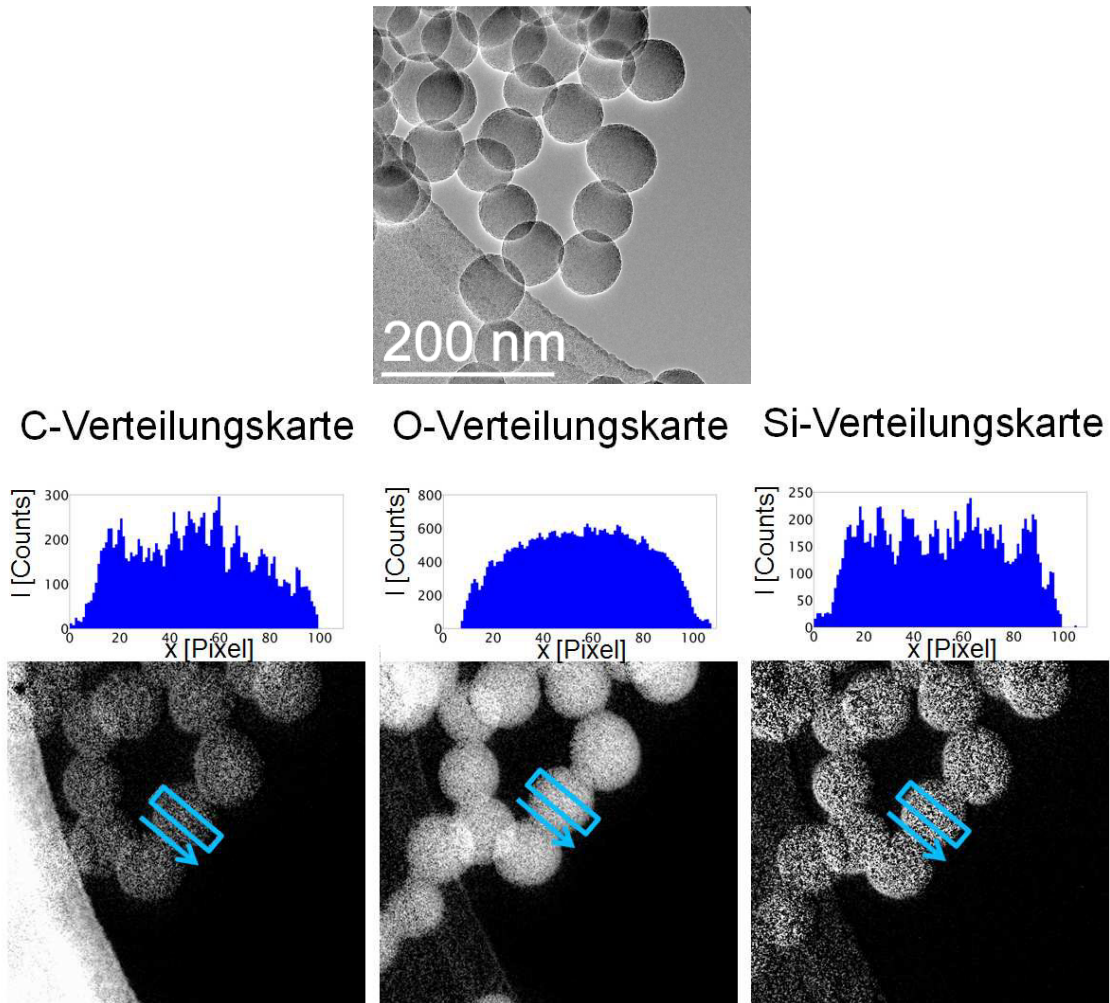


Abbildung E.18: TEM-Abbildung der untersuchten Probenstelle und zugehörige EFTEM-Verteilungskarten mit Intensitätsprofilen von Ansatz 29 nach der Trocknung.

IR: $3500 - 3100 \text{ cm}^{-1}$ $\nu(\text{Si-OH})$, 2940 cm^{-1} $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$, 2870 cm^{-1} $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$, $1250 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$, 950 cm^{-1} $\delta(\text{Si-OH})$, 800 cm^{-1} $\nu_{\text{s}}(\text{Si-O-Si})$, 460 cm^{-1} $\delta(\text{Si-O-Si})$, 430 cm^{-1} $\delta(\text{Si-O-Si})$.

CHNS: N 1,36 %, C 5,89 %, H 2,095 %.

Ninhydrin-Test: positiv

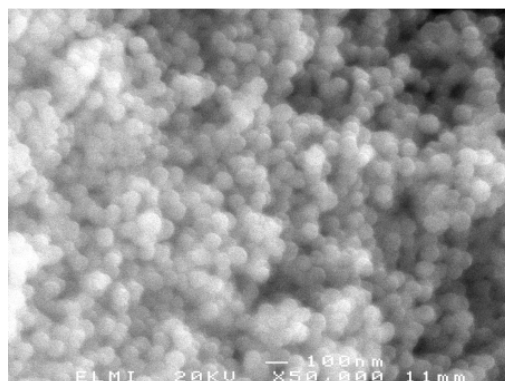


Abbildung E.19: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der getrockneten Partikel von Ansatz 29.

Synthese SiO₂@SiO₂/SiO_{3/2}-(CH₂)₃-NH₂-Core-Shell-Partikel 30

Gemäß **AAV-S** werden SiO₂-Primärpartikel hergestellt und nach 24 h wird eine Mischung aus 0,316 mL (1,35 mmol) APTES und 0,10 mL (0,45 mmol) TEOS gelöst in 8 mL EtOH mit 2 mL/h hinzugegossen. 24 h nach Beginn der Silan-Zugabe wird die Reaktionslösung abzentrifugiert, die Partikel abgetrennt und in EtOH redispersiert. Dies wird dreimal wiederholt und die Partikel werden bei 150 °C für 24 h im Vakuum getrocknet.

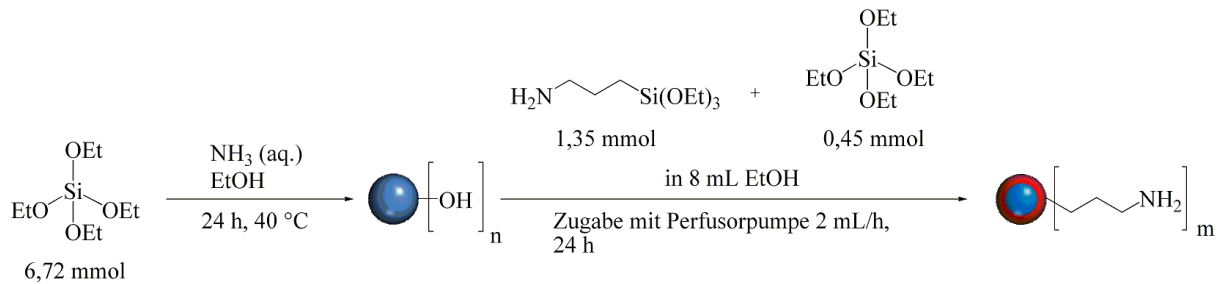


Abbildung E.20: Reaktionsschema für die Synthese der SiO₂@SiO_{3/2}-(CH₂)₃-NH₂-Core-Shell-Partikel 30.

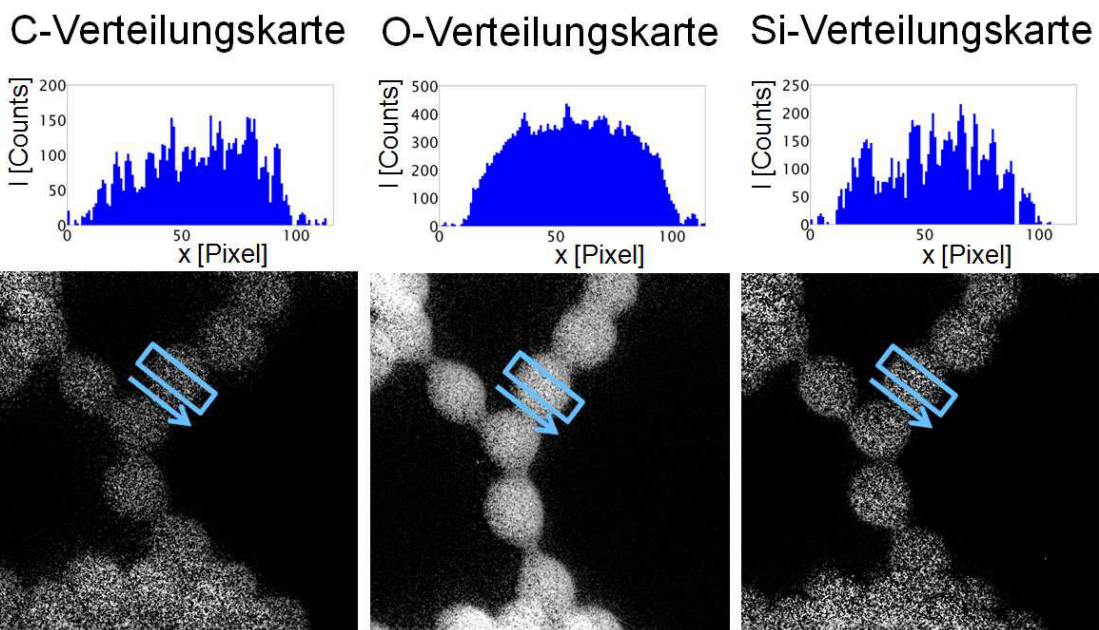
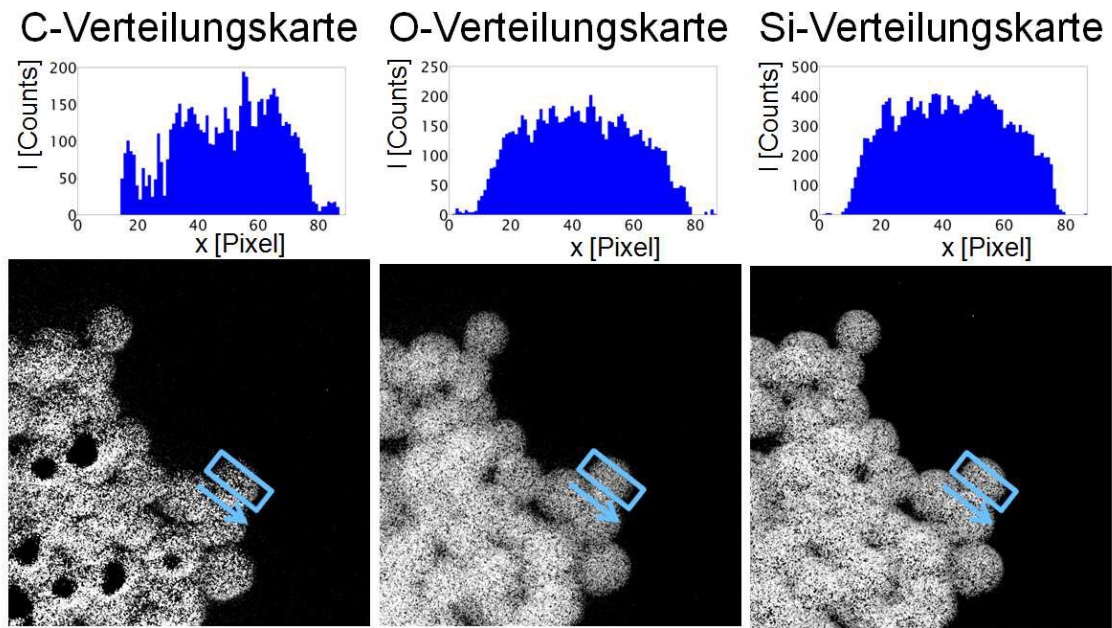


Abbildung E.21: EFTEM-Abbildungen und zugehörige Intensitätsprofile der Partikel von Ansatz 30 nach 2 h.



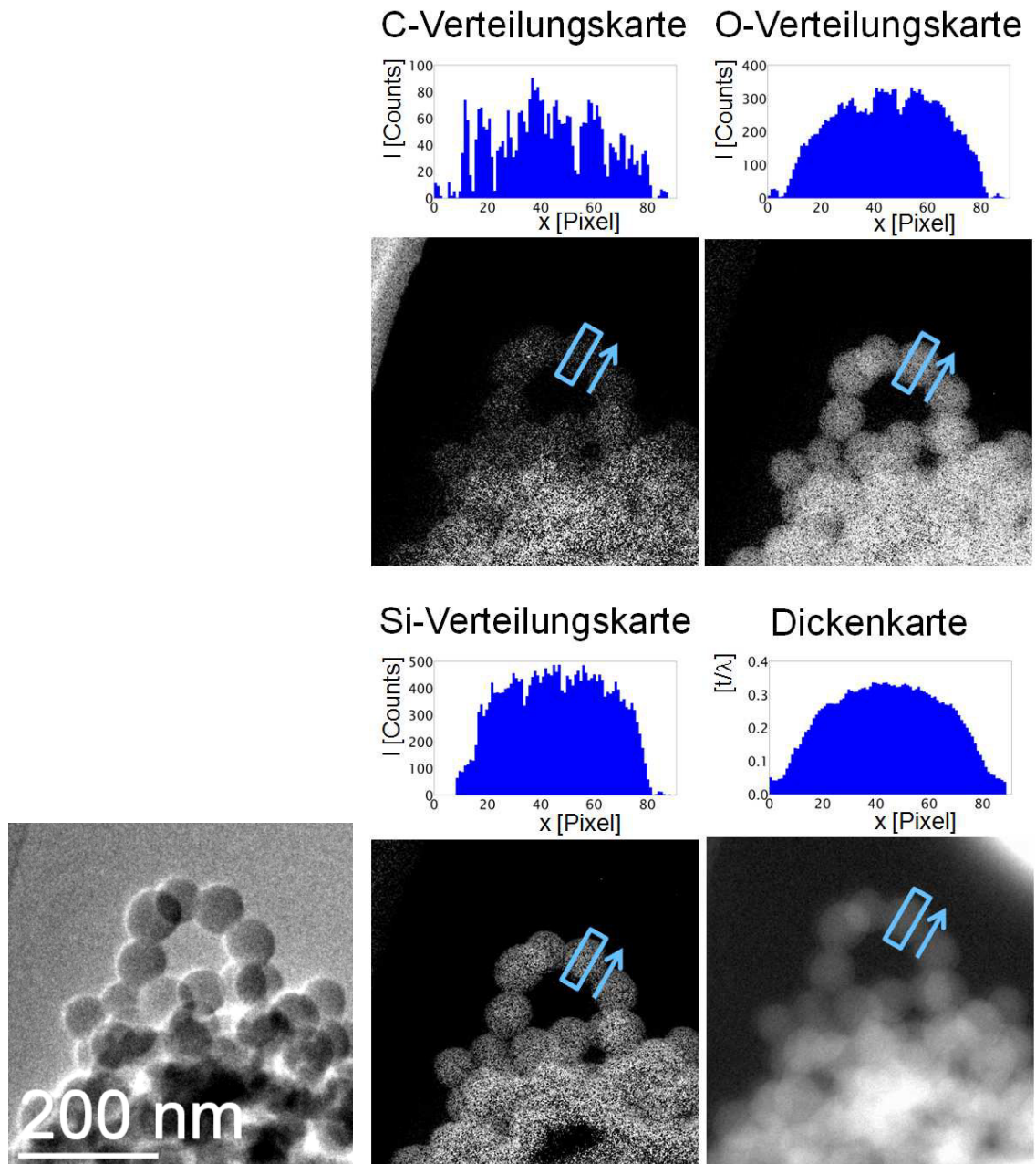


Abbildung E.23: TEM-Abbildung der untersuchten Probenstelle und zugehörige EFTEM-Verteilungskarten mit Intensitätsprofilen von Ansatz 30 24 h nach Zugabebeginn.

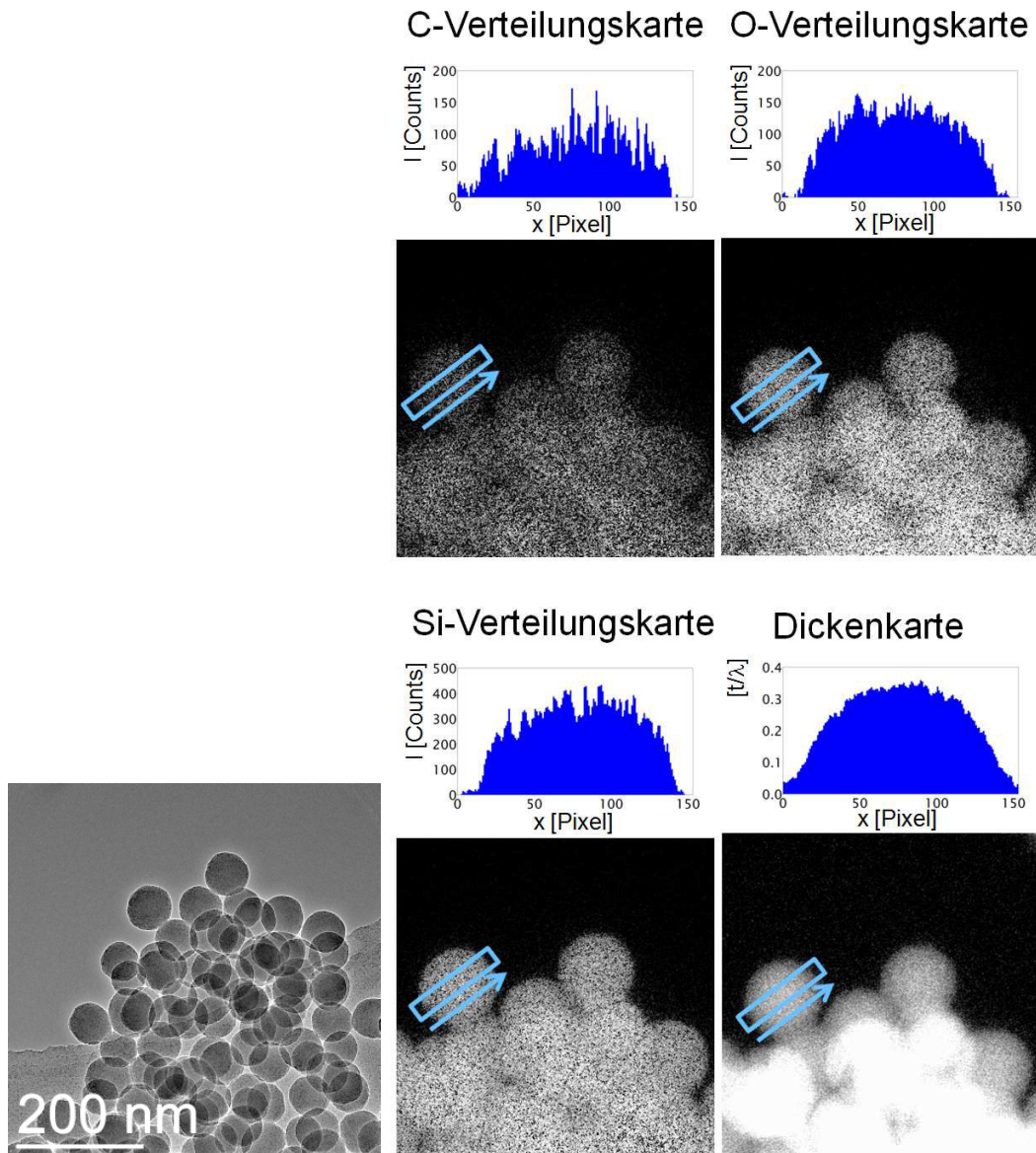


Abbildung E.24: TEM-Abbildung der untersuchten Probenstelle und zugehörige EFTEM-Verteilungskarten mit Intensitätsprofilen von Ansatz 30 nach der Trocknung.

IR: $3500 - 3100 \text{ cm}^{-1}$ $\nu(\text{Si-OH})$, 2920 cm^{-1} $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$, 2870 cm^{-1} $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$, $1250 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$, 950 cm^{-1} $\delta(\text{Si-OH})$, 800 cm^{-1} $\nu_{\text{s}}(\text{Si-O-Si})$, 460 cm^{-1} $\delta(\text{Si-O-Si})$, 430 cm^{-1} $\delta(\text{Si-O-Si})$.

CHNS: N 1,31 %, C 5,91 %, H 2,064 %.

Ninhydrin-Test: positiv

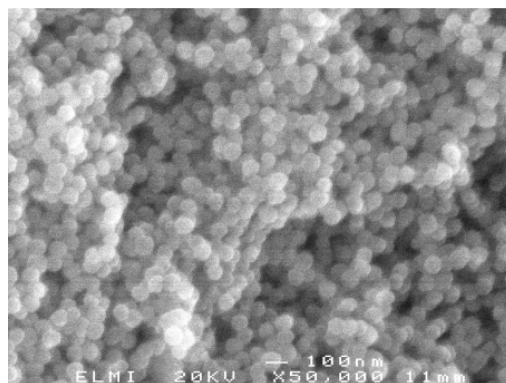


Abbildung E.25: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der getrockneten Partikel von Ansatz 30.

Synthese $\text{SiO}_2@ \text{SiO}_2/\text{SiO}_{3/2}-(\text{CH}_2)_3\text{-NH}_2$ -Core-Shell-Partikel 31

Gemäß **AAV-S** werden SiO_2 -Primärpartikel hergestellt und nach 24 h wird eine Mischung aus 0,316 mL (1,35 mmol) APTES und 0,1 mL (0,45 mmol) TEOS gelöst in 8 mL EtOH mit 2 mL/h hinzugegeben. 24 h nach Beginn der Silan-Zugabe wird die Reaktionslösung abzentrifugiert, die Partikel abgetrennt und in EtOH redispersiert. Dies wird fünfmal wiederholt und die Partikel werden bei 150 °C für 24 h im Vakuum getrocknet.

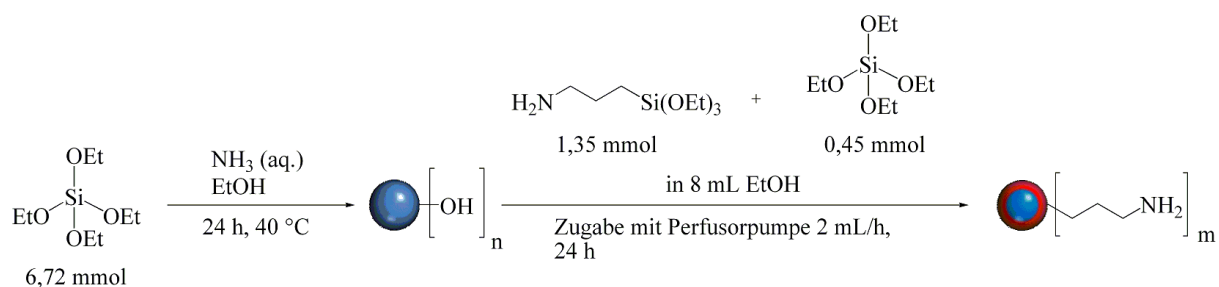


Abbildung E.26: Reaktionsschema für die Synthese der $\text{SiO}_2@ \text{SiO}_{3/2}-(\text{CH}_2)_3\text{-NH}_2$ -Core-Shell-Partikel 31.

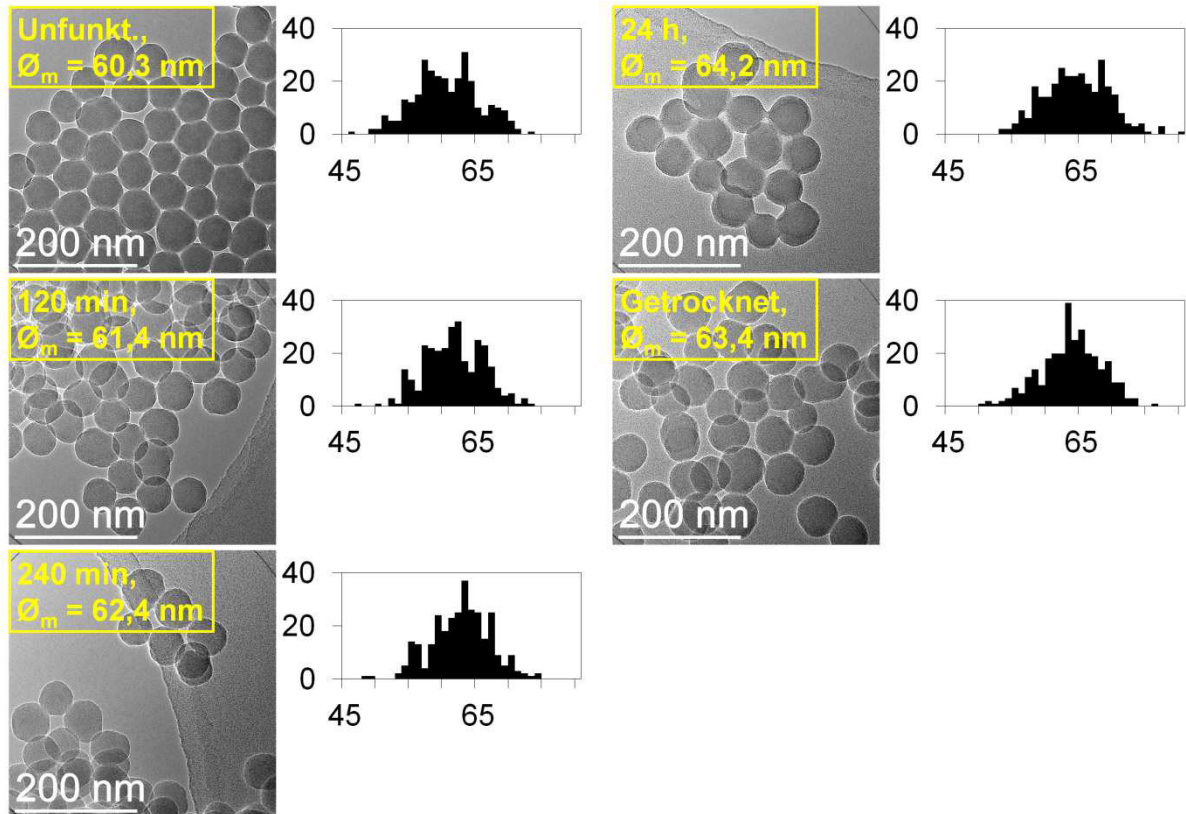


Abbildung E.27: TEM-Abbildungen und zugehörige Histogramme (Auftragung Anzahl gegen Durchmesser [nm]) von Ansatz 31 zu verschiedenen Zeiten der Reaktionssequenz.

IR: $3500 - 3100 \text{ cm}^{-1}$ $\nu(\text{Si-OH})$, 2930 cm^{-1} $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$, 2870 cm^{-1} $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$, $1250 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$, 950 cm^{-1} $\delta(\text{Si-OH})$, 800 cm^{-1} $\nu_{\text{s}}(\text{Si-O-Si})$, 460 cm^{-1} $\delta(\text{Si-O-Si})$, 430 cm^{-1} $\delta(\text{Si-O-Si})$.

CHNS: N 1,25 %, C 7,48 %, H 2,284 %.

Ninhydrin-Test: positiv

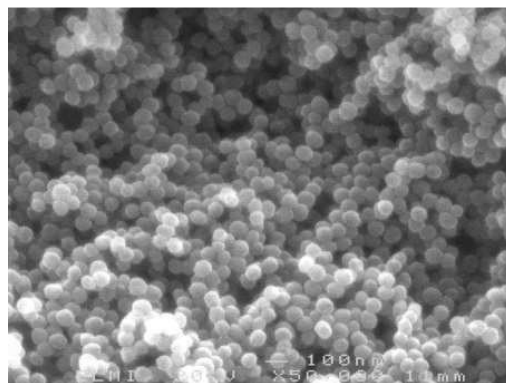


Abbildung E.28: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der getrockneten Partikel von Ansatz 31.

Synthese $\text{SiO}_2@(\text{SiO}_2/\text{SiO}_{3/2})-(\text{CH}_2)_3\text{-NH}_2$ -Core-Shell-Partikel 32

Gemäß **AAV-S** werden SiO_2 -Primärpartikel hergestellt und nach 50 min wird eine Mischung aus 0,316 mL (1,35 mmol) APTES und 0,10 mL (0,45 mmol) TEOS gelöst in 8 mL EtOH mit 2 mL/h hinzugetropft. 24 h nach Beginn der Silan-Zugabe wird die Reaktionslösung abzentrifugiert, die Partikel abgetrennt und in EtOH redispersiert. Dies wird dreimal wiederholt und die Partikel werden bei 150 °C für 24 h im Vakuum getrocknet.

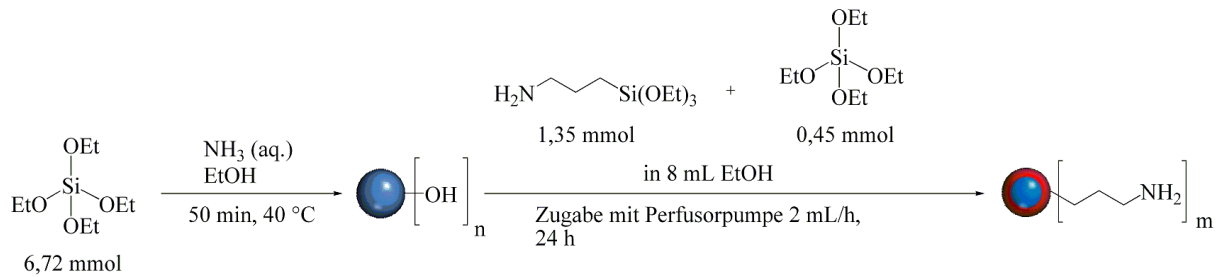


Abbildung E.29: Reaktionsschema für die Synthese der $\text{SiO}_2@(\text{SiO}_{3/2})-(\text{CH}_2)_3\text{-NH}_2$ -Core-Shell-Partikel 32.

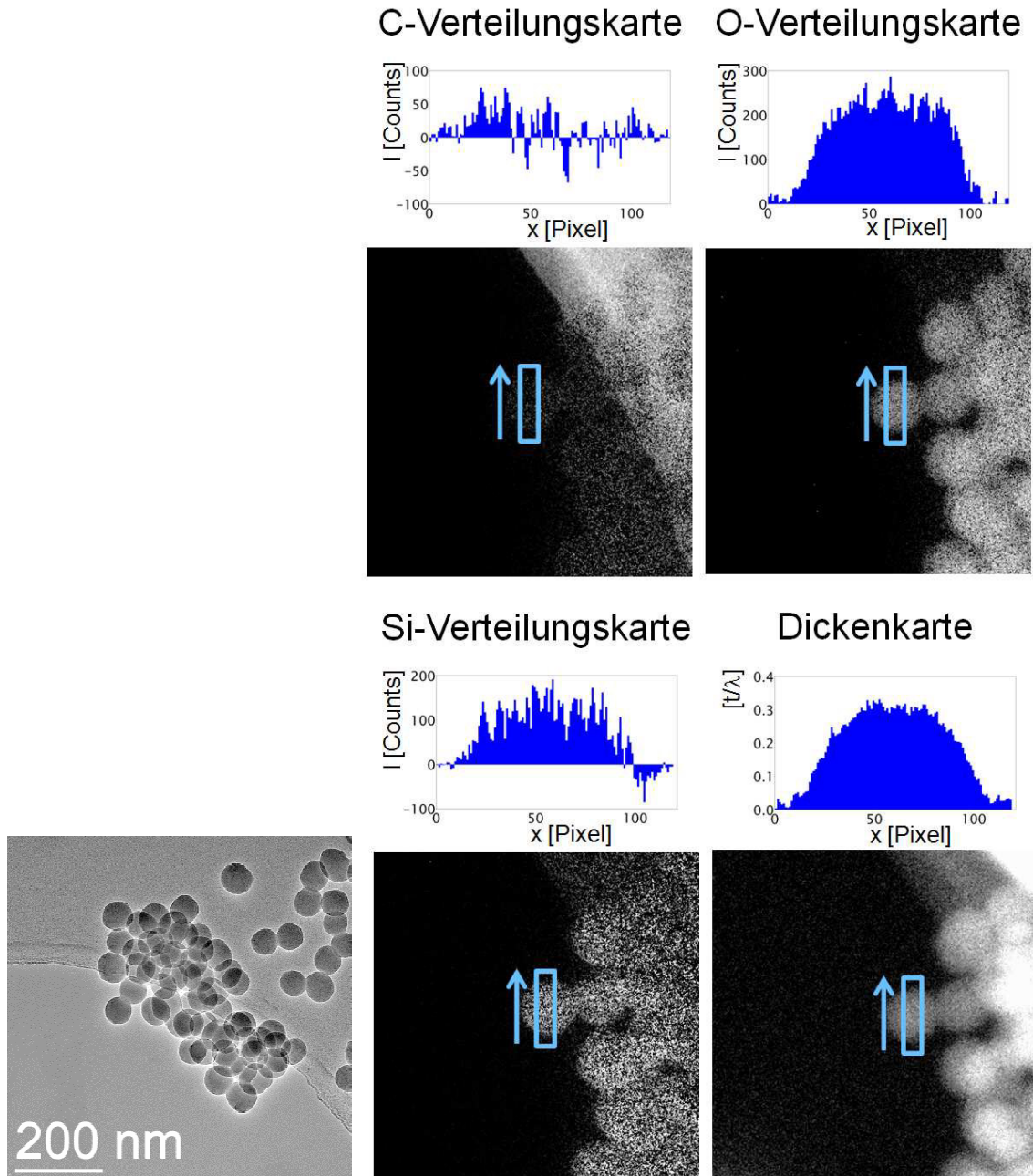


Abbildung E.30: TEM-Abbildung der untersuchten Probenstelle und zugehörige EFTEM-Verteilungskarten mit Intensitätsprofilen von Ansatz 32 nach der Trocknung.

IR: $3500 - 3100 \text{ cm}^{-1}$ $\nu(\text{Si-OH})$, 2930 cm^{-1} $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$, 2870 cm^{-1} $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$, 1622 cm^{-1} $\delta_{\text{s}}(\text{N-H})$, 1600 cm^{-1} $\delta_{\text{as}}(\text{N-H})$, $1250 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$, 950 cm^{-1} $\delta(\text{Si-OH})$, 800 cm^{-1} $\nu_{\text{s}}(\text{Si-O-Si})$, 460 cm^{-1} $\delta(\text{Si-O-Si})$, 430 cm^{-1} $\delta(\text{Si-O-Si})$.

CHNS: N 2,19 %, C 6,08 %, H 2,379 %.

Ninhydrin-Test: positiv

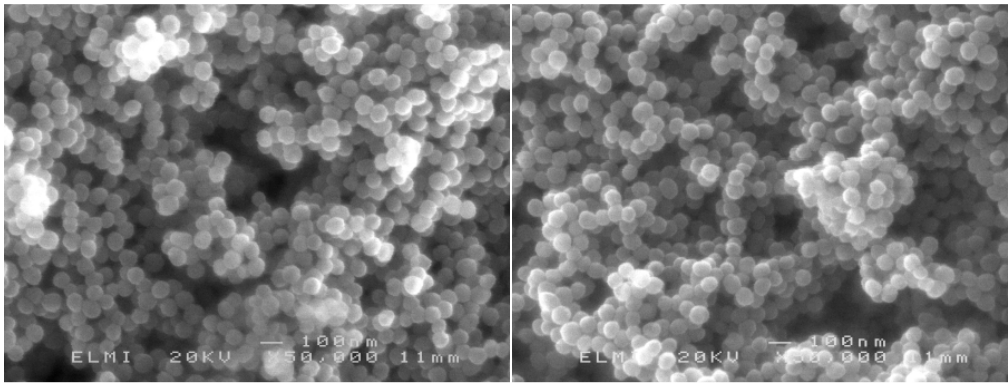


Abbildung E.31: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der getrockneten Partikel von Ansatz 32.

Synthese $\text{SiO}_2@(\text{SiO}_2/\text{SiO}_{3/2})-(\text{CH}_2)_3\text{-NH}_2$ -Core-Shell-Partikel 33

Gemäß **AAV-S** werden SiO_2 -Primärpartikel hergestellt und nach 50 min wird eine Mischung aus 0,4 mL (1,71 mmol) APTES und 0,02 mL (0,09 mmol) TEOS gelöst in 8 mL EtOH mit 2 mL/h hinzugegeben. 24 h nach Beginn der Silan-Zugabe wird die Reaktionslösung abzentrifugiert, die Partikel abgetrennt und in EtOH redispersiert. Dies wird fünfmal wiederholt und die Partikel werden bei 150 °C für 24 h im Vakuum getrocknet.

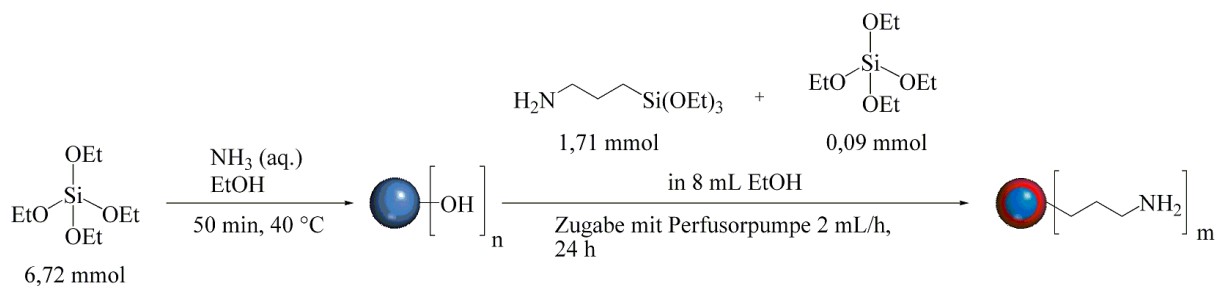


Abbildung E.32: Reaktionsschema für die Synthese der $\text{SiO}_2@(\text{SiO}_2/\text{SiO}_{3/2})-(\text{CH}_2)_3\text{-NH}_2$ -Core-Shell-Partikel 33.

IR: 3500 - 3100 cm^{-1} $\nu(\text{Si-OH})$, 2930 cm^{-1} $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$, 2870 cm^{-1} $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$, 1620 cm^{-1} $\delta_{\text{s}}(\text{N-H})$, 1600 cm^{-1} $\delta_{\text{as}}(\text{N-H})$, 1250 - 1000 cm^{-1} $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$, 950 cm^{-1} $\delta(\text{Si-OH})$, 800 cm^{-1} $\nu_{\text{s}}(\text{Si-O-Si})$, 460 cm^{-1} $\delta(\text{Si-O-Si})$, 430 cm^{-1} $\delta(\text{Si-O-Si})$.

CHNS: N 1,92 %, C 6,68 %, H 2,70 %.

Ninhydrin-Test: positiv

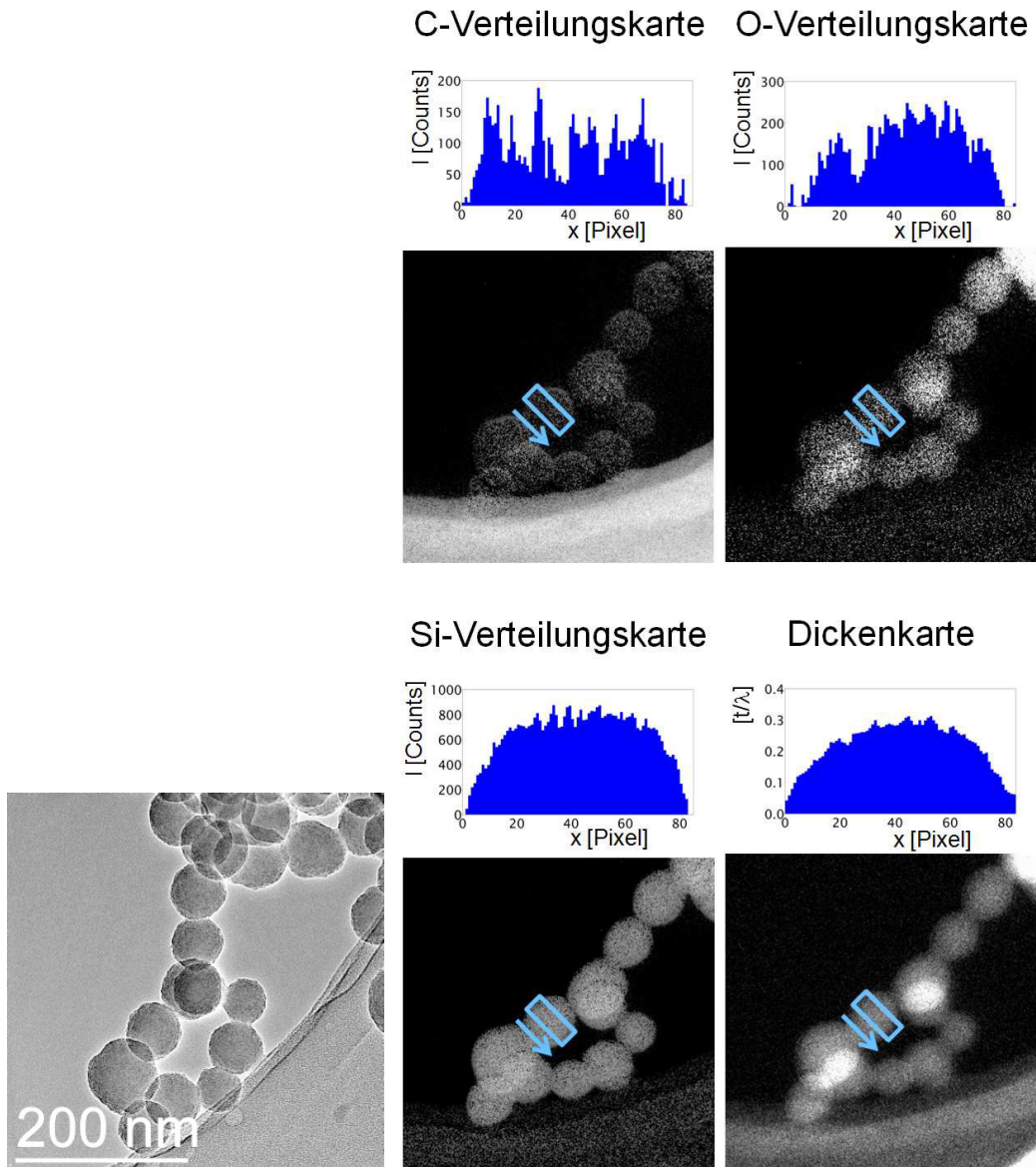


Abbildung E.33: TEM-Abbildung der untersuchten Probenstelle und zugehörige EFTEM-Verteilungskarten mit Intensitätsprofilen von Ansatz 33 24 h nach Zugabebeginn.

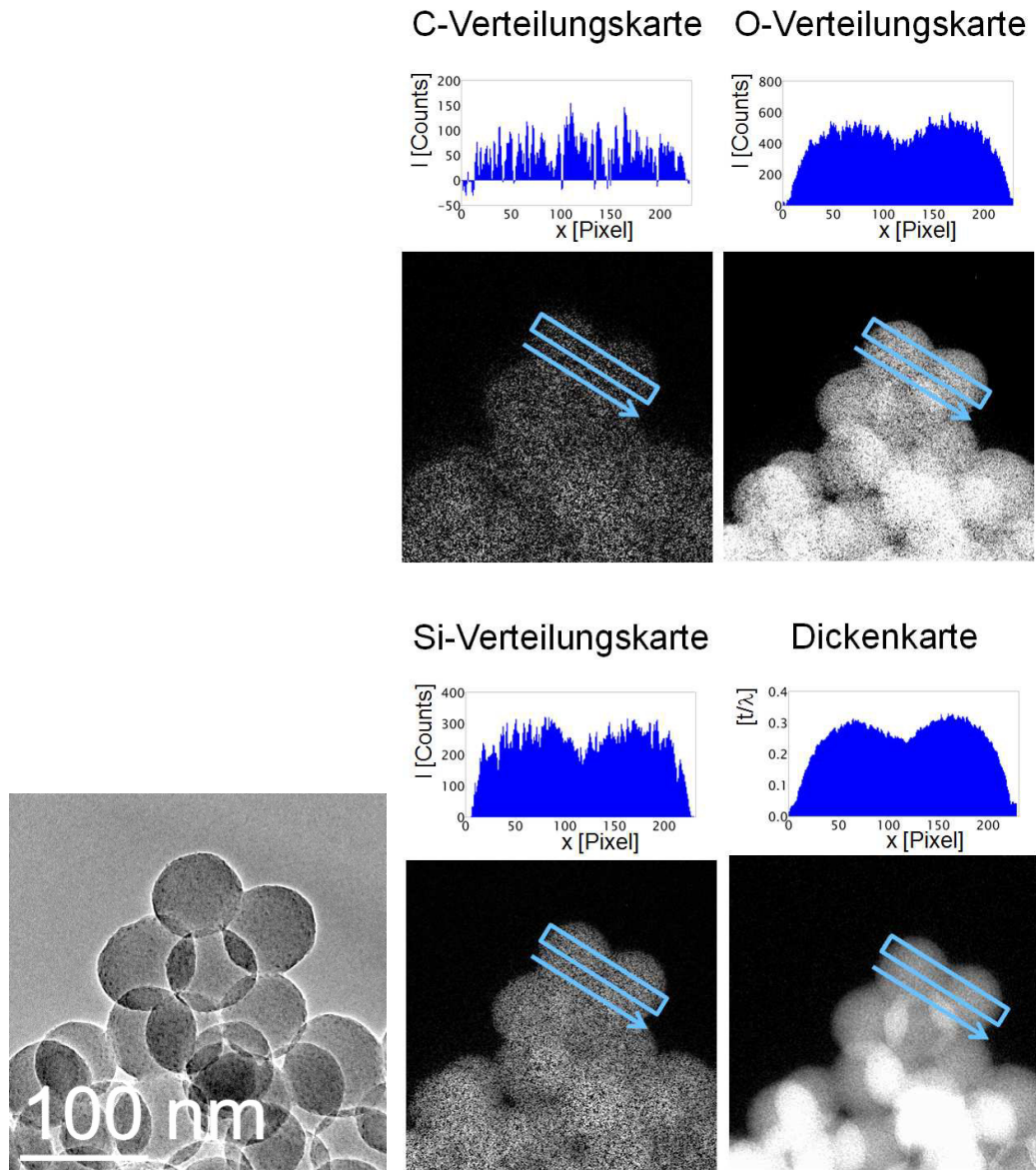


Abbildung E.34: TEM-Abbildung der untersuchten Probenstelle und zugehörige EFTEM-Verteilungskarten mit Intensitätsprofilen von Ansatz 33 nach der Trocknung.

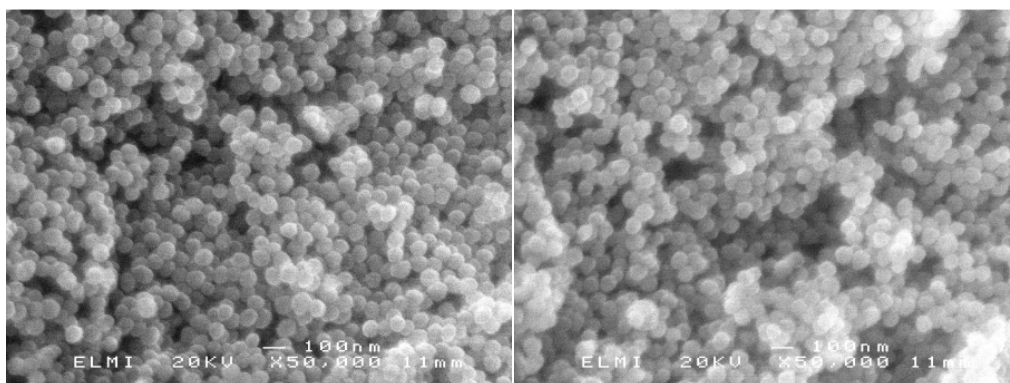


Abbildung E.35: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der getrockneten Partikel von Ansatz 33.

Synthese $\text{SiO}_2@(\text{SiO}_2/\text{SiO}_{3/2})-(\text{CH}_2)_3\text{-NH}_2$ -Core-Shell-Partikel 34

Gemäß **AAV-S** werden SiO_2 -Primärpartikel hergestellt und nach 50 min wird eine Mischung aus 0,6 mL (2,57 mmol) APTES und 0,03 mL (0,14 mmol) TEOS gelöst in 8 mL EtOH mit 2 mL/h hinzugetropft. 24 h nach Beginn der Silan-Zugabe wird die Reaktionslösung abzentrifugiert, die Partikel abgetrennt und in EtOH redispersiert. Dies wird fünfmal wiederholt und die Partikel werden bei 150 °C für 24 h im Vakuum getrocknet.

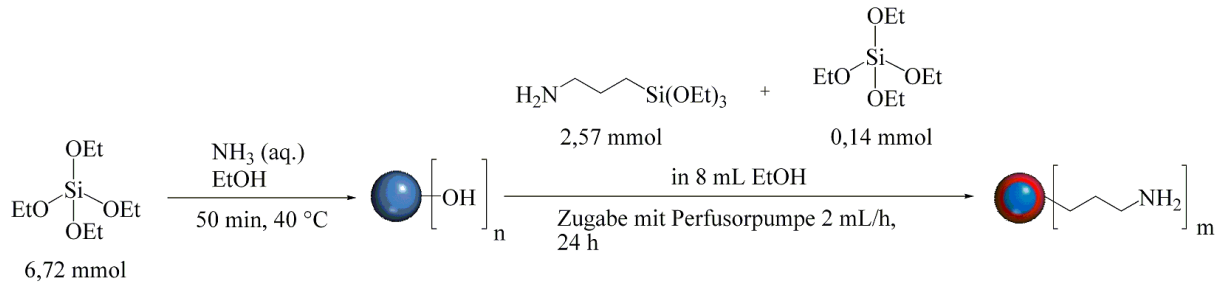


Abbildung E.36: Reaktionsschema für die Synthese der $\text{SiO}_2@(\text{SiO}_2/\text{SiO}_{3/2})-(\text{CH}_2)_3\text{-NH}_2$ -Core-Shell-Partikel 34.

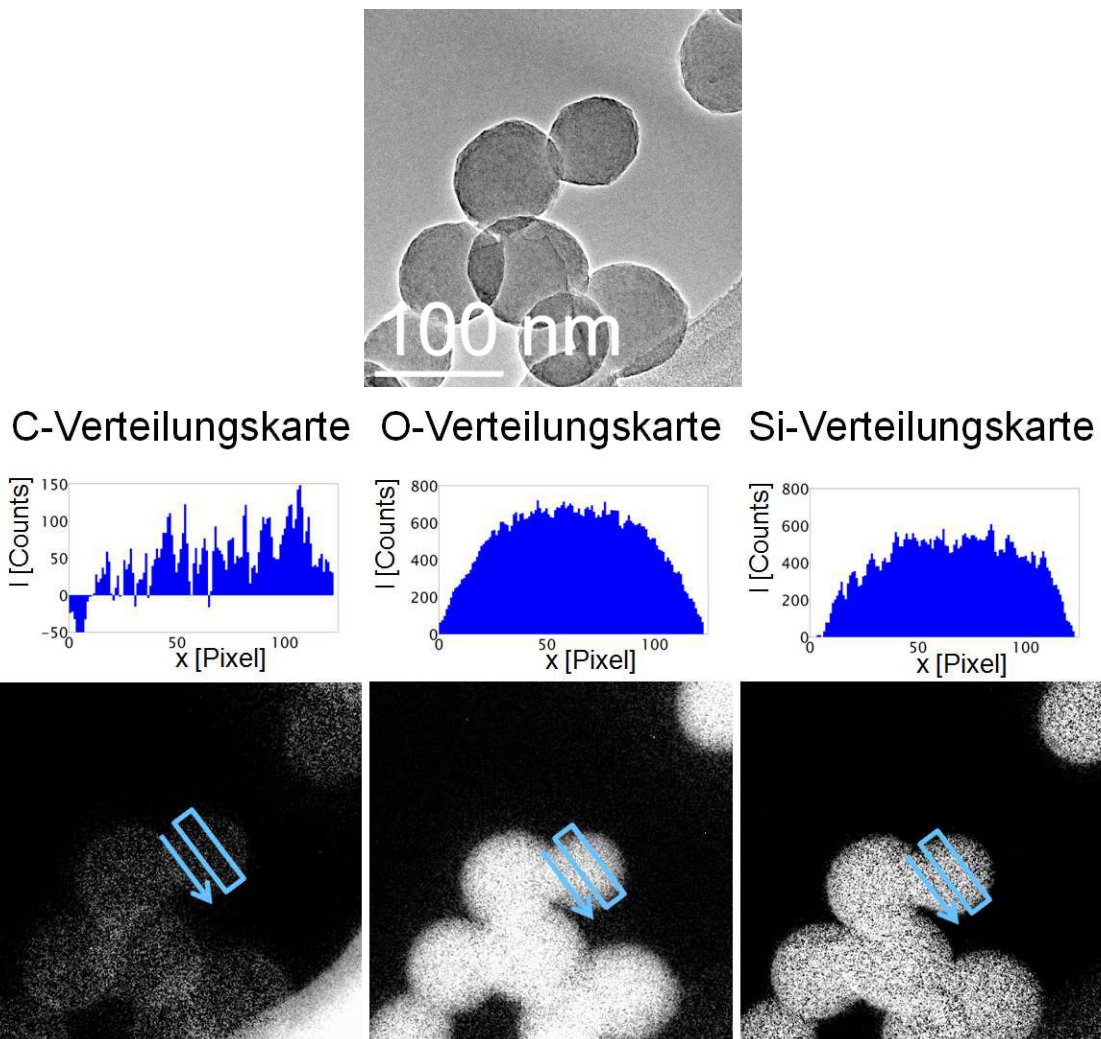


Abbildung E.37: TEM-Abbildung der untersuchten Probenstelle und zugehörige EFTEM-Verteilungskarten mit Intensitätsprofilen von Ansatz 34 24 h nach Zugabebeginn.

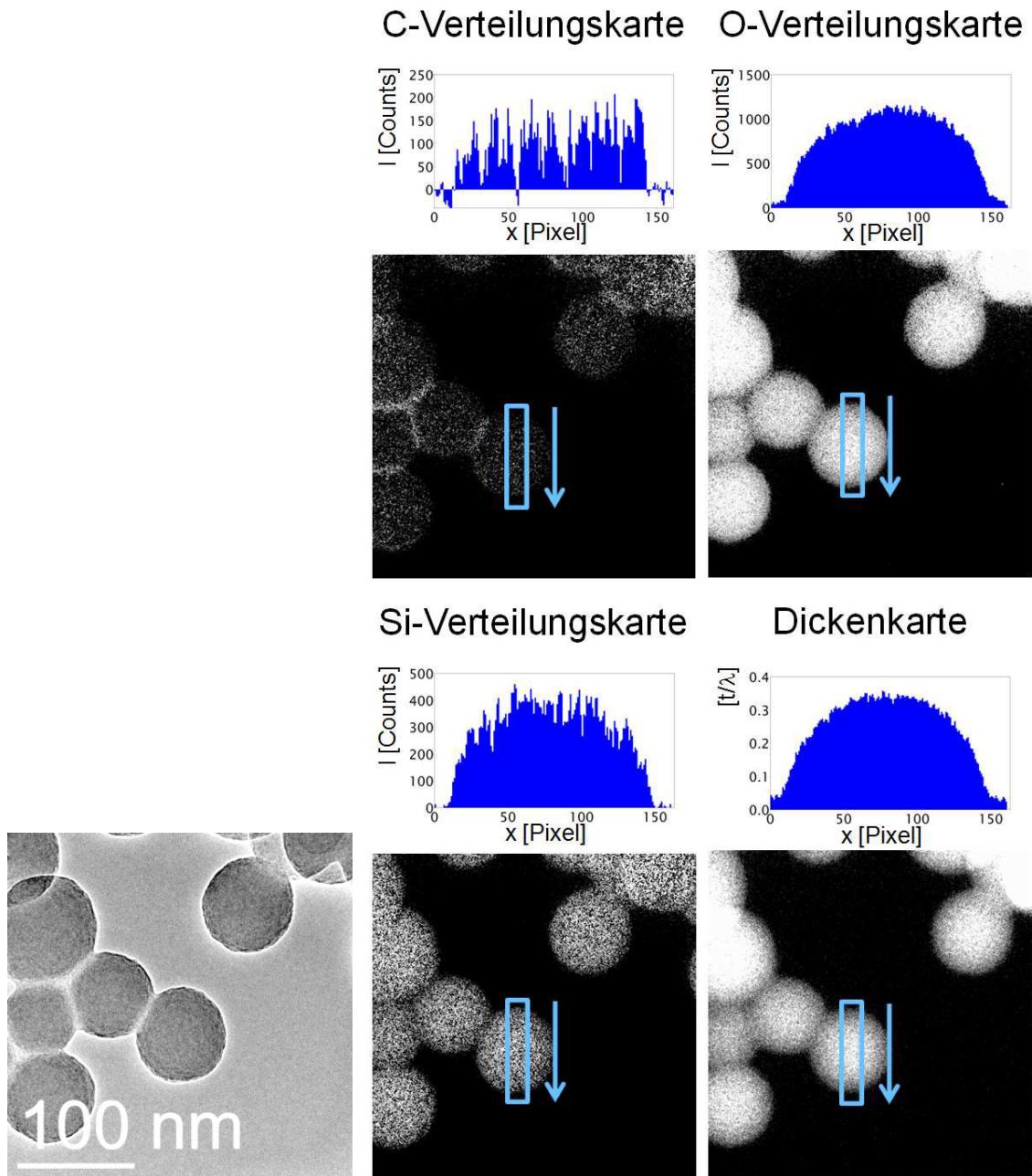


Abbildung E.38: TEM-Abbildung der untersuchten Probenstelle und zugehörige EFTEM-Verteilungskarten mit Intensitätsprofilen von Ansatz 34 24 h nach Zugabebeginn.

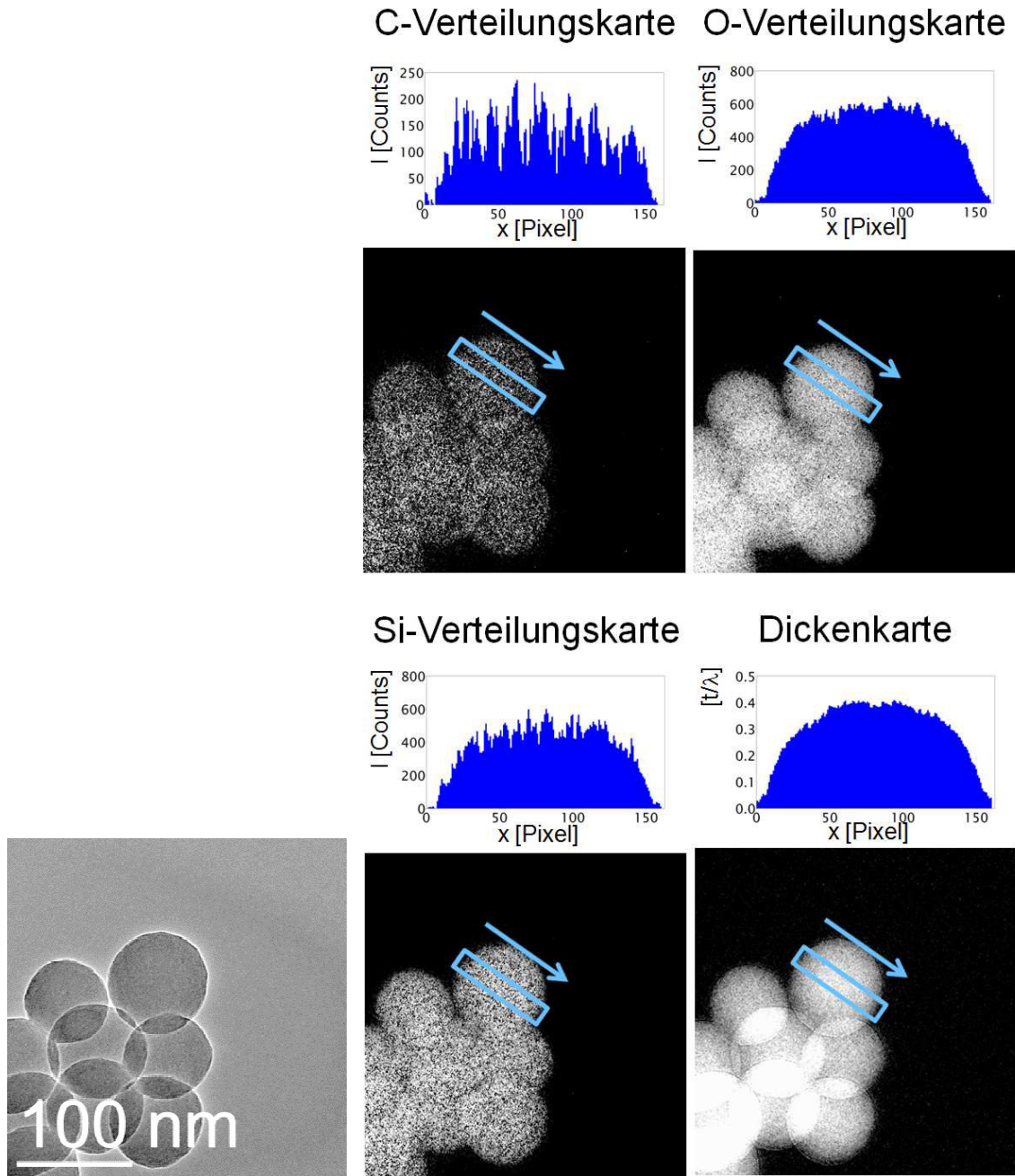


Abbildung E.39: TEM-Abbildung der untersuchten Probenstelle und zugehörige EFTEM-Verteilungskarten mit Intensitätsprofilen von Ansatz 34 nach der Trocknung.

IR: $3500 - 3100 \text{ cm}^{-1}$ $\nu(\text{Si-OH})$, 2930 cm^{-1} $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$, 2870 cm^{-1} $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$, 1620 cm^{-1} $\delta_{\text{s}}(\text{N-H})$, 1600 cm^{-1} $\delta_{\text{as}}(\text{N-H})$, $1250 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$, 950 cm^{-1} $\delta(\text{Si-OH})$, 800 cm^{-1} $\nu_{\text{s}}(\text{Si-O-Si})$, 460 cm^{-1} $\delta(\text{Si-O-Si})$, 430 cm^{-1} $\delta(\text{Si-O-Si})$.

CHNS: N 1,97 %, C 6,82 %, H 2,65 %.

Ninhydrin-Test: positiv

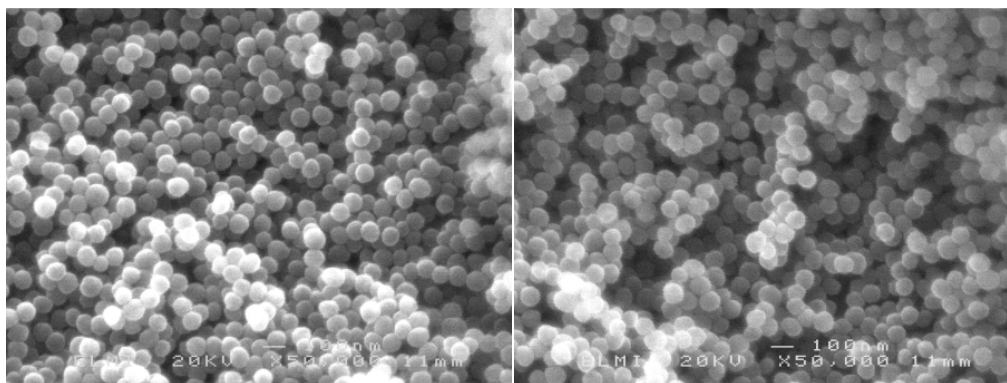


Abbildung E.40: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der getrockneten Partikel von Ansatz 34.

F MWNTs

Synthese B8-SiCl

In einem 100 mL Schlenkkolben mit Rückflusskühler und Trockenrohr werden unter leichtem Argon-Strom 0,0035 g MWNTs von Ansatz **B8** mit 25 mL Tetrachlorsilan vorgelegt und 15 min im Ultraschallbad dispergiert. Anschließend wird die Reaktionsmischung bei 59 °C unter Rückfluss für 24 h gerührt. Das Tetrachlorsilan wird unter Vakuum abgezogen und die MWNTs ohne Aufarbeitung weiter genutzt. Von der Probe wird ein kleiner Teil zur weiteren elektronenmikroskopischen Untersuchung auf ein TEM-Netz aufgebracht.

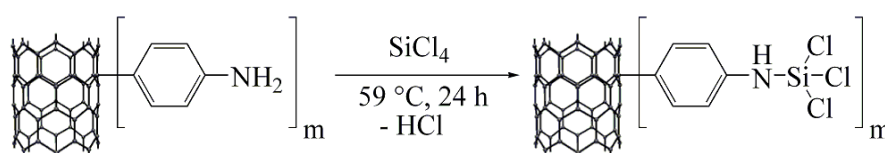


Abbildung F.1: Umsetzung der MWNTs von Ansatz B8 mit SiCl₄.

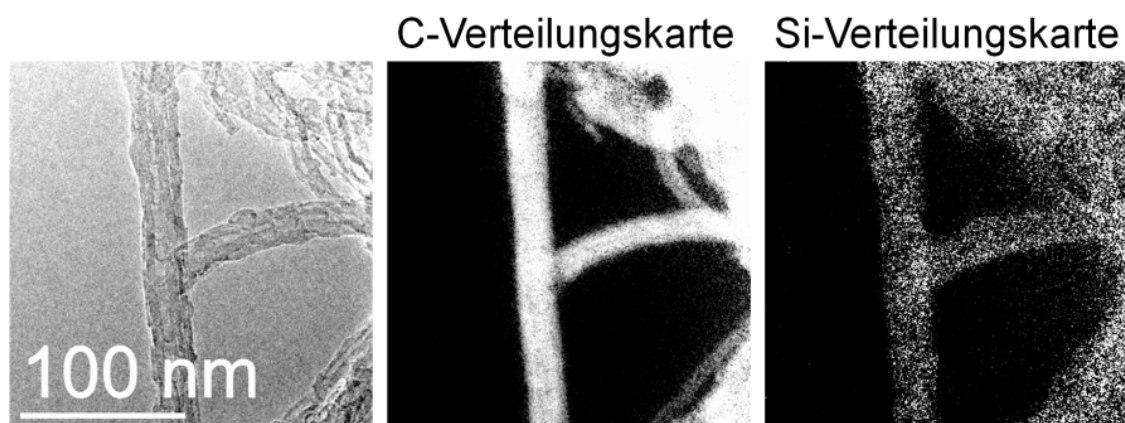


Abbildung F.2: TEM-Abbildung der untersuchten Probenstelle und zugehörige EFTEM-Elementverteilungskarten von Ansatz B8-SiCl.

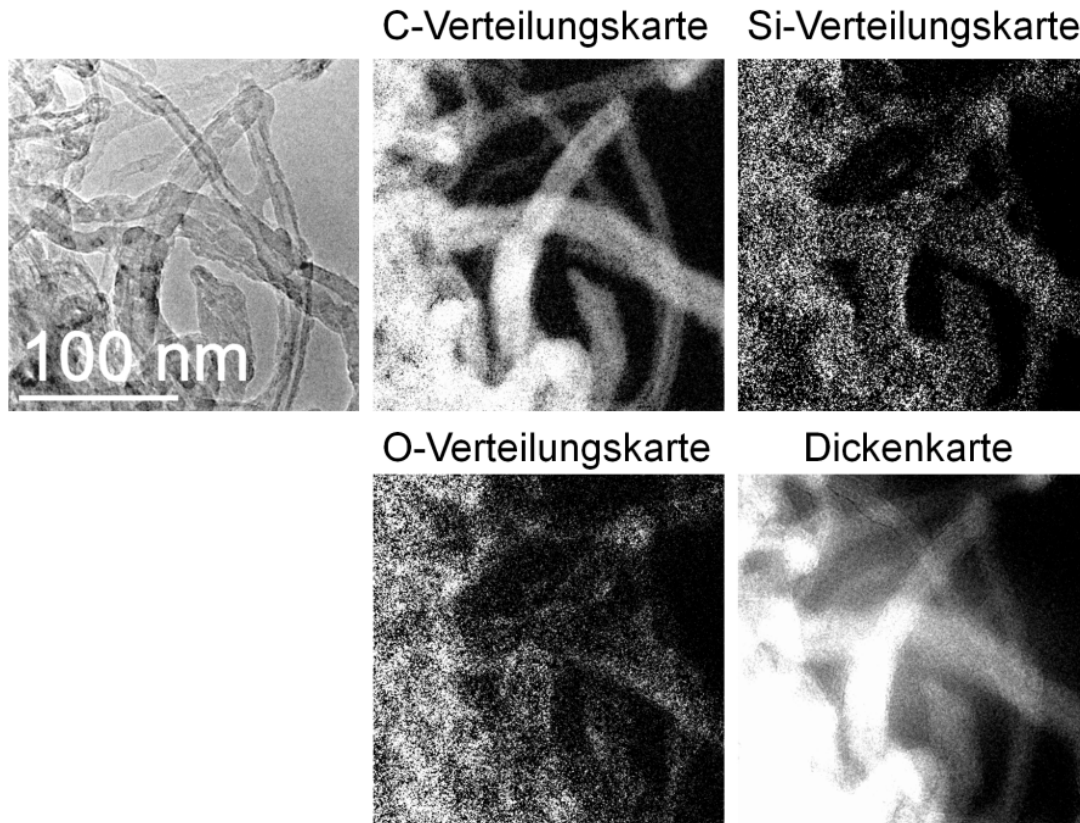


Abbildung F.3: TEM-Abbildung der untersuchten Probenstelle und zugehörige EFTEM-Elementverteilungskarten von Ansatz B8-SiCl.

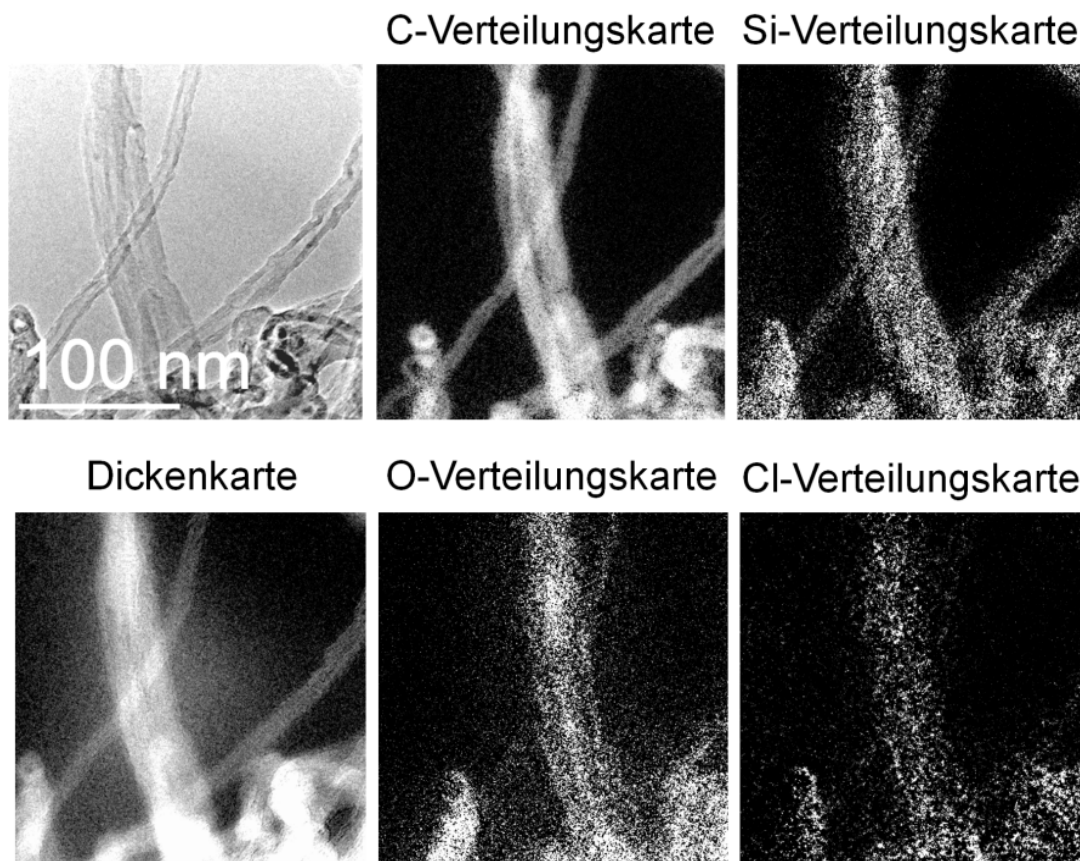


Abbildung F.4: TEM-Abbildung der untersuchten Probenstelle und zugehörige EFTEM-Elementverteilungskarten von Ansatz B8-SiCl.

G Hybrid-Synthesen

Allgemeine Synthesebedingungen Hybrid-Materialien (ASB-H)

Die Durchführung der Ansätze erfolgt jeweils in einem 100 mL Schlenkkolben in den die jeweiligen Komponenten mit jeweils 15 mL des verwendeten Lösungsmittels (in der Regel NMP) vorgelegt werden. Unter Rühren werden die weiteren Komponenten mit 5 mL NMP zugegeben.

Nach 24 h wird die Suspension mit einer Glasfritte (Por. 5) abfiltriert und mit 150 mL NMP gewaschen. Die abfiltrierten Produkte in der Glasfritte werden mit ein wenig NMP 15 min lang im Ultraschallbad redispergiert, abfiltriert und mit 50 mL NMP und Aceton gewaschen. Das Produkt wird bei 75 °C für 24 h an Luft getrocknet.

Synthese H1

0,010 g funktionalisierte Silica-Partikel **18**, 2,47 g getrocknetes Calciumchlorid und 0,751 g (6,94 mmol) MPD werden in NMP vorgelegt. Die Silica-Partikel werden 15 min bei 50 °C in einem Ultraschallbad dispergiert und die Suspension anschließend auf 25 °C gekühlt. Unter Rühren werden 1,41 g (6,945 mmol) IDC hinzugegeben. Die Aufarbeitung wird gemäß **ASB-H** durchgeführt.

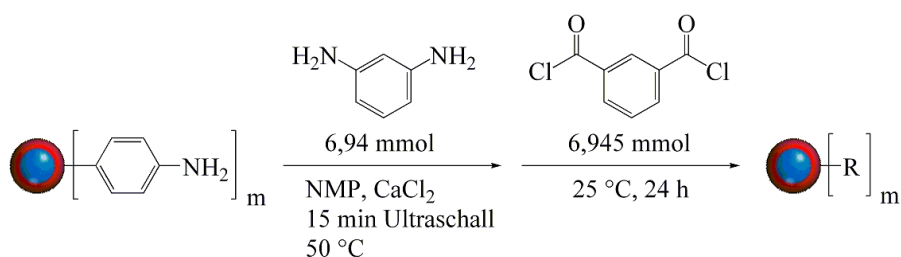


Abbildung G.1: Reaktionsschema von Ansatz H1.

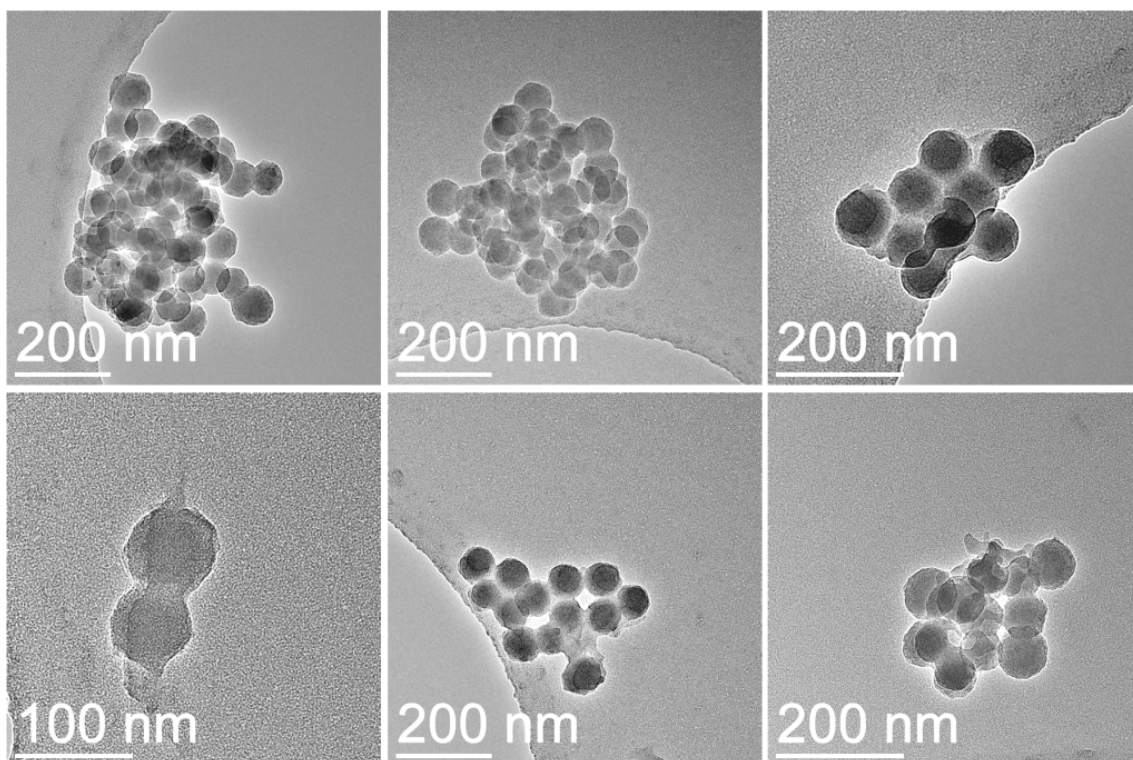


Abbildung G.2: TEM-Abbildungen von Ansatz H1 nach der Aufarbeitung.

Synthese **H2**

0,010 g funktionalisierte Silica-Partikel **18** und 0,751 g (6,94 mmol) MPD werden in NMP vorgelegt. Die Silica-Partikel werden 15 min bei 50 °C in einem Ultraschallbad dispergiert und die Suspension anschließend auf 25 °C gekühlt. Unter Rühren werden 1,41 g (6,945 mmol) IDC hinzugegeben. Die Aufarbeitung wird gemäß **ASB-H** durchgeführt.

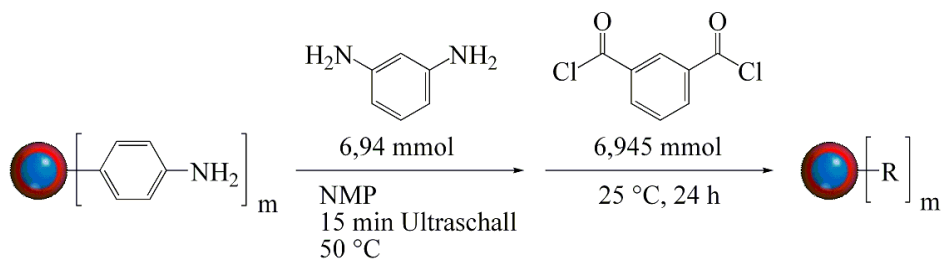


Abbildung G.3: Reaktionsschema von Ansatz H2.

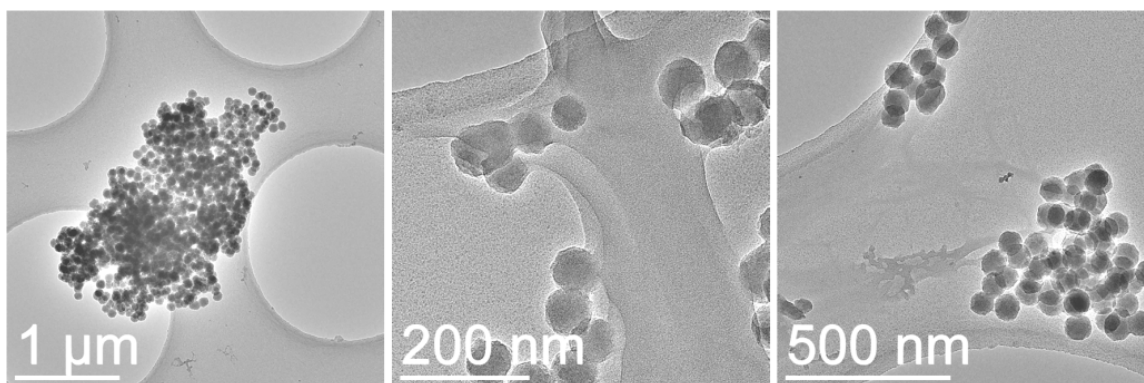


Abbildung G.4: TEM-Abbildungen von Ansatz H2 nach der Aufarbeitung.

Synthese **H3**

0,010 g funktionalisierte Silica-Partikel **18** und 0,751 g (6,94 mmol) MPD werden in NMP vorgelegt. Die Silica-Partikel werden 15 min bei 50 °C in einem Ultraschallbad dispergiert und die Suspension anschließend auf 25 °C gekühlt. Unter Rühren werden 1,41 g (6,945 mmol) IDC hinzugegeben. Nach 24 h werden weitere 0,5 g (2,463 mmol) IDC hinzugegeben und die Suspension weitere 24 h gerührt. Die Aufarbeitung wird gemäß **ASB-H** durchgeführt.

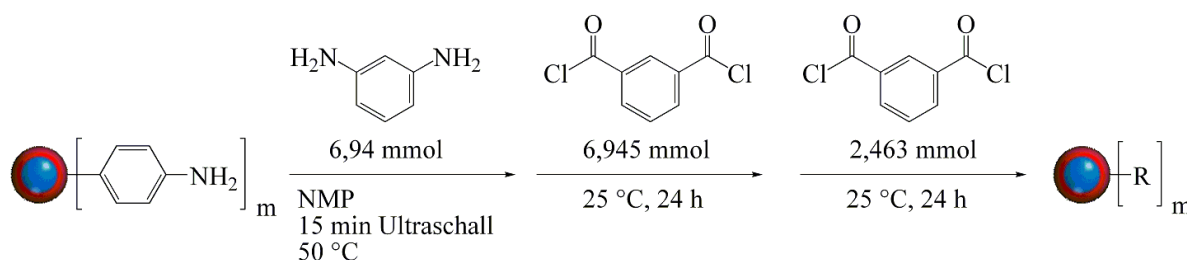


Abbildung G.5: Reaktionsschema von Ansatz H3.

Synthese **H4 - H6**

- 1) 0,010 g funktionalisierte Silica-Partikel **21** und 0,0751 g (0,694 mmol) MPD werden in NMP vorgelegt. Die Silica-Partikel werden 15 min bei 50 °C in einem Ultraschallbad dispergiert und die Suspension anschließend auf 25 °C gekühlt.
- 2) Bei den Ansätzen **H5** und **H6** werden verschiedene Mengen (Tabelle G.1) getrocknetes *N*-Ethyl-diisopropylamin zugegeben, worauf sich die Lösung gelblich verfärbt.
- 3) Unter Rühren werden 0,142 g (0,7 mmol) IDC hinzugegeben und der Ansatz für 24 h gerührt, wonach die Suspension nur noch schwach gelblich gefärbt ist. Einige Tropfen der

Anhang G - Hybrid-Synthesen nach der grafting from Strategie

Suspension werden entnommen, mit 1 mL NMP verdünnt und ein Tropfen davon zur weiteren elektronenmikroskopischen Untersuchung auf ein TEM-Netz aufgebracht. Die restliche Suspension wird gemäß **ASB-H** aufgearbeitet.

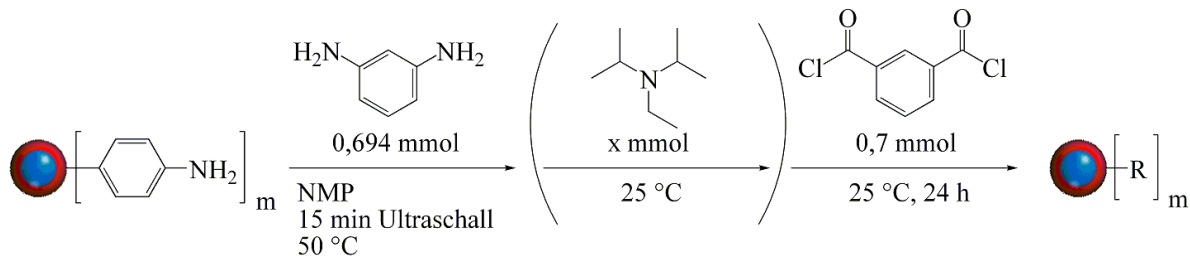


Abbildung G.6: Reaktionsschema der Ansätze H4 - H6.

Ansatz	$n(\text{Hünig-Base})$ [mmol]	$V(\text{Hünig-Base})$ [ml]
H4	-	-
H5	1,5	0,25
H6	6	1

Tabelle G.1: Syntheseparameter der Ansätze H4 - H6.

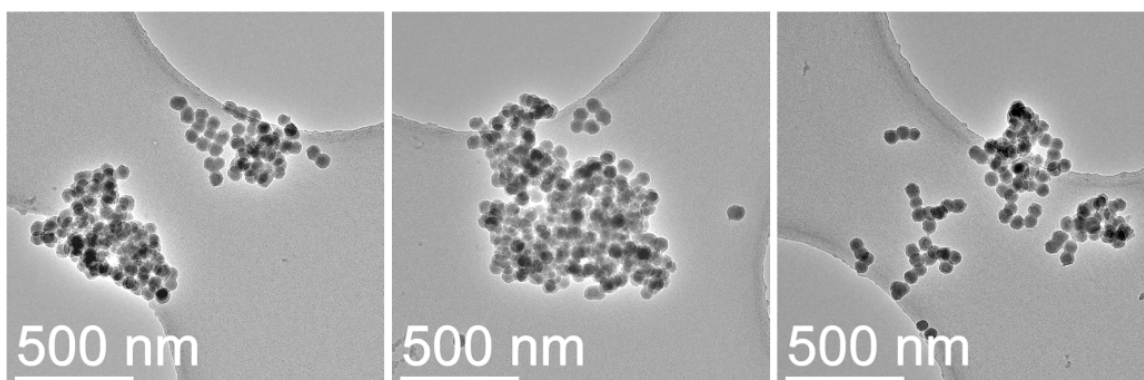


Abbildung G.7: TEM-Abbildungen von Ansatz H4 nach der Aufarbeitung.

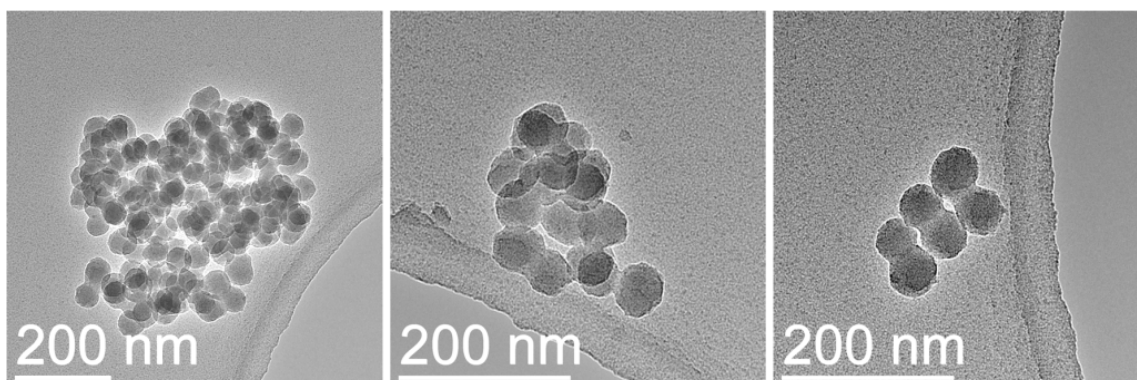


Abbildung G.8: TEM-Abbildungen von Ansatz H5 nach der Aufarbeitung.

Synthese H7

0,010 g funktionalisierte Silica-Partikel **21** und 1,421 g (7 mmol) IDC werden in NMP vorgelegt. Die Silica-Partikel werden 15 min bei 25 °C in einem Ultraschallbad dispergiert. Unter Rühren werden 3,3 mL (19,4 mmol) *N*-Ethyl-diisopropylamin hinzugegeben, was zu einer gelblichen Verfärbung der Suspension führt. Anschließend wird die Suspension auf 25 °C gekühlt und 0,751 g (6,94 mmol) MPD werden mit 5 mL NMP hinzugegeben, wobei die Suspension wieder fast farblos wird. Die Aufarbeitung wird gemäß **ASB-H** durchgeführt.

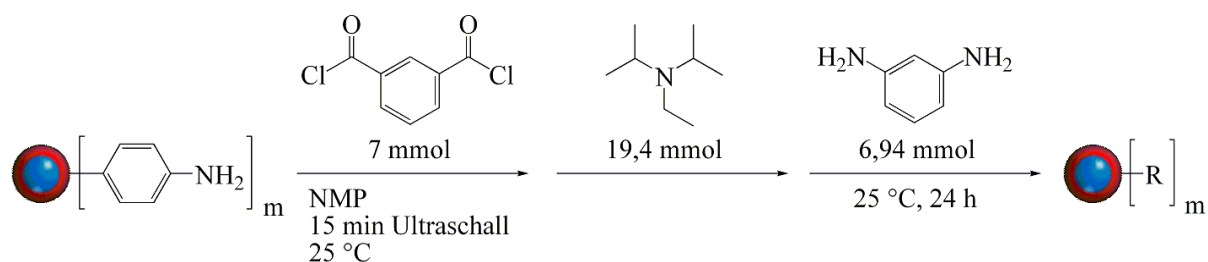


Abbildung G.9: Reaktionsschema von Ansatz H7.

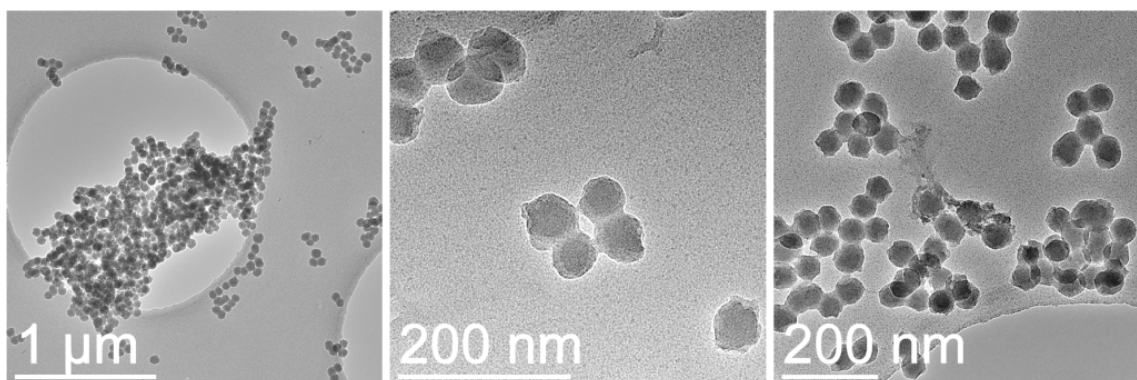


Abbildung G.10: TEM-Abbildungen von Ansatz H7 nach der Aufarbeitung.

Synthese H8

1,421 g (7 mmol) IDC werden in NMP vorgelegt. Die Lösung wird 5 min bei 25 °C im Ultraschallbad behandelt und es werden 3,3 mL (19,4 mmol) *N*-Ethyl-diisopropylamin hinzugegeben, worauf sich die Lösung gelblich färbt. Nach 10 min werden 0,010 g funktionalisierte Silica-Partikel **21** zugegeben und 15 min in einem Ultraschallbad dispergiert. Unter Rühren werden 0,751 g (6,94 mmol) MPD hinzugegeben. Die Aufarbeitung wird gemäß **ASB-H** durchgeführt.

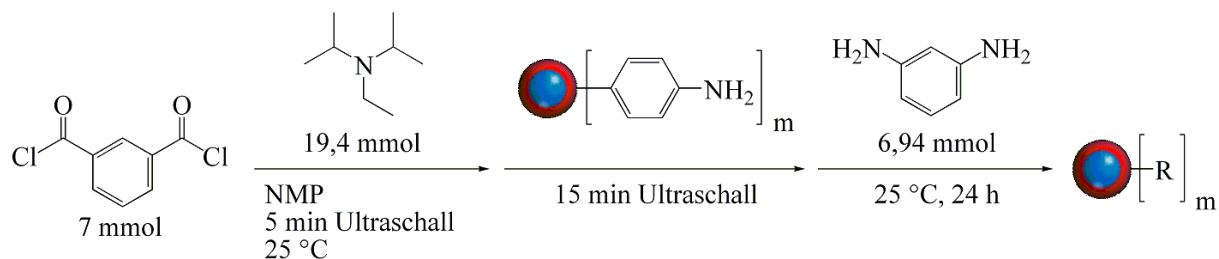


Abbildung G.11: Reaktionsschema von Ansatz H8.

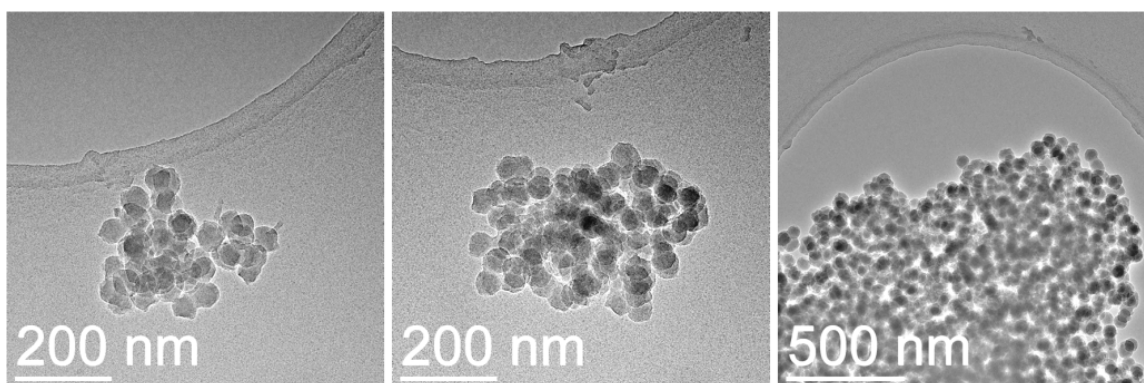


Abbildung G.12: TEM-Abbildung von Ansatz H8 nach der Aufarbeitung.

Synthese H9

0,005 g funktionalisierte Silica-Partikel **21** werden in NMP vorgelegt. Die Silica-Partikel werden 15 min bei 25 °C in einem Ultraschallbad dispergiert und die Suspension mit einem Eisbad (Eis / NaCl) auf -10 °C gekühlt. Unter Rühren werden 1,421 g (7 mmol) IDC und nach 5 min 3,3 mL (19,4 mmol) *N*-Ethyldiisopropylamin hinzugegeben, was zu einer gelblichen Verfärbung der Suspension führt. 10 min später werden 0,7029 g (6,5 mmol) MPD hinzugegeben und der Ansatz für 2 h bei -10 °C gerührt, wobei die Lösung wieder fast farblos wird. Die Temperatur wird langsam auf 25 °C erhöht und der Reaktionsansatz für weitere 24 h gerührt. Einige Tropfen der Suspension werden entnommen, mit 1 mL NMP verdünnt und ein Tropfen wird zur weiteren elektronenmikroskopischen Untersuchung auf ein TEM-Netz aufgebracht. Die Aufarbeitung wird gemäß **ASB-H** durchgeführt.

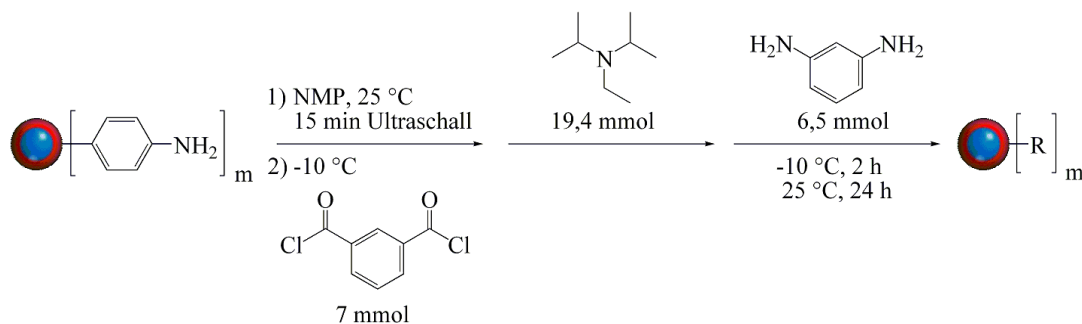


Abbildung G.13: Reaktionsschema von Ansatz H9.

Synthese H10 - H21

0,005 g funktionalisierte Silica-Partikel **21** werden in NMP vorgelegt. Die Silica-Partikel werden 15 min bei 25 °C in einem Ultraschallbad dispergiert und die Suspension mit einem Eisbad (Eis / NaCl) auf -10 °C gekühlt. Unter Rühren werden 1,421 g (7 mmol) IDC und nach 5 min 3,3 mL (19,4 mmol) *N*-Ethyldiisopropylamin hinzugegeben, was zu einer gelblichen Verfärbung der Suspension führt. 10 min später werden verschiedene Mengen (Tabelle G.2) MPD hinzugegeben und der Ansatz für 2 h bei -10 °C gerührt, wobei die Suspension wieder fast farblos wird. Die Temperatur wird langsam auf 25 °C erhöht und der Reaktionsansatz für weitere 24 h gerührt. Die Aufarbeitung wird gemäß **ASB-H** durchgeführt.

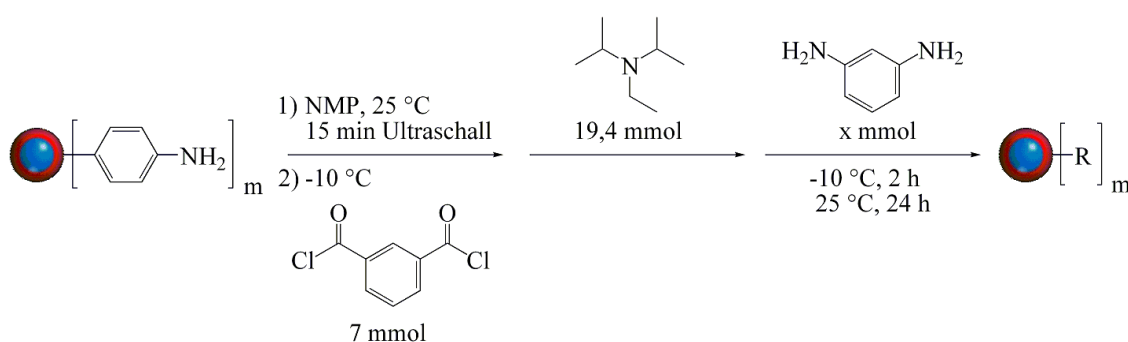


Abbildung G.14: Reaktionsschema der Ansätze H10 - H21.

Ansatz	$m(\text{MPD})$ [g]	$n(\text{MPD})$ [mmol]	$\frac{n(\text{MPD})}{n(\text{IDC})}$
H10	0,6813	6,3	0,9
H11	0,6889	6,37	0,91
H12	0,6964	6,44	0,92
H13	0,7040	6,51	0,93
H14	0,7116	6,58	0,94
H15	0,7191	6,65	0,95
H16	0,7267	6,72	0,96
H17	0,7342	6,79	0,97
H18	0,7418	6,86	0,98
H19	0,7494	6,93	0,99
H20	0,7570	7,00	1,00
H21	0,7948	7,35	1,05

Tabelle G.2: Syntheseparameter der Ansätze H10 - H21.

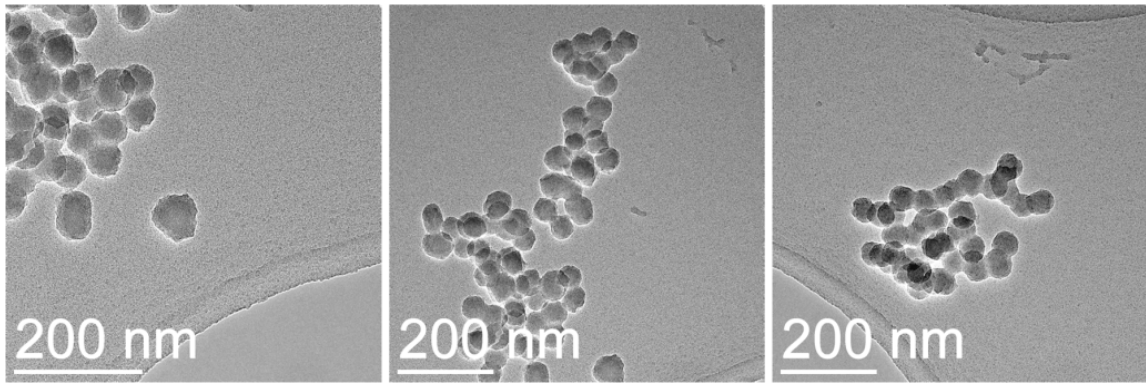


Abbildung G.15: TEM-Abbildungen von Ansatz H10.

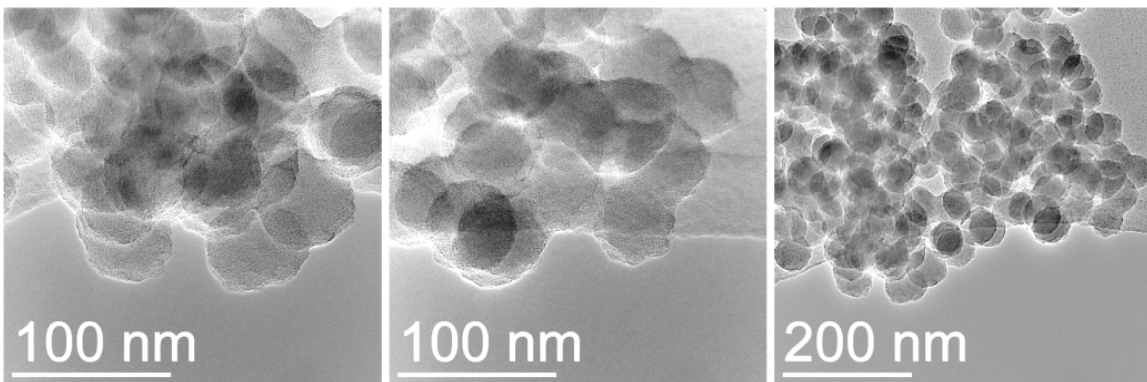


Abbildung G.16: TEM-Abbildungen von Ansatz H11.

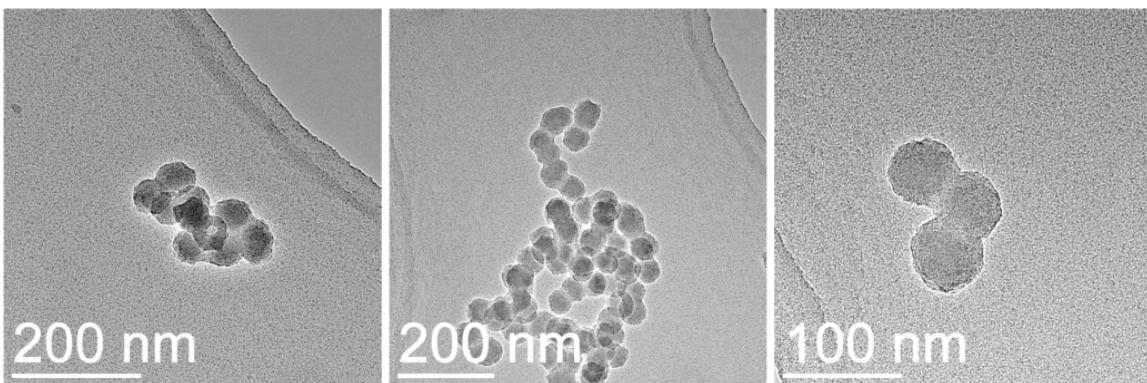


Abbildung G.17: TEM-Abbildungen von Ansatz H12.

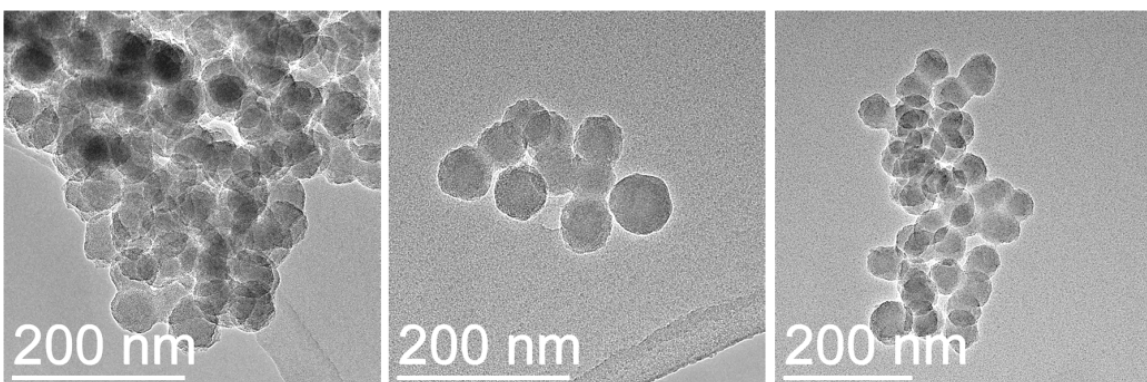


Abbildung G.18: TEM-Abbildungen von Ansatz H13.

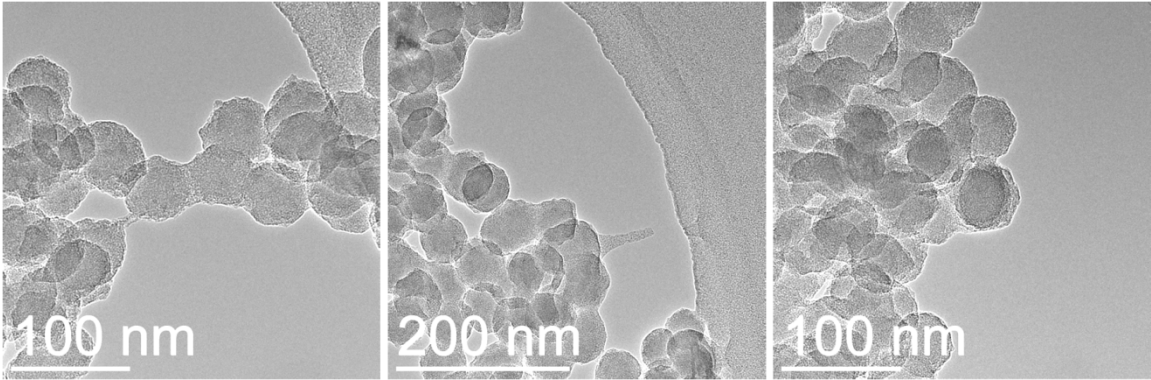


Abbildung G.19: TEM-Abbildungen von Ansatz H14.

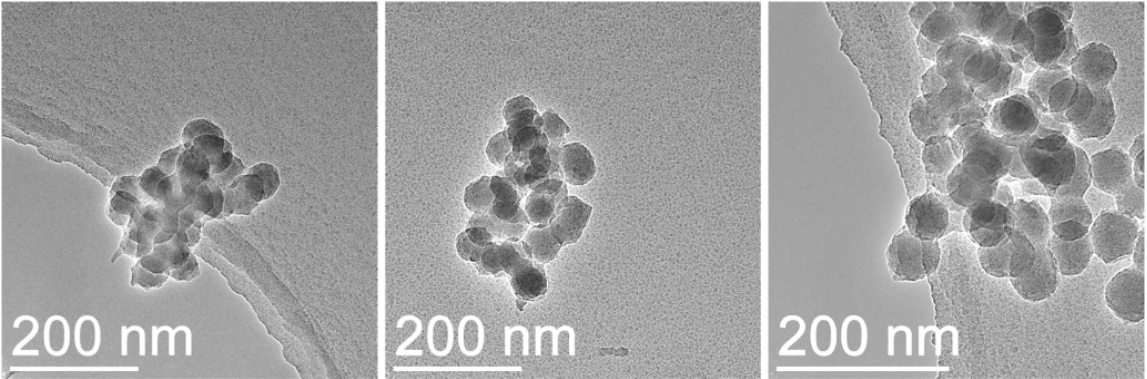


Abbildung G.20: TEM-Abbildungen von Ansatz H15.

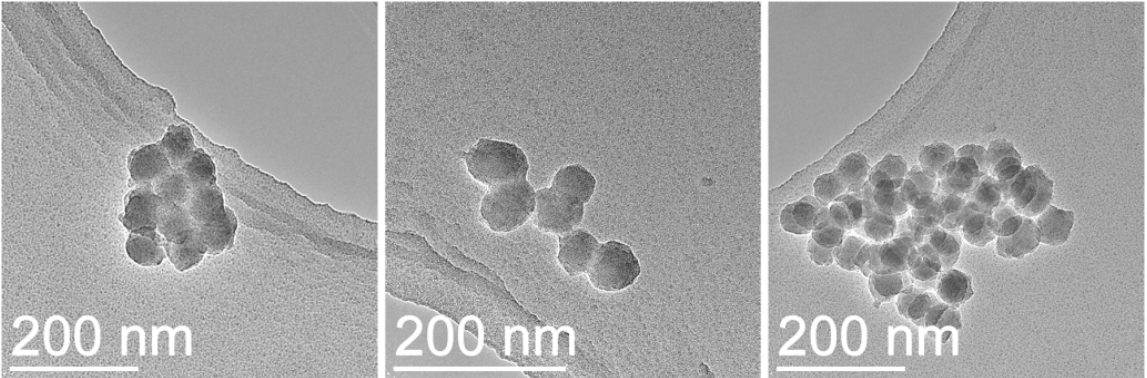


Abbildung G.21: TEM-Abbildungen von Ansatz H16.

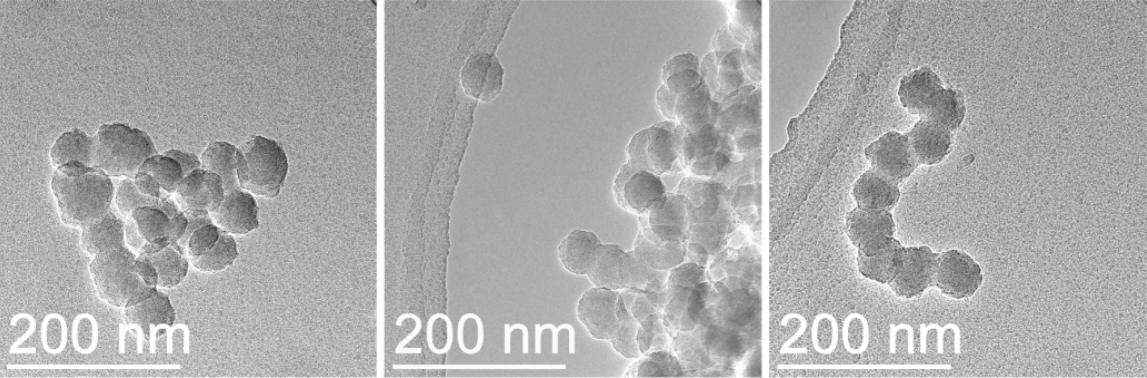


Abbildung G.22: TEM-Abbildungen von Ansatz H17.

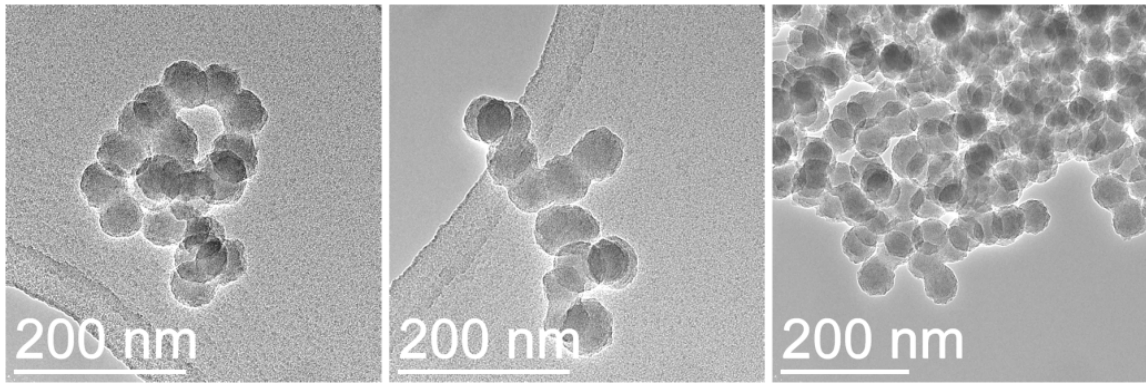


Abbildung G.23: TEM-Abbildungen von Ansatz H18.

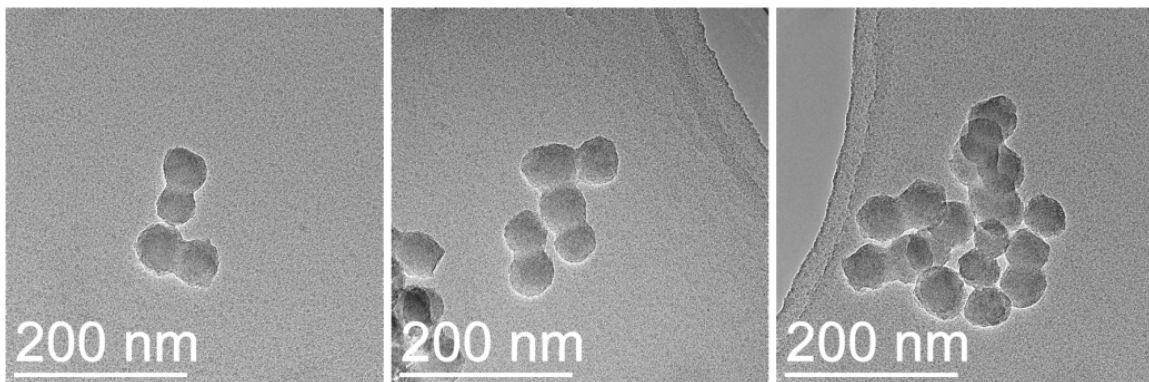


Abbildung G.24: TEM-Abbildungen von Ansatz H19.

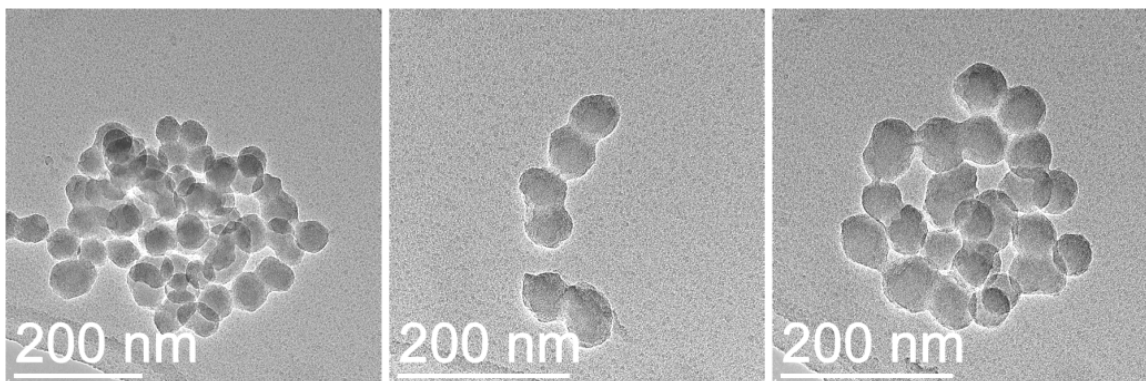


Abbildung G.25: TEM-Abbildungen von Ansatz H20.

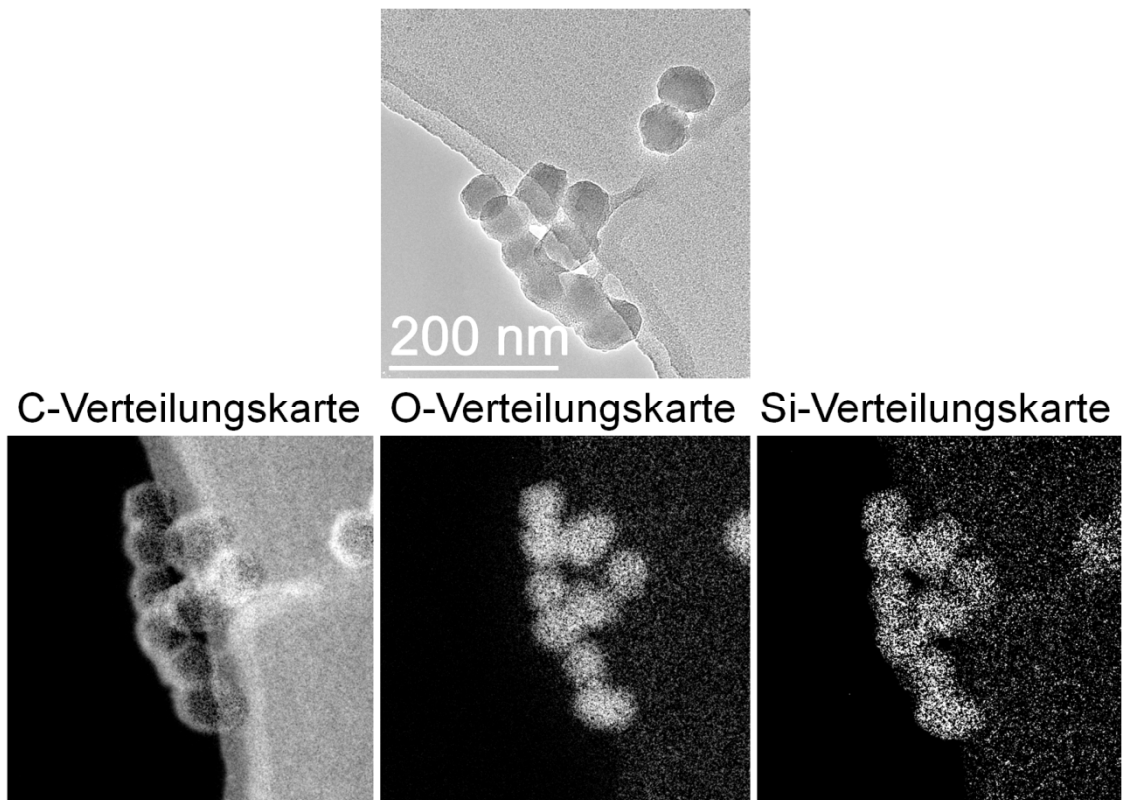


Abbildung G.26: TEM-Abbildung der untersuchten Probenstelle und EFTEM-Elementverteilungskarten von Ansatz H20.

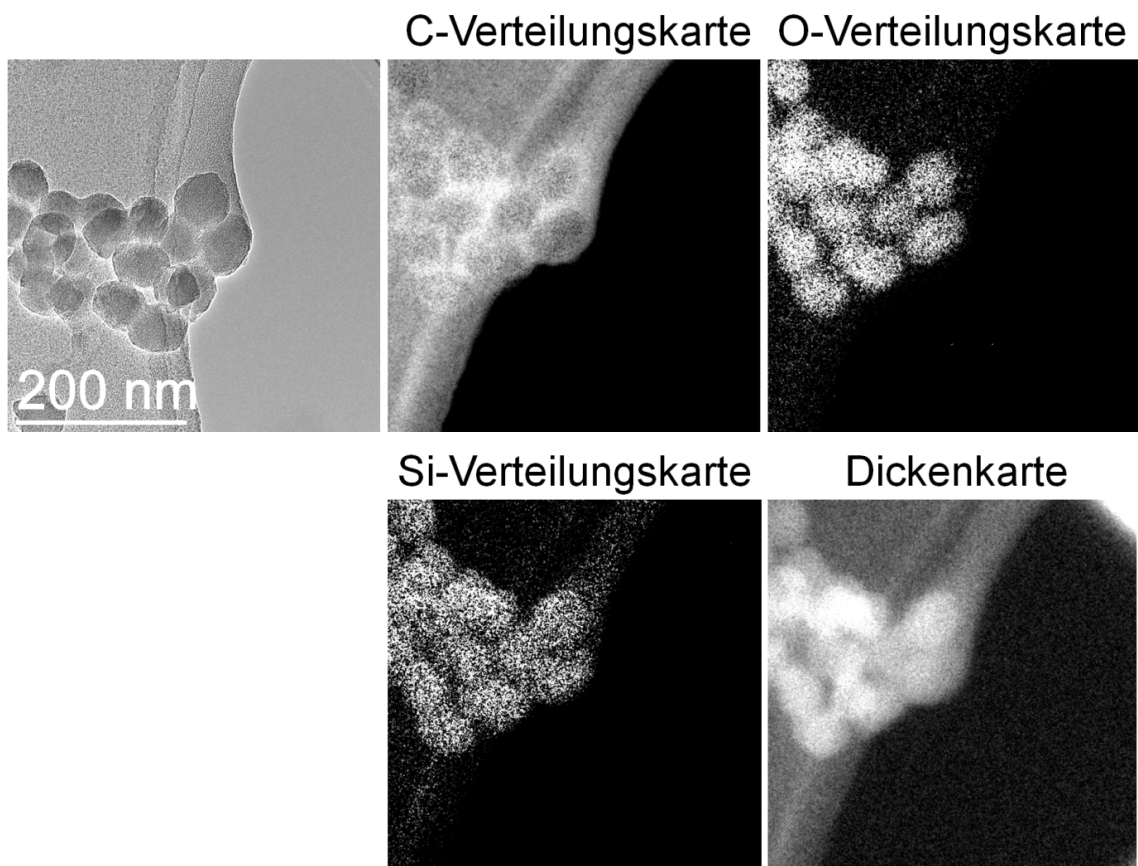


Abbildung G.27: TEM-Abbildung der untersuchten Probenstelle und EFTEM-Elementverteilungskarten von Ansatz H20.

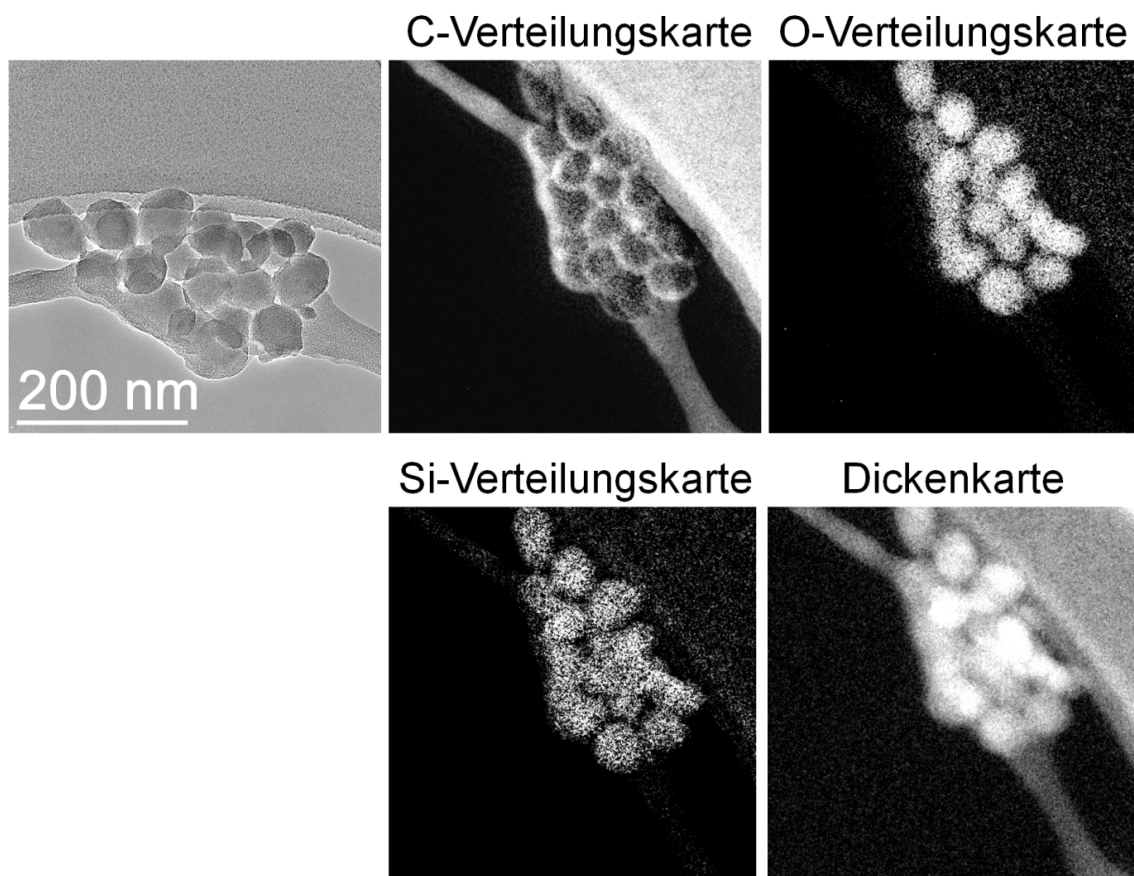


Abbildung G.28: TEM-Abbildung der untersuchten Probenstelle und EFTEM-Elementverteilungskarten von Ansatz H20.

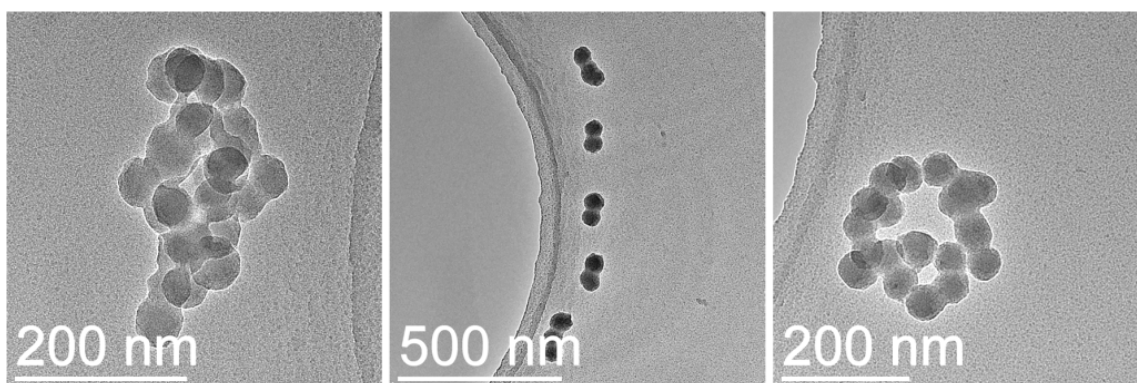


Abbildung G.29: TEM-Abbildungen von Ansatz H21.

Synthese H22

0,005 g funktionalisierte Silica-Partikel **30** werden in NMP vorgelegt. Die Silica-Partikel werden 15 min bei 25 °C in einem Ultraschallbad dispergiert und die Suspension mit einem Eisbad (Eis / NaCl) auf -10 °C gekühlt. Unter Rühren werden 1,421 g (7 mmol) IDC zugegeben. Nach 5 min werden 3,3 mL (19,4 mmol) *N*-Ethyldiisopropylamin hinzugegeben worauf sich die Suspension gelblich verfärbt. 10 min später werden 0,7191 g (6,65 mmol)

MPD hinzugegeben und der Ansatz für 2 h bei -10 °C gerührt, wobei die Suspension wieder fast farblos wird. Die Temperatur wird langsam auf 25 °C erhöht und nach 24 h wird die Aufarbeitung gemäß **ASB-H** durchgeführt.

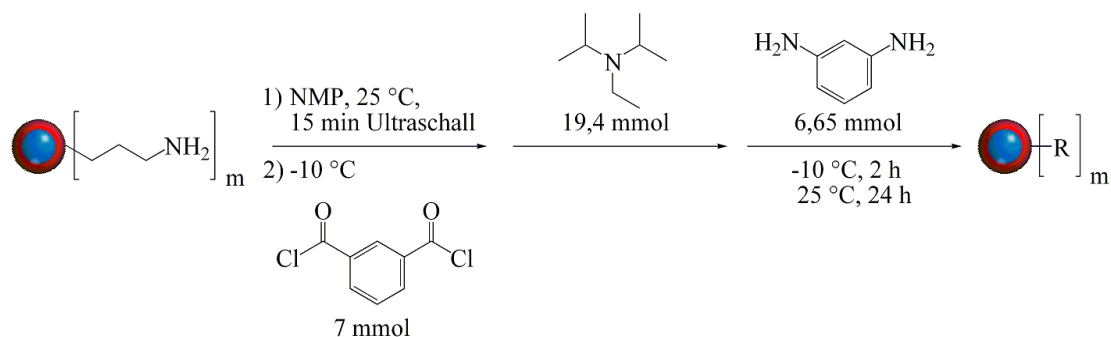


Abbildung G.30: Reaktionsschema von Ansatz H22.

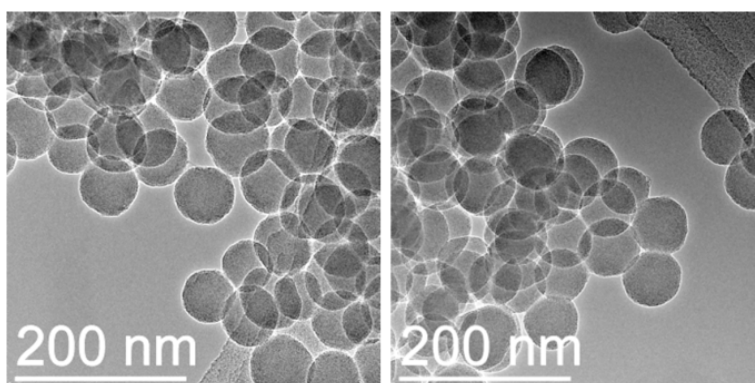


Abbildung G.31: TEM-Abbildungen von Ansatz H22.

Synthese H23

0,005 g funktionalisierte Silica-Partikel **30** werden in NMP vorgelegt. Die Silica-Partikel werden 15 min bei 25 °C in einem Ultraschallbad dispergiert und die Suspension mit einem Eisbad (Eis / NaCl) auf -10 °C gekühlt. Unter Rühren werden 1,421 g (7 mmol) IDC zugegeben. Nach 10 min werden 0,7191 g (6,65 mmol) MPD hinzugegeben und der Ansatz für 2 h bei -10 °C gerührt. Die Temperatur wird langsam auf 25 °C erhöht und nach 24 h wird die Aufarbeitung gemäß **ASB-H** durchgeführt.

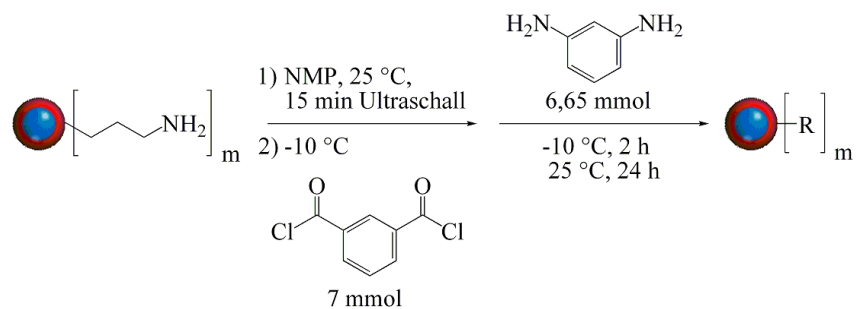


Abbildung G.32: Reaktionsschema von Ansatz H23.

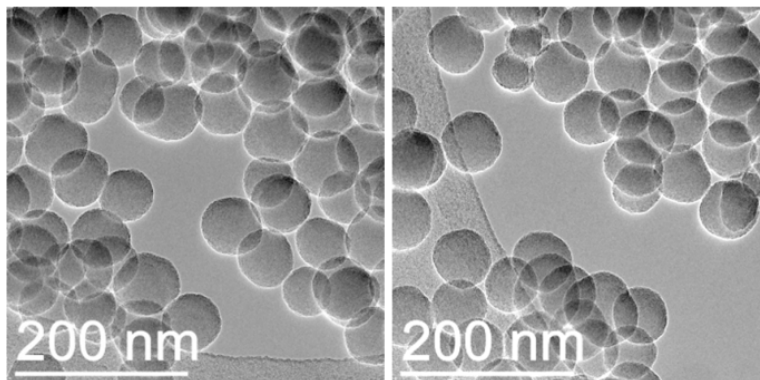


Abbildung G.33: TEM-Abbildungen von Ansatz H23.

Synthese H24

0,005 g funktionalisierte Silica-Partikel **30** werden in DMAc vorgelegt. Die Silica-Partikel werden für 15 min bei 25 °C in einem Ultraschallbad dispergiert und die Suspension mit einem Eisbad (Eis / NaCl) auf -10 °C gekühlt. Unter Rühren werden 1,421 g (7 mmol) IDC zugegeben. Nach 5 min werden 3,3 mL (19,4 mmol) *N*-Ethyl-diisopropylamin hinzugegeben worauf sich die Lösung gelblich verfärbt. 10 min später werden 0,7191 g (6,65 mmol) MPD hinzugegeben und der Ansatz für 2 h bei -10 °C gerührt, wobei die Lösung wieder fast farblos wird. Die Temperatur wird langsam auf 25 °C erhöht und nach 24 h wird die Aufarbeitung gemäß **ASB-H** durchgeführt.

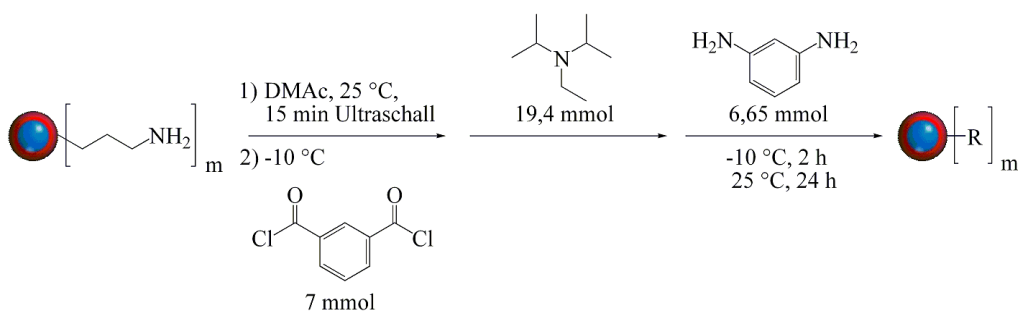


Abbildung G.34: Reaktionsschema von Ansatz H24.

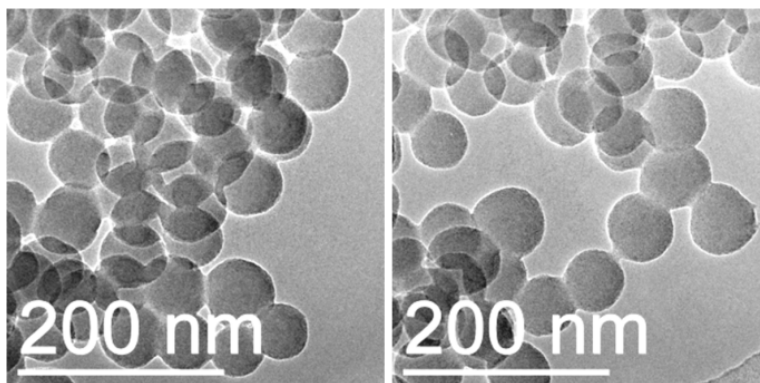


Abbildung G.35: TEM-Abbildungen von Ansatz H24.

Synthese **H25**

0,005 g funktionalisierte Silica-Partikel **30** werden in DMAc vorgelegt. Die Silica-Partikel werden für 15 min bei 25 °C in einem Ultraschallbad dispergiert und die Suspension mit einem Eisbad (Eis / NaCl) auf -10 °C gekühlt. Unter Rühren werden 1,421 g (7 mmol) IDC zugegeben. Nach 10 min werden 0,7191 g (6,65 mmol) MPD hinzugegeben und der Ansatz für 2 h bei -10 °C gerührt. Die Temperatur wird langsam auf 25 °C erhöht und nach 24 h wird die Aufarbeitung gemäß **ASB-H** durchgeführt.

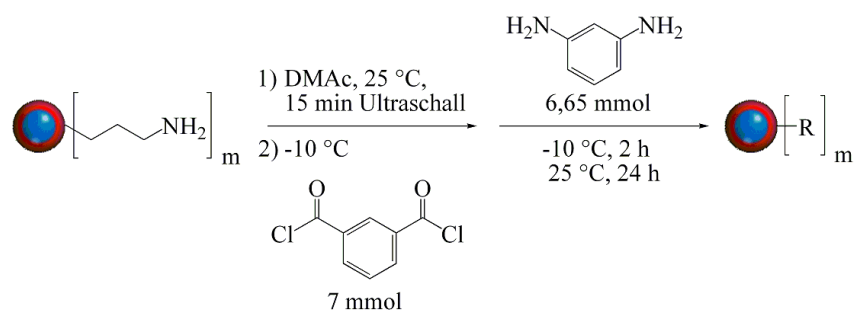


Abbildung G.36: Reaktionsschema von Ansatz H25.

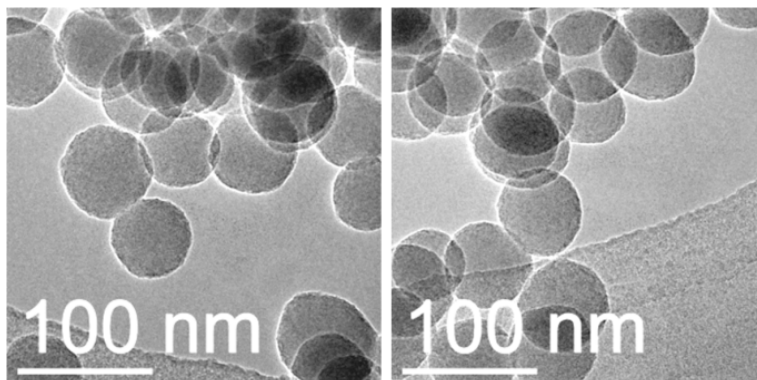


Abbildung G.37: TEM-Abbildungen von Ansatz H25.

Synthese H26

0,005 g funktionalisierte Silica-Partikel **30** werden in DMAc vorgelegt. Die Silica-Partikel werden 15 min bei 25 °C in einem Ultraschallbad dispergiert und die Suspension mit einem Eisbad (Eis / NaCl) auf -10 °C gekühlt. Unter Rühren werden 1,421 g (7 mmol) IDC zugegeben. Nach 5 min werden 2,39 mL (14 mmol) *N*-Ethyl-diisopropylamin hinzugegeben worauf sich die Lösung gelblich verfärbt. 10 min später werden 0,7191 g (6,65 mmol) MPD hinzugegeben und der Ansatz für 2 h bei -10 °C gerührt, wobei die Lösung wieder fast farblos wird. Die Temperatur wird langsam auf 25 °C erhöht und nach 24 h wird die Aufarbeitung gemäß **ASB-H** durchgeführt.

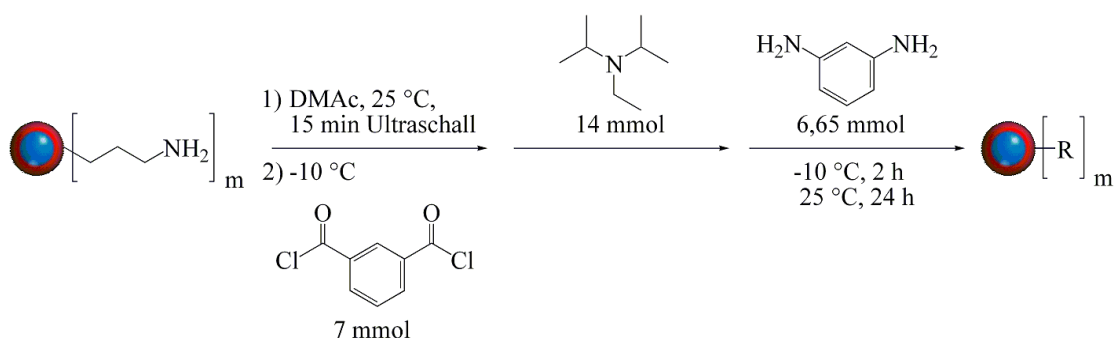


Abbildung G.38: Reaktionsschema von Ansatz H26.

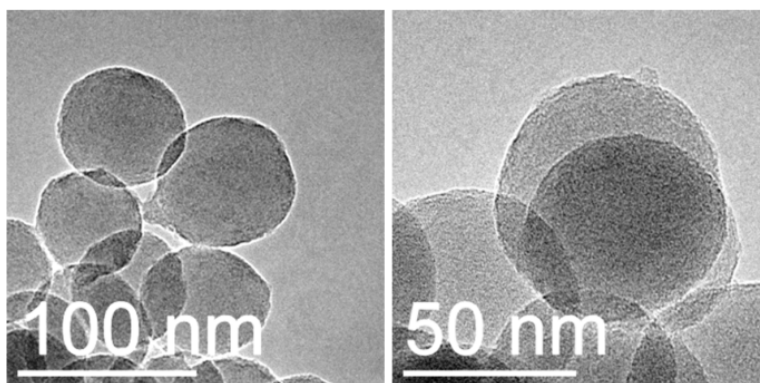


Abbildung G.39: TEM-Abbildungen von Ansatz H26.

Synthese H27

0,005 g funktionalisierte Silica-Partikel **32** werden in NMP vorgelegt. Die Silica-Partikel werden 15 min bei 25 °C in einem Ultraschallbad dispergiert und die Suspension mit einem Eisbad (Eis / NaCl) auf -10 °C gekühlt. Unter Rühren werden 1,421 g (7 mmol) IDC zugegeben. Nach 5 min werden 2,39 mL (14 mmol) *N*-Ethyl-diisopropylamin hinzugegeben worauf sich die Lösung gelblich verfärbt. 10 min später werden 0,7191 g (6,65 mmol) MPD hinzugegeben und der Ansatz für 2 h bei -10 °C gerührt, wobei die Lösung wieder fast farblos

wird. Die Temperatur wird langsam auf 25 °C erhöht und nach 24 h wird die Aufarbeitung gemäß **ASB-H** durchgeführt.

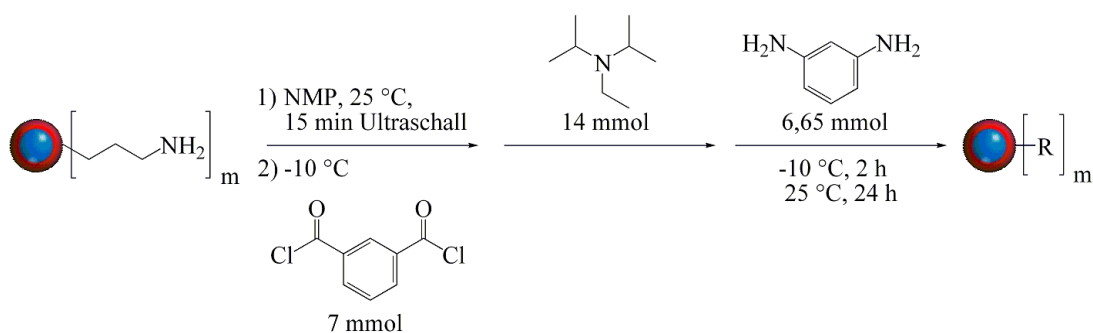


Abbildung G.40: Reaktionsschema von Ansatz H27.

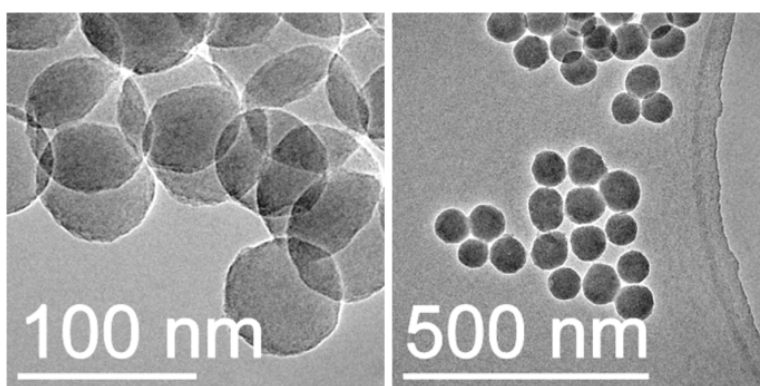


Abbildung G.41: TEM-Abbildungen von Ansatz H27.

Synthese H28

In einen 500 mL Schlenkkolben werden 0,02 g Silica-Partikel **22** mit 60 mL NMP gegeben und 15 min in einem Ultraschallbad dispergiert. Die Suspension wird mit einem Eisbad (Eis / NaCl) auf -10 °C gekühlt und es werden 5,684 g (28 mmol) IDC mit 20 mL NMP zugegeben. Die Suspension wird und für eine Stunde bei -10 °C gerührt und bleibt farblos. Nach einer Stunde wird die Suspension langsam auf Raumtemperatur erwärmt, wobei sie sich gelb färbt. Nach 24 h wird die Suspension mit einer Glasfritte (Por. 5) abfiltriert und mit 60 mL bidest. Wasser, 150 mL NMP, 50 mL Aceton und 50 mL EtOH gewaschen. Die Partikel werden an Luft bei 75 °C für 3 h getrocknet.

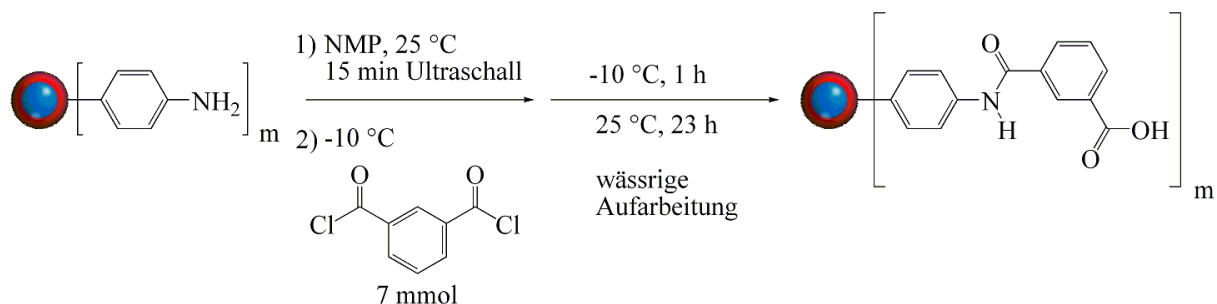


Abbildung G.42: Reaktionsschema von Ansatz H28.

IR: 3500 - 3100 cm^{-1} $\nu(\text{Si-OH})$, 2980 cm^{-1} $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$, 2890 cm^{-1} $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$, 1700 cm^{-1} $\nu(\text{C=O})$, 1680 cm^{-1} $\nu(\text{C=O})$ Amid I, 1640 cm^{-1} $\delta(\text{N-H})$ Amid II, 1601 cm^{-1} $\delta_{\text{as}}(\text{N-H})$, 1520 cm^{-1} $\nu(\text{C=C})$, 1390 cm^{-1} $\delta(\text{C-H})$, 1250 - 1000 cm^{-1} $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$, 950 cm^{-1} $\delta(\text{Si-OH})$, 800 cm^{-1} $\nu_{\text{s}}(\text{Si-O-Si})$, 790 cm^{-1} $\delta(\text{C-H, Ar})$, 460 cm^{-1} $\delta(\text{Si-O-Si})$, 440 cm^{-1} $\delta(\text{Si-O-Si})$.

CHNS: N 2,29 %, C 17,55 %, H 2,483 %.

Synthese H29

In einen 500 mL Schlenkkolben werden 0,02 g Silica-Partikel **22** mit 60 mL NMP gegeben und 15 min in einem Ultraschallbad dispergiert. Die Suspension wird mit einem Eisbad (Eis / NaCl) auf -10 °C gekühlt und es werden 5,684 g (28 mmol) IDC mit 20 mL NMP zugegeben. Die Suspension wird für eine Stunde bei -10 °C gerührt und die Lösung bleibt dabei farblos. Die Suspension wird mit einer Glasfritte (Por. 5) abfiltriert und mit 60 mL bidest. Wasser, 150 mL NMP, 50 mL Aceton und 50 mL EtOH gewaschen. Die Partikel werden im Vakuum bei 75 °C für 3 h getrocknet.

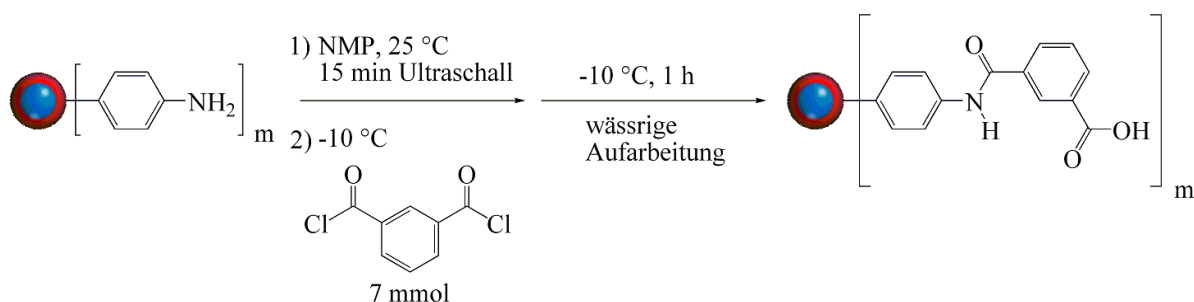


Abbildung G.43: Reaktionsschema von Ansatz H29.

IR: 3500 - 3100 cm^{-1} $\nu(\text{Si-OH})$, 2980 cm^{-1} $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$, 2890 cm^{-1} $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$, 1700 cm^{-1} $\nu(\text{C=O})$, 1680 cm^{-1} $\nu(\text{C=O})$ Amid I, 1640 cm^{-1} $\delta(\text{N-H})$ Amid II, 1601 cm^{-1} $\delta_{\text{as}}(\text{N-H})$, 1520 cm^{-1} $\nu(\text{C=C})$, 1390 cm^{-1} $\delta(\text{C-H})$, 1250 - 1000 cm^{-1} $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$, 950 cm^{-1} $\delta(\text{Si-OH})$, 800 cm^{-1} $\nu_{\text{s}}(\text{Si-O-Si})$, 790 cm^{-1} $\delta(\text{C-H, Ar})$, 460 cm^{-1} $\delta(\text{Si-O-Si})$, 440 cm^{-1} $\delta(\text{Si-O-Si})$.

CHNS: N 2,58 %, C 21,07 %, H 2,899 %.

Synthese H30

0,005 g funktionalisierte Silica-Partikel **22** werden in NMP vorgelegt. Die Silica-Partikel werden für 15 min bei 25 °C in einem Ultraschallbad dispergiert und die Suspension mit einem Eisbad (Eis / NaCl) auf -10 °C gekühlt. Unter Rühren werden 1,421 g (7 mmol) IDC zugegeben. Nach 60 min werden 0,7494 g (6,93 mmol) MPD zugegeben und der Ansatz für 60 min gerührt. Die Aufarbeitung wird gemäß **ASB-H** durchgeführt.

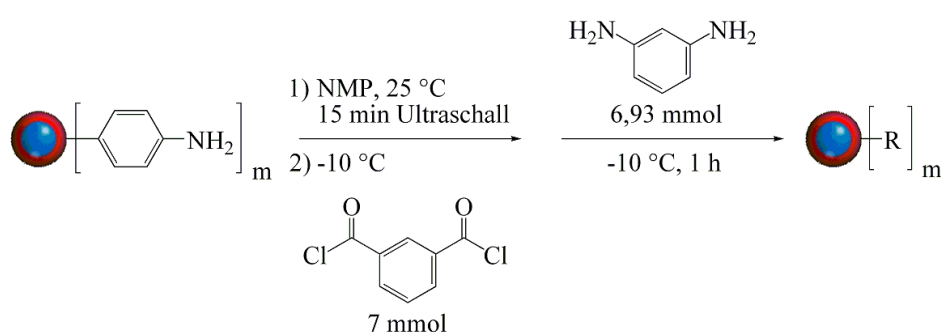


Abbildung G.44: Reaktionsschema von Ansatz H30.

Synthese H31

0,7191 g (6,65 mmol) MPD werden in NMP vorgelegt und mit einem Eisbad (Eis / NaCl) auf -10 °C gekühlt. Unter Rühren werden 1,421 g (7 mmol) IDC zugegeben und die Lösung für 4 h gerührt. Es werden 0,0753 g (0,35 mmol) APTMOS gelöst in 2 mL NMP zugegeben, die Temperatur langsam auf 25 °C erhöht und die Lösung für 20 h gerührt. Die Temperatur wird auf 40 °C erhöht und nach 90 min werden 0,04 mL (0,18 mmol) TEOS und 0,031 mL (1,72 mmol) bidest. Wasser hinzugegeben und die Reaktionsmischung für 24 h gerührt. Es werden einige Tropfen der Reaktionsmischung entnommen, mit 1 mL NMP verdünnt und ein Tropfen zur weiteren elektronenmikroskopischen Untersuchung auf ein TEM-Netz aufgebracht. Die Aufarbeitung wird gemäß **ASB-H** durchgeführt.

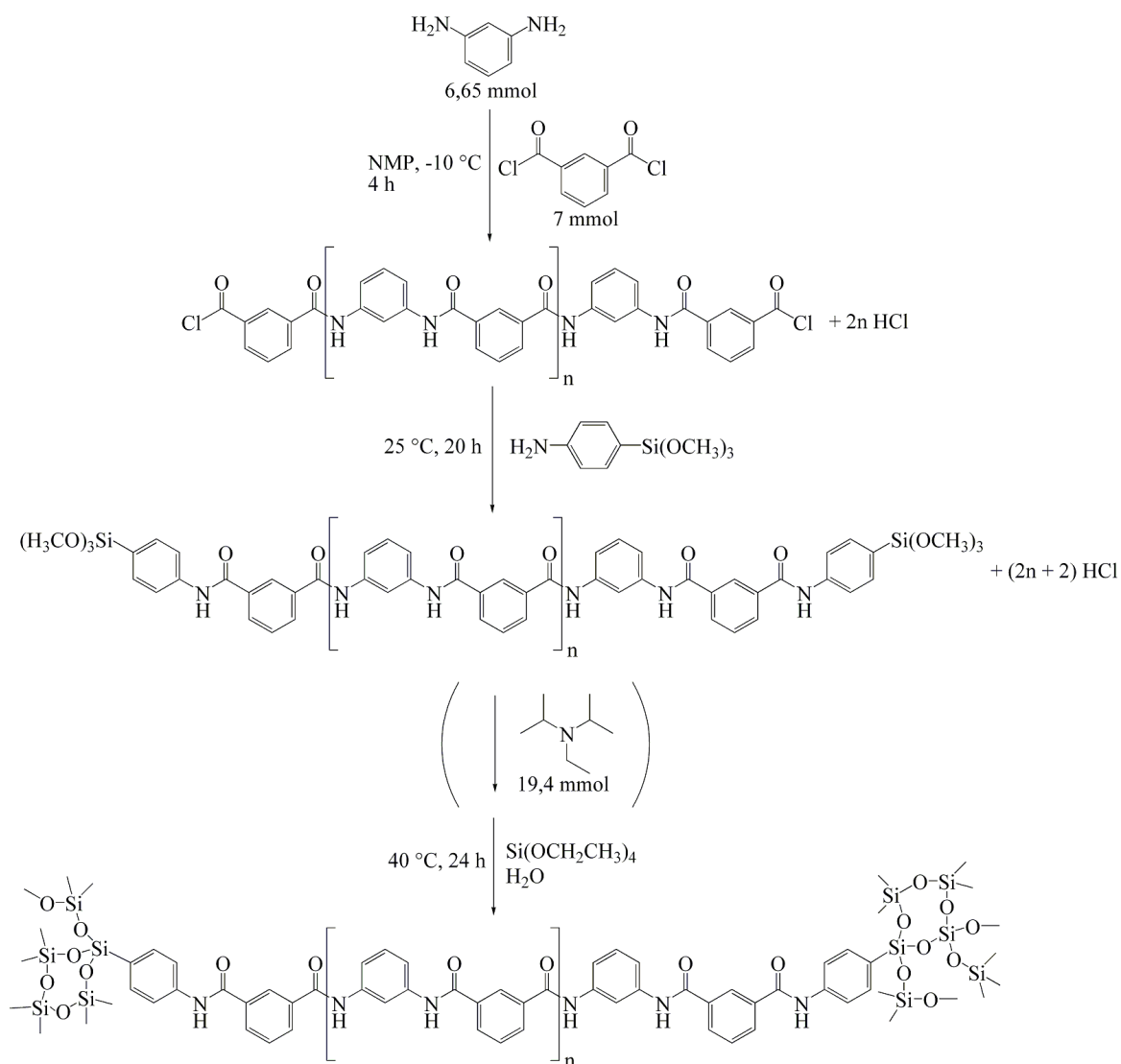


Abbildung G.45: Reaktionsschema für die Ansätze H31 - H35.

Synthese H32

0,7191 g (6,65 mmol) MPD werden in NMP vorgelegt und mit einem Eisbad (Eis / NaCl) auf -10°C gekühlt. Unter Rühren werden 1,421 g (7 mmol) IDC zugegeben und die Lösung für 4 h gerührt. Es werden 0,0753 g (0,35 mmol) APTMOS gelöst in 2 mL NMP zugegeben, die Temperatur langsam auf 25°C erhöht und die Lösung für 20 h gerührt. Die Temperatur wird auf 40°C erhöht und nach 90 min werden 0,55 mL (2,5 mmol) TEOS und 0,215 mL (11,9 mmol) bidest. Wasser hinzugegeben und die Reaktionsmischung für 24 h gerührt. Es werden einige Tropfen der Reaktionsmischung entnommen, mit 1 mL NMP verdünnt und ein Tropfen zur weiteren elektronenmikroskopischen Untersuchung auf ein TEM-Netz aufgebracht. Die Aufarbeitung wird gemäß **ASB-H** durchgeführt.

Synthese H33

0,7191 g (6,65 mmol) MPD werden in NMP vorgelegt und mit einem Eisbad (Eis / NaCl) auf -10 °C gekühlt. Unter Rühren werden 1,421 g (7 mmol) IDC zugegeben und die Lösung für 4 h gerührt. Es werden 0,0753 g (0,35 mmol) APTMOS gelöst in 2 mL NMP hinzugegeben, die Temperatur langsam auf 25 °C erhöht und die Lösung für 20 h gerührt. Die Temperatur wird auf 40 °C erhöht und nach 90 min werden 1,5 mL (6,72 mmol) TEOS und 0,51 mL (28,3 mmol) bidest. Wasser zugegeben und die Lösung für 24 h gerührt. Es werden einige Tropfen der Reaktionsmischung entnommen, mit 1 mL NMP verdünnt und ein Tropfen zur weiteren elektronenmikroskopischen Untersuchung auf ein TEM-Netz aufgebracht. Die Aufarbeitung wird gemäß **ASB-H** durchgeführt.

Synthese H34

0,7191 g (6,65 mmol) MPD werden in NMP vorgelegt und mit einem Eisbad (Eis / NaCl) auf -10 °C gekühlt. Unter Rühren werden 1,421 g (7 mmol) IDC zugegeben und die Lösung für 4 h gerührt. Es werden 0,0753 g (0,35 mmol) APTMOS gelöst in 2 mL NMP hinzugegeben, die Temperatur langsam auf 25 °C erhöht und die Lösung für 20 h gerührt. Zu der Lösung werden 3,3 mL (19,4 mmol) *N*-Ethyldiisopropylamin hinzugegeben, die Temperatur auf 40 °C erhöht und nach 90 min werden 0,55 mL (2,5 mmol) TEOS und 0,215 mL (11,9 mmol) bidest. Wasser zugegeben. Die Lösung wird für 24 h gerührt. Es werden einige Tropfen der Reaktionsmischung entnommen, mit 1 mL NMP verdünnt und ein Tropfen zur weiteren elektronenmikroskopischen Untersuchung auf ein TEM-Netz aufgebracht. Von der Reaktionsmischung wird die Hälfte gemäß **ASB-H** aufgearbeitet.

Die andere Hälfte der Reaktionsmischung wird ohne weitere Aufarbeitung abgefüllt und 6 Monate gelagert. Aus dem daraus entstandenen Gel wird mit einem Spatel ein Block herausgetrennt und im Vakuum bei 100 °C für 24 h getrocknet, wobei sich das farblose Gel braun verfärbt.

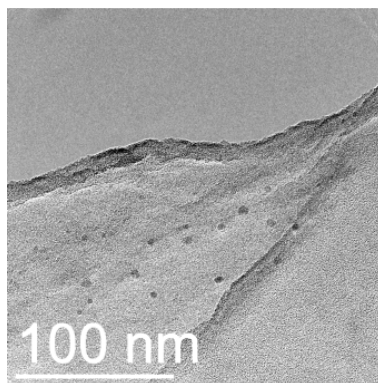


Abbildung G.46: TEM-Abbildung von Ansatz H34 nach der Aufarbeitung.

Synthese H35

0,7191 g (6,65 mmol) MPD werden in NMP vorgelegt und mit einem Eisbad (Eis / NaCl) auf $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Unter Rühren werden 1,421 g (7 mmol) IDC zugegeben und die Lösung für 4 h gerührt. Es werden 0,0753 g (0,35 mmol) APTMOS gelöst in 2 mL NMP hinzugegeben, die Temperatur langsam auf $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhöht und die Lösung für 20 h gerührt. Zu der Lösung werden 3,3 mL (19,4 mmol) *N*-Ethyl-diisopropylamin hinzugegeben, die Temperatur auf $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhöht und nach 90 min werden 1,5 mL (6,72 mmol) TEOS und 1,5 mL (83 mmol) bidest. Wasser hinzugegeben. Die Lösung wird für 24 h gerührt. Es werden einige Tropfen der Reaktionsmischung entnommen, mit 1 mL NMP verdünnt und ein Tropfen zur weiteren elektronenmikroskopischen Untersuchung auf ein TEM-Netz aufgebracht. Von der Reaktionsmischung wird die Hälfte gemäß **ASB-H** aufgearbeitet.

Die andere Hälfte der Reaktionsmischung wird ohne weitere Aufarbeitung abgefüllt und 6 Monate gelagert. Aus dem entstandenen Gel wird mit einem Spatel ein Block herausgetrennt und im Vakuum bei $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ für 24 h getrocknet, wobei sich das farblose Gel braun verfärbt.

Synthese H36

0,7191 g (6,65 mmol) MPD werden in NMP vorgelegt und mit einem Eisbad (Eis / NaCl) auf $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Unter Rühren werden 1,421 g (7 mmol) IDC zugegeben und die Lösung für 4 h gerührt. Es werden 0,0753 g (0,35 mmol) APTMOS gelöst in 2 mL NMP hinzugegeben, die Temperatur wird langsam auf $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhöht und die Lösung für 20 h gerührt. Die Temperatur wird auf $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhöht, nach 90 min werden 0,005 g Silica-Partikel **35** hinzugegeben und die Suspension wird für 24 h gerührt. Es werden einige Tropfen der Reaktionsmischung entnommen, mit 1 mL NMP verdünnt und ein Tropfen zur weiteren

elektronenmikroskopischen Untersuchung auf ein TEM-Netz aufgebracht. Die Aufarbeitung wird gemäß **ASB-H** durchgeführt.

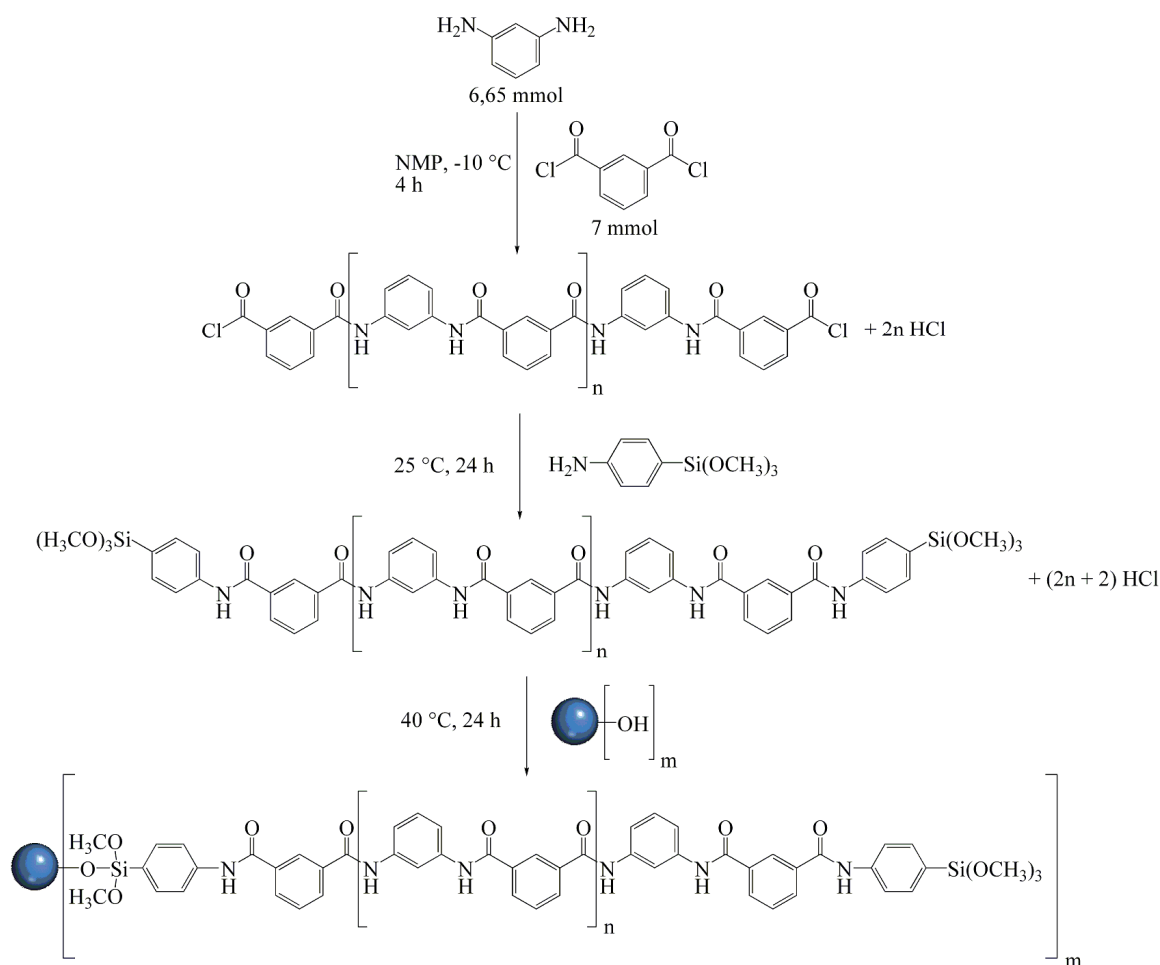


Abbildung G.47: Reaktionsschema von Ansatz H36.

Synthese **H37**

0,6056 g (5,6 mmol) MPD werden in NMP vorgelegt und mit einem Eisbad (Eis / NaCl) auf $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Unter Rühren werden 1,421 g (7 mmol) IDC zugegeben und die Lösung für 4 h gerührt. Es werden 0,655 mL (2,8 mmol) APTES hinzugegeben, die Temperatur wird langsam auf $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhöht und die Lösung für 20 h gerührt. Die Temperatur wird auf $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhöht, nach 90 min werden 0,005 g Silica-Partikel **35** hinzugegeben und die Suspension wird für 24 h gerührt. Es werden einige Tropfen der Reaktionsmischung entnommen, mit 1 mL NMP verdünnt und ein Tropfen zur weiteren elektronenmikroskopischen Untersuchung auf ein TEM-Netz aufgebracht. Die Aufarbeitung wird gemäß **ASB-H** durchgeführt.

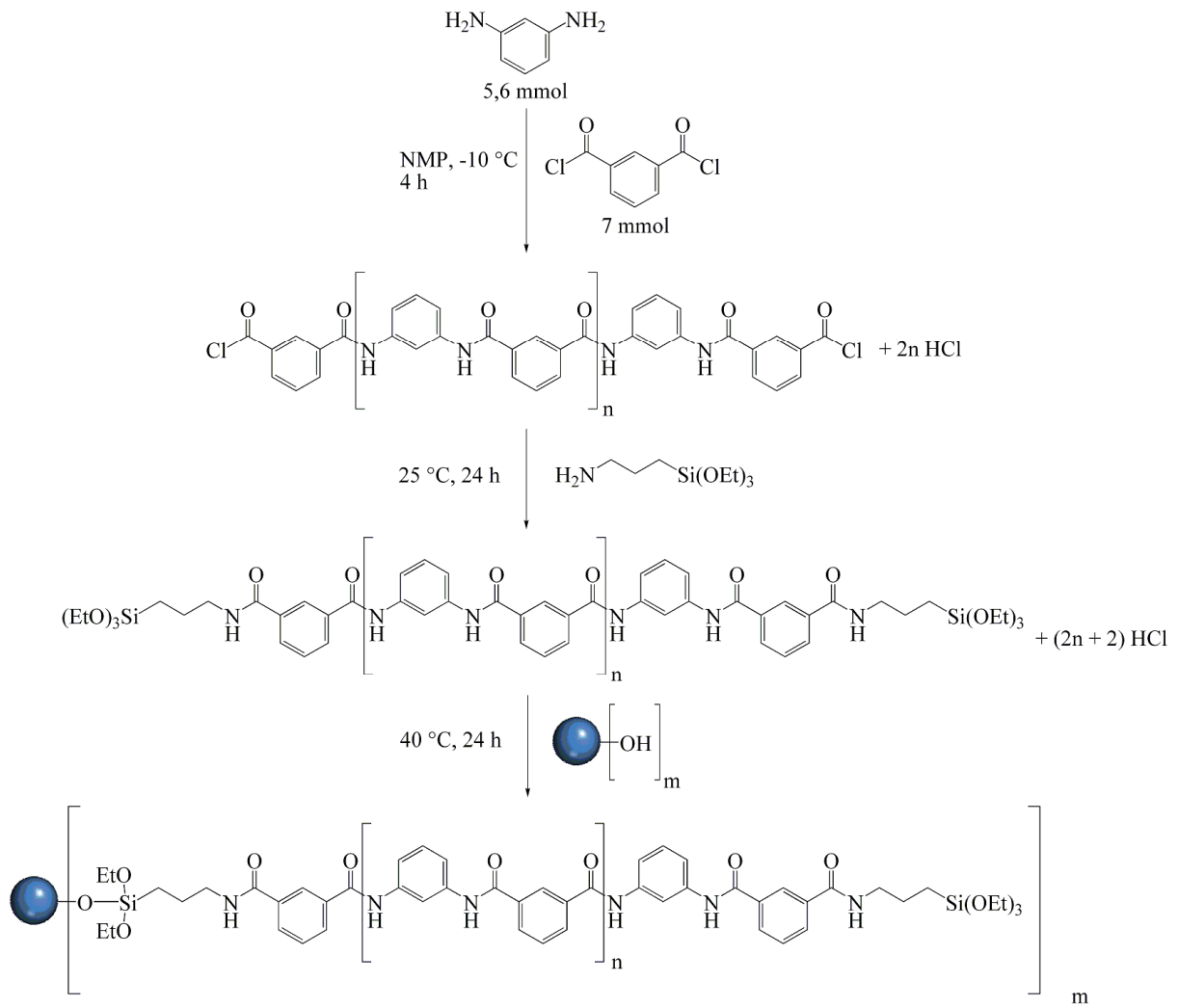


Abbildung G.48: Reaktionsschema von Ansatz H37.

Polymersynthese für H38 - H40

In einem 250 mL Schlenkcolben mit Rührer werden 5,4071 g (50 mmol) MPD und 17,78 g getrocknetes CaCl₂ in 150 mL DMAc gelöst und die Lösung mit einem Eisbad auf 0 °C gekühlt. Unter Rühren werden 10,1511 g (50 mmol) IDC hinzugegeben und 1 h bei 0 °C gerührt. Das Kältebad wird entfernt und die Lösung für 23 h bei 25 °C gerührt. Es werden weitere 0,1015 g (0,5 mmol) IDC hinzugegeben und die Lösung für 24 h gerührt. Der Ansatz wird unter Argon gelagert.

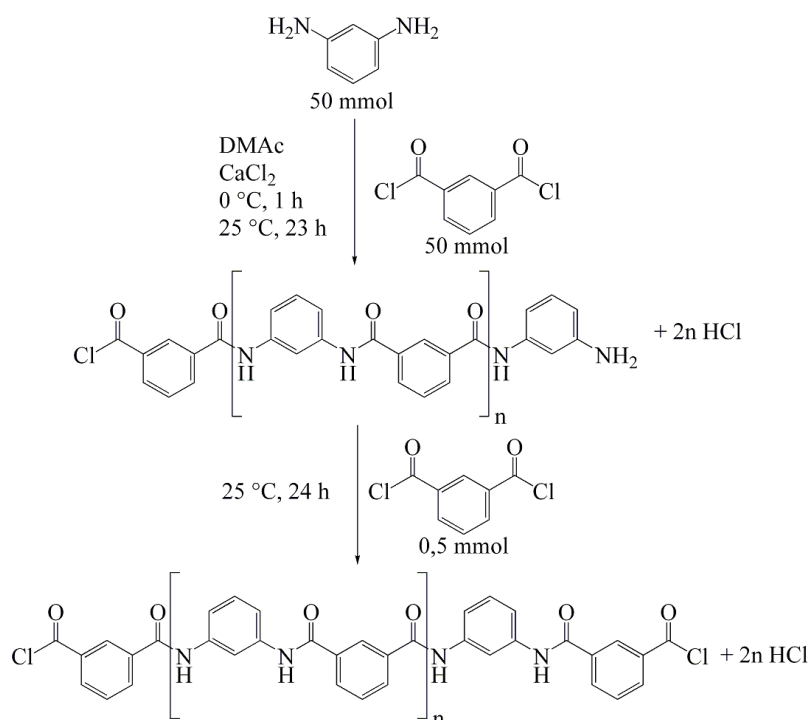


Abbildung G.49: Synthese Poly(*m*-phenylenisophthalamid) für die Ansätze H38 - H40.

Synthese H38

In einem 100 mL Schlenkcolben werden 0,010 g funktionalisierte Silica-Partikel **18** und 0,8 g getrocknetes CaCl₂ in 20 mL NMP vorgelegt. Es werden 1,5 mL der Polymerisationslösung mit säurechloridterminiertem Poly(*m*-phenylenisophthalamid) hinzugegeben und die Silica-Partikel in der Reaktionslösung für 1 h bei 30 °C in einem Ultraschallbad dispergiert. Der Ansatz wird für 24 h bei 30 °C gerührt. Von der Suspension werden einige Tropfen entnommen, mit 1 mL NMP verdünnt und zur weiteren elektronenmikroskopischen Untersuchung auf ein TEM-Netz aufgebracht. Die Reaktionsmischung wird mit einer Glasfritte (Por. 5) abfiltriert und mit 50 mL NMP gewaschen. Das abfiltrierte Produkt in der Glasfritte wird mit ein wenig NMP 15 min in einem Ultraschallbad redispergiert, abfiltriert

und mit 50 mL NMP und Aceton gewaschen. Der Rückstand wird bei 75 °C für 24 h an Luft getrocknet.

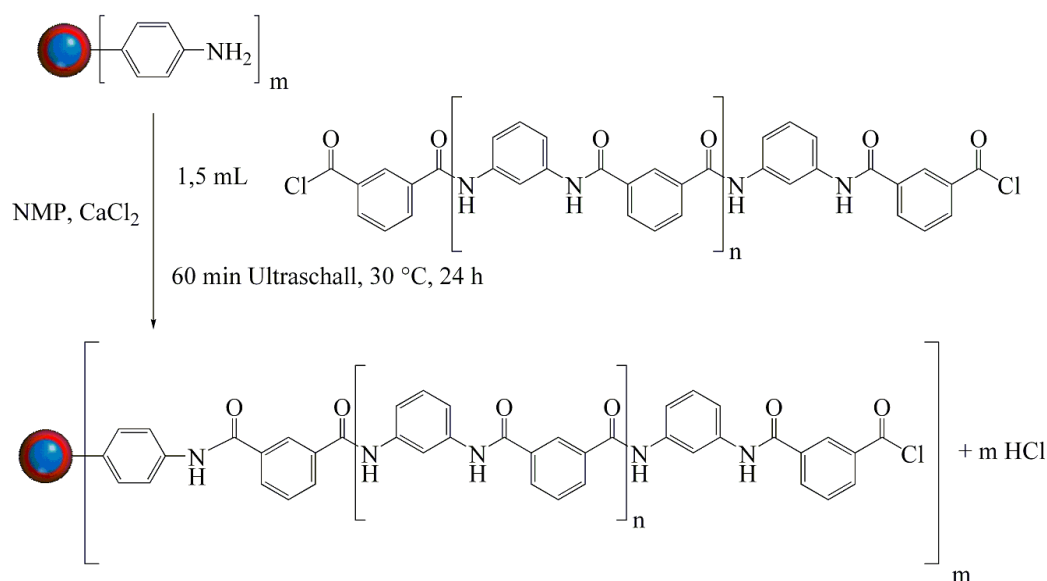


Abbildung G.50: Reaktionsschema von Ansatz H38.

Synthese H39

In einem 100 mL Schlenkkolben werden 0,010 g funktionalisierte Silica-Partikel **18** und 0,8 g getrocknetes CaCl_2 in 20 mL NMP vorgelegt. Zu dieser Lösung werden 1,5 mL der Polymerisationslösung mit säurechloridterminiertem Poly(*m*-phenyleneisophthalamid) zugegeben und die Silica-Partikel in der Reaktionslösung für 1 h bei 30 °C in einem Ultraschallbad dispergiert. Der Ansatz wird für 3 h bei 30 °C gerührt und es wird 1 g (3,75 mmol) DCC zugegeben. Die Suspension wird für weitere 21 h bei 30 °C gerührt. Von der Reaktionsmischung werden einige Tropfen entnommen, mit 1 mL NMP verdünnt und zur weiteren elektronenmikroskopischen Untersuchung auf ein TEM-Netz aufgebracht. Die Reaktionsmischung wird mit einer Glasfritte (Por. 5) abfiltriert und mit 50 mL NMP gewaschen. Das abfiltrierte Produkt in der Glasfritte wird mit ein wenig NMP 15 min in einem Ultraschallbad redispergiert, abfiltriert und mit 50 mL NMP und Aceton gewaschen. Der Rückstand wird bei 75 °C für 24 h an Luft getrocknet.

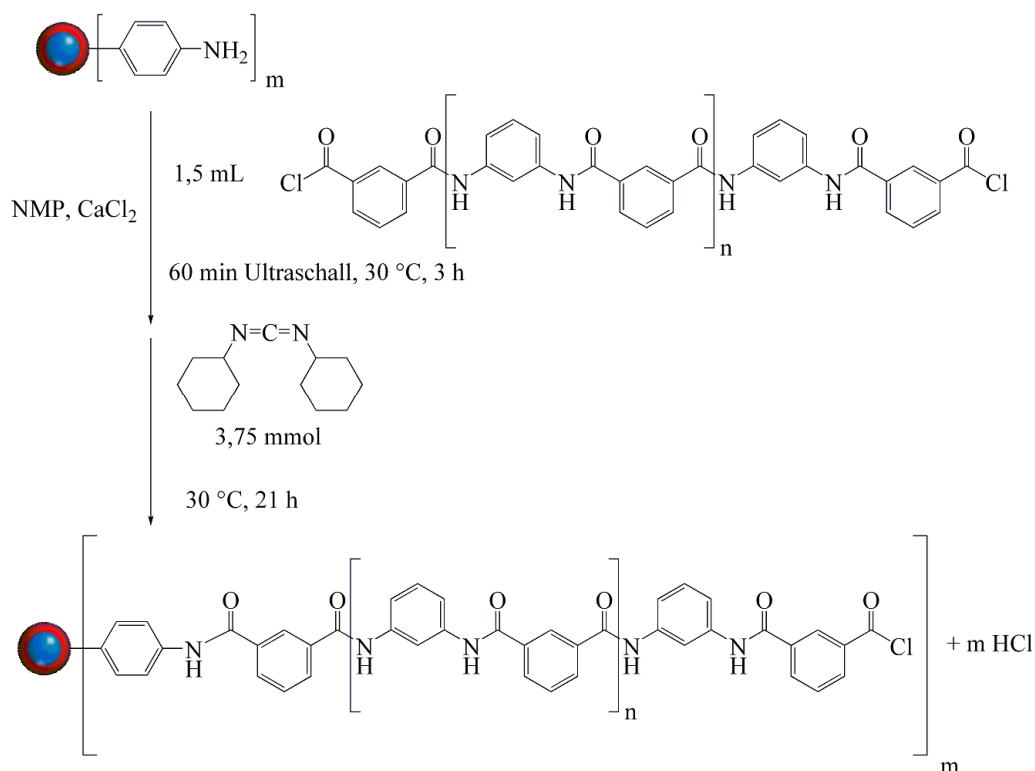


Abbildung G.51: Reaktionsschema von Ansatz H39.

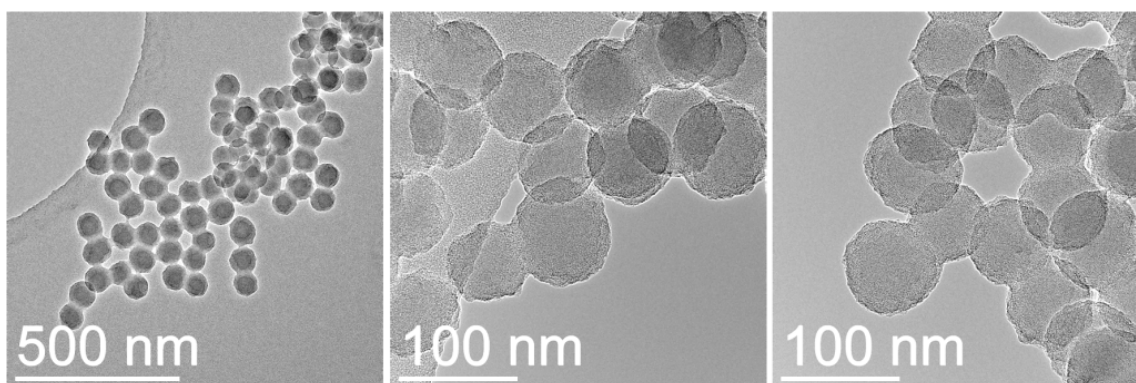


Abbildung G.52: TEM-Abbildungen von Ansatz H39 nach der Aufarbeitung.

Synthese **H40**

In einem 100 mL Schlenkkolben werden 0,010 g funktionalisierte Silica-Partikel **18** und 0,8 g getrocknetes CaCl₂ in 20 mL NMP vorgelegt. Zu dieser Lösung werden 1,5 mL der Polymerisationslösung mit säurechloridterminiertem Poly(*m*-phenyleneisophthalamid) zugegeben und die Silica-Partikel in der Reaktionslösung für 1 h bei 30 °C in einem Ultraschallbad dispergiert. Der Ansatz wird für 3 h bei 30 °C gerührt und es werden 1 g (3,88 mmol) DCC und 1 g (1,88 mmol) DMAP hinzugegeben. Die Suspension wird für weitere 21 h bei 30 °C gerührt. Von der Reaktionsmischung werden einige Tropfen

entnommen, mit 1 mL NMP verdünnt und zur weiteren elektronenmikroskopischen Untersuchung auf ein TEM-Netz aufgebracht. Die Reaktionsmischung wird mit einer Glasfritte (Por. 5) abfiltriert und mit 50 mL NMP gewaschen. Das abfiltrierte Produkt in der Glasfritte wird mit ein wenig NMP 15 min in einem Ultraschallbad redispergiert, abfiltriert und mit 50 mL NMP und Aceton gewaschen. Der Rückstand wird bei 75 °C für 24 h an Luft getrocknet.

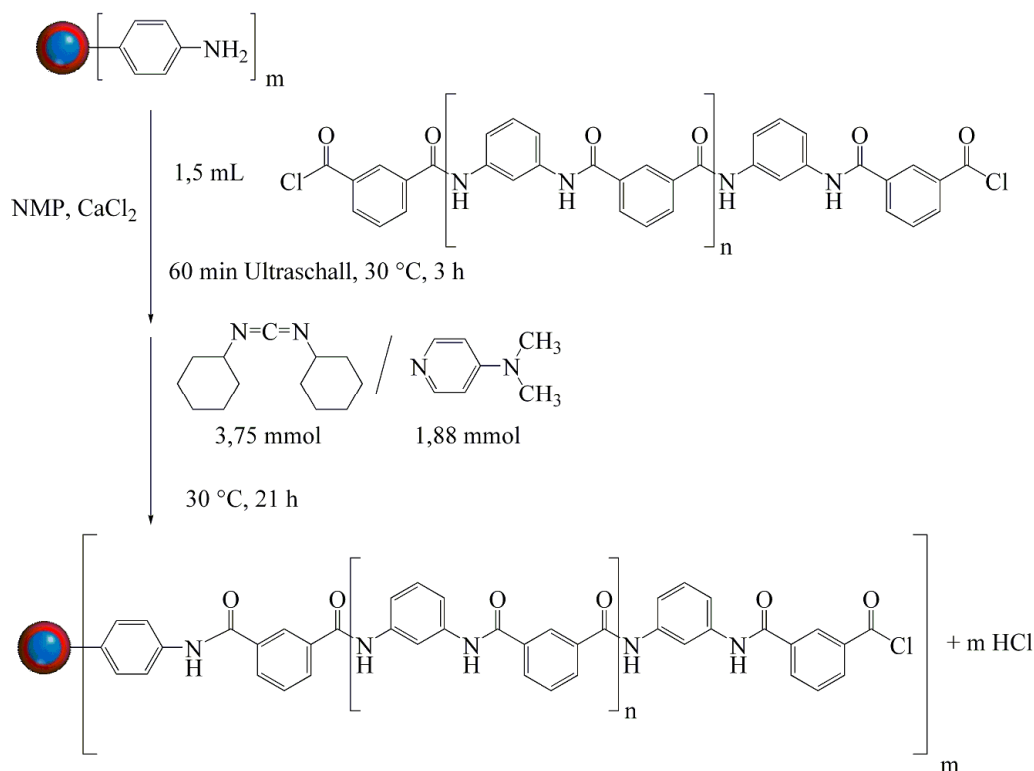


Abbildung G.53: Reaktionsschema von Ansatz H40.

Synthese **H41**

In einem 100 mL Schlenkcolben werden 0,7381 g (6,825 mmol) MPD in 15 mL NMP vorgelegt. Die Lösung wird mit einem Eisbad (Eis / NaCl) auf -10 °C gekühlt und unter Rühren werden 1,421 g (7 mmol) IDC mit 5 mL NMP zugegeben und die Lösung für 4 h gerührt. In einem zweiten Kolben werden 0,005 g funktionalisierte Silica-Partikel **22** in 5 mL NMP 15 min in einem Ultraschallbad dispergiert und die Suspension auf -10 °C gekühlt. Die Suspension wird zu der Polymer-Lösung gegeben und mit einem Kryostaten auf 0 °C gekühlt. Nach 24 h wird die Reaktionsmischung mit einer Glasfritte (Por. 5) abfiltriert und mit 150 mL NMP gewaschen. Das abfiltrierte Produkt in der Glasfritte wird mit ein wenig NMP 15 min in einem Ultraschallbad redispergiert, abfiltriert, mit 50 mL NMP gewaschen und bei 75 °C für 24 h an Luft getrocknet.

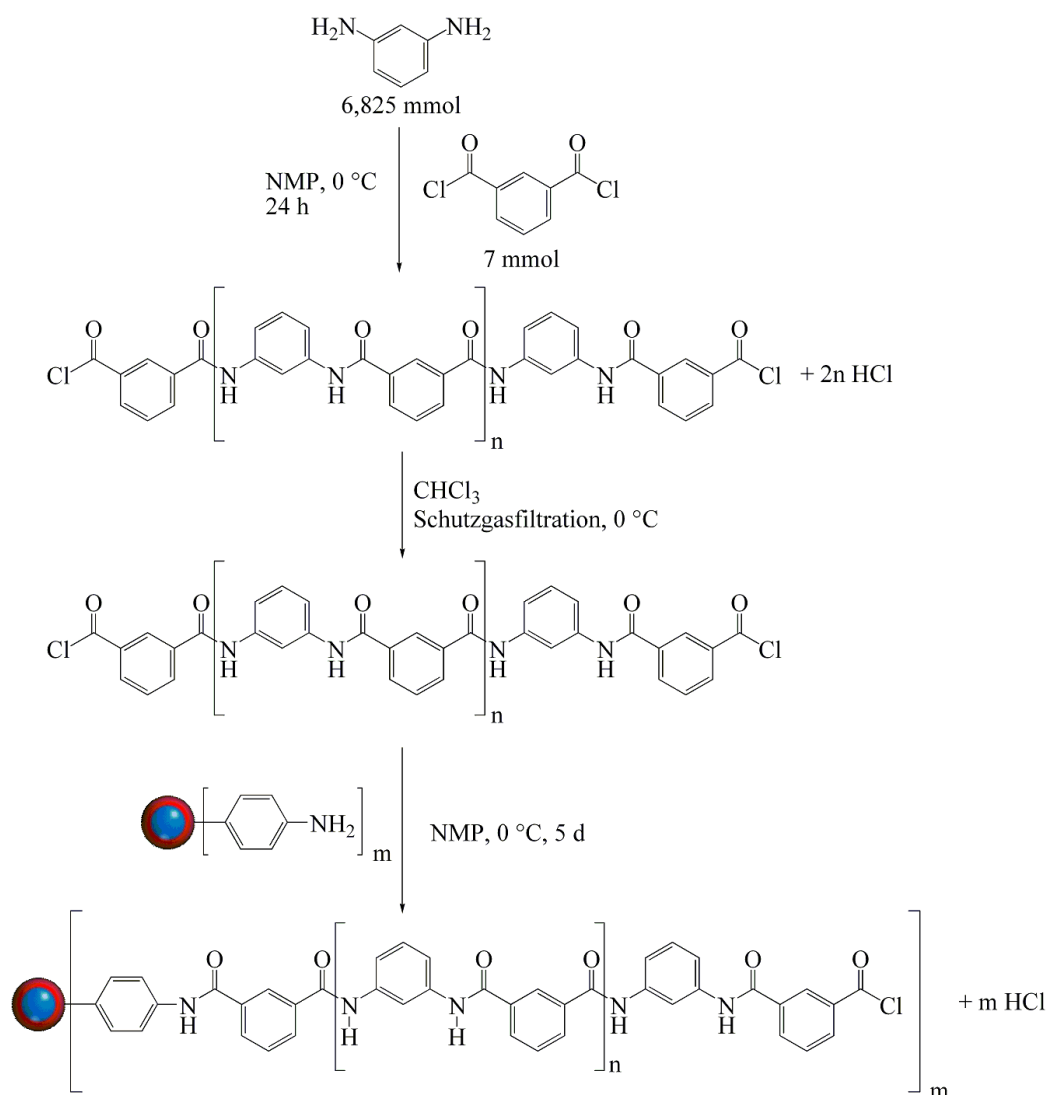


Abbildung G.55: Reaktionsschema von Ansatz H42.

Synthese H43

In einem 100 mL Schlenkcolben werden 0,7494 g (6,93 mmol) MPD in 15 mL NMP vorgelegt. Die Lösung wird auf 0 °C gekühlt und unter Rühren werden 1,421 g (7 mmol) IDC mit 5 mL NMP zugegeben. Nach 24 h werden 90 mL auf 0 °C gekühltes Chloroform zugegeben und das ausgefällte Polymer mit einer gekühlten Schutzgasfritte (0 °C) abfiltriert.

In einem zweiten 100 mL Schlenkcolben werden 0,005 g funktionalisierte Silica-Partikel **34** in 20 mL NMP 15 min in einem Ultraschallbad dispergiert und die Suspension auf 0 °C gekühlt. Das Polymer aus der Schutzgasfritte wird zu der Suspension zugegeben und der Ansatz 5 d bei 0 °C gerührt, wobei sich das Polymer wieder auflöst. Im Laufe der Reaktionsdauer bildet sich im Reaktionsansatz ein weißer Niederschlag. Die Reaktionsmischung wird mit einer Glasfritte (Por. 5) abfiltriert und mit 150 mL NMP

gewaschen. Das abfiltrierte Produkt in der Glasfritte wird zweimal mit ein wenig NMP 15 min in einem Ultraschallbad redispergiert und abfiltriert, wird je mit 50 mL NMP gewaschen und anschließend bei 75 °C für 24 h an Luft getrocknet.

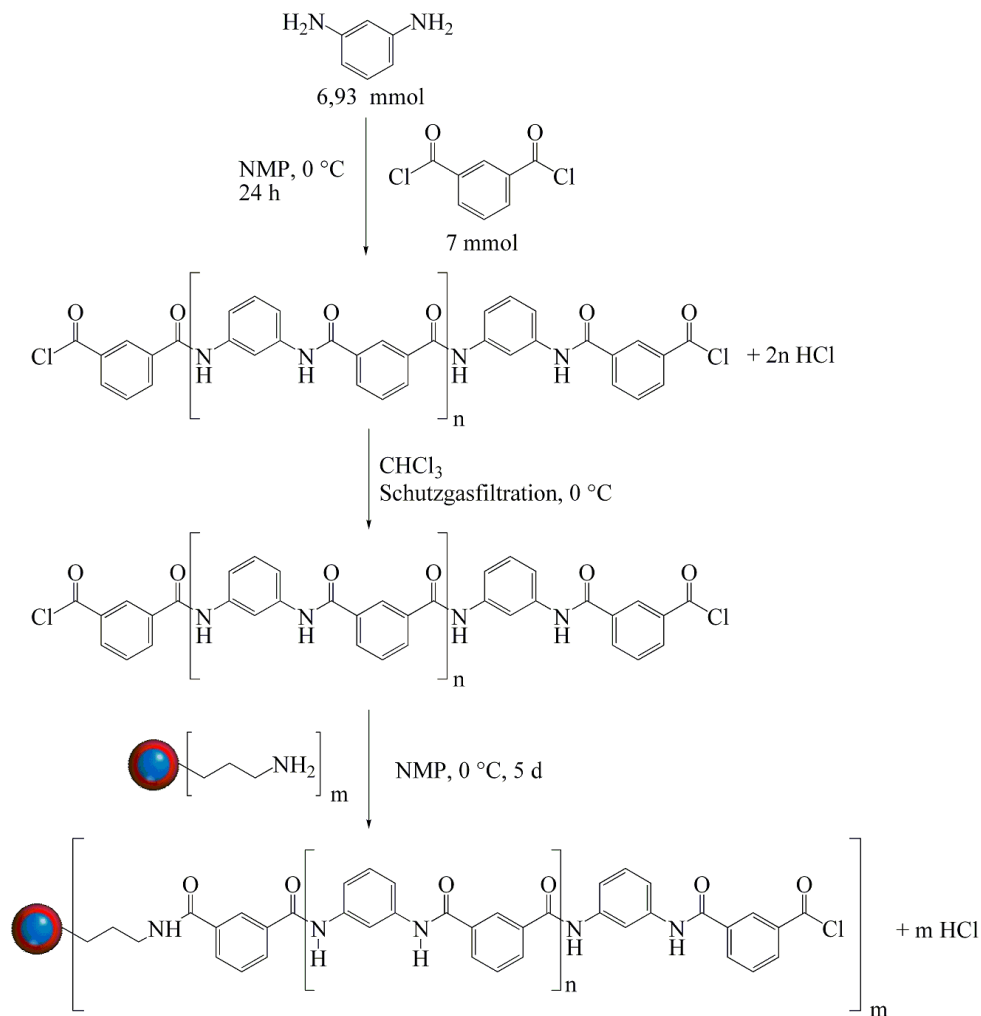


Abbildung G.56: Reaktionsschema von Ansatz H43.

Synthese aminoendfunktionalisiertes Poly(*m*-phenylenisophthalamid)

In einen 100 mL Schlenkkolben werden 0,7590 g (7 mmol) MPD in 15 mL NMP vorgelegt. Die Lösung wird mit einem Kryostaten auf 0 °C gekühlt und unter Rühren werden 1,4197 g (6,993 mmol) IDC mit 5 mL NMP zugegeben. Nach 24 h wird die Polymerisationslösung in 300 mL bidest. Wasser getropft, das ausgefällte Polymer wird mit einer Glasfritte (Por. 4) abfiltriert und mit bidest. Wasser, Ethanol und Diethylether gewaschen. Das Polymer wird 3 h im Trockenschrank bei 75 °C sowie 3 h bei 180 °C und weitere 24 h bei 25 °C im Vakuum getrocknet.

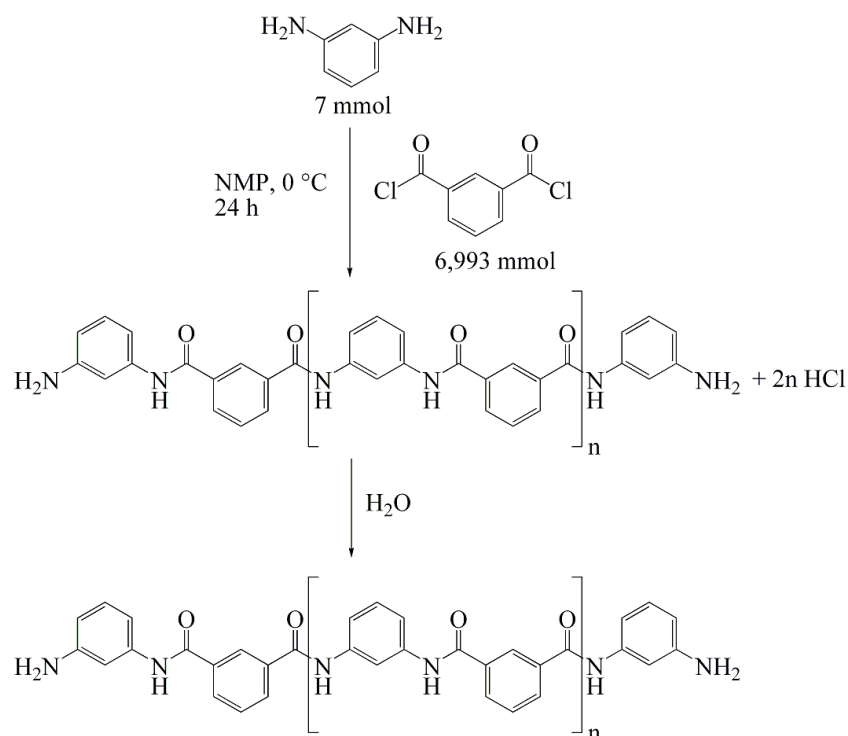


Abbildung G.57: Reaktionsschema für die Synthese von aminoendfunktionalisiertem Poly(*m*-phenylenisophthalamid).

Synthese H44

1) In einem 100 mL Schlenkkolben werden 0,005 g funktionalisierte Silica-Partikel **35-Cl** mit getrocknetem aminoendfunktionalisiertem Poly(*m*-phenylenisophthalamid) vorgelegt. Der Schlenkkolben wird in ein auf -5 °C gekühltes Ultraschallbad überführt, es werden langsam 20 mL NMP hinzugegeben und die Partikel werden 5 min mit Ultraschall dispergiert. Die Reaktionsmischung wird bei 0 °C gerührt, wobei sich das Polymer nicht ganz vollständig löst. Nach 3 d wird die Temperatur auf 50 °C erhöht, wodurch das Polymer vollständig gelöst vorliegt. Nach 3 d wird die Suspension mit einer Glasfritte (Por. 5) abfiltriert und mit 150 mL NMP gewaschen. Das abfiltrierte Produkt in der Glasfritte wird zweimal mit ein wenig NMP

15 min in einem Ultraschallbad redispersiert, abfiltriert und der Rückstand mit 100 mL NMP und EtOH gewaschen. Das Produkt wird mit ein wenig EtOH redispersiert, ein Tropfen der Suspension auf ein TEM-Netz aufgebracht und das Produkt abfiltriert.

2) Das Produkt wird mit 300 mL NMP, 100 mL konz. H_2SO_4 , 200 mL bidest. Wasser und EtOH gewaschen, sowie mit ein wenig EtOH redispersiert. Ein Tropfen der Suspension wird auf ein TEM-Netz aufgebracht und das Produkt wird abfiltriert.

3) Das Produkt wird mit 30 mL konz. H_2SO_4 versetzt, redispersiert und für 24 h stehen gelassen. Das Produkt wird abfiltriert, mit 250 mL konz. H_2SO_4 und 200 mL bidest. Wasser gewaschen und mit ein wenig EtOH redispersiert. Ein Tropfen der Suspension wird auf ein TEM-Netz aufgebracht, die Suspension wird abfiltriert und das Produkt an Luft bei $75\text{ }^\circ\text{C}$ getrocknet.

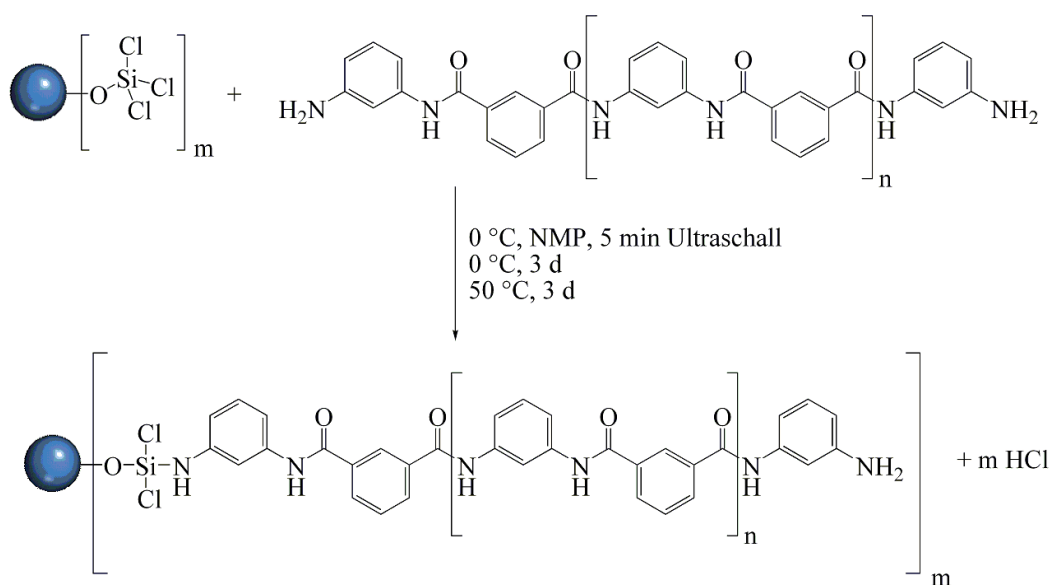


Abbildung G.58: Reaktionsschema von Ansatz H44.

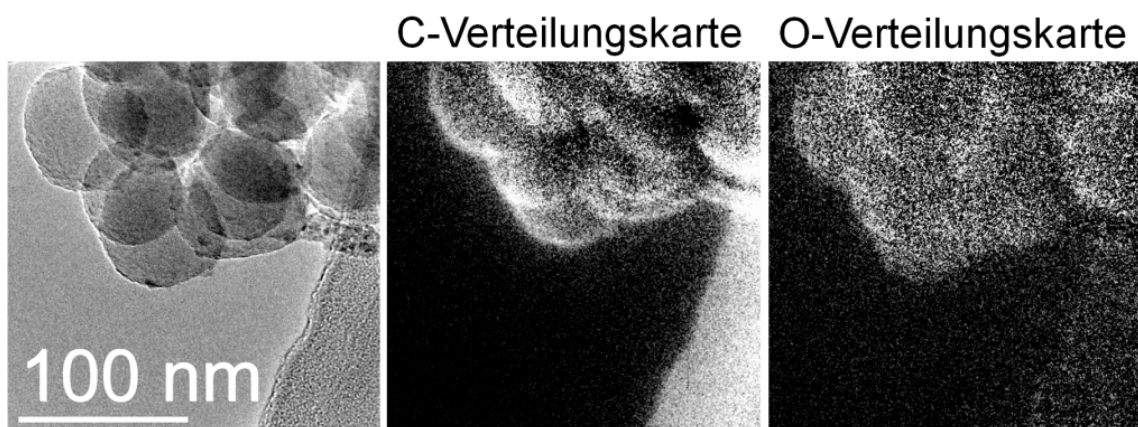


Abbildung G.59: TEM-Abbildung der untersuchten Probenstelle von Ansatz H44 nach zweimaliger Aufarbeitung mit konz. H_2SO_4 und zugehörige EFTEM-Verteilungskarten mit Intensitätsprofilen.

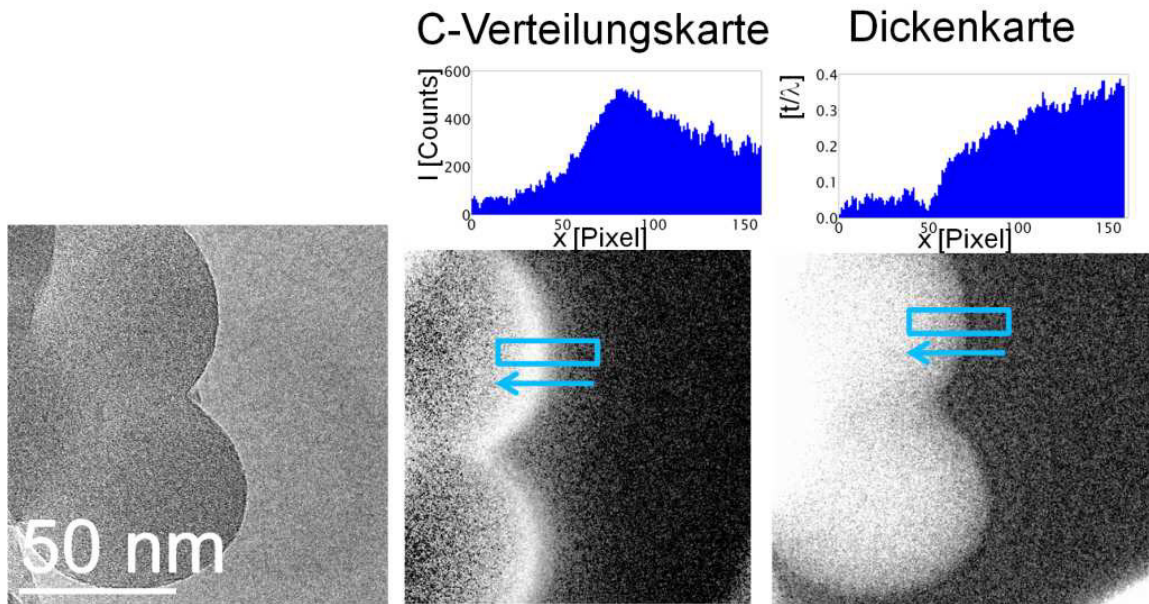


Abbildung G.60: TEM-Abbildung der untersuchten Probenstelle von Ansatz H44 nach zweimaliger Aufarbeitung mit konz. H_2SO_4 und zugehörige EFTEM-Verteilungskarten mit Intensitätsprofilen.

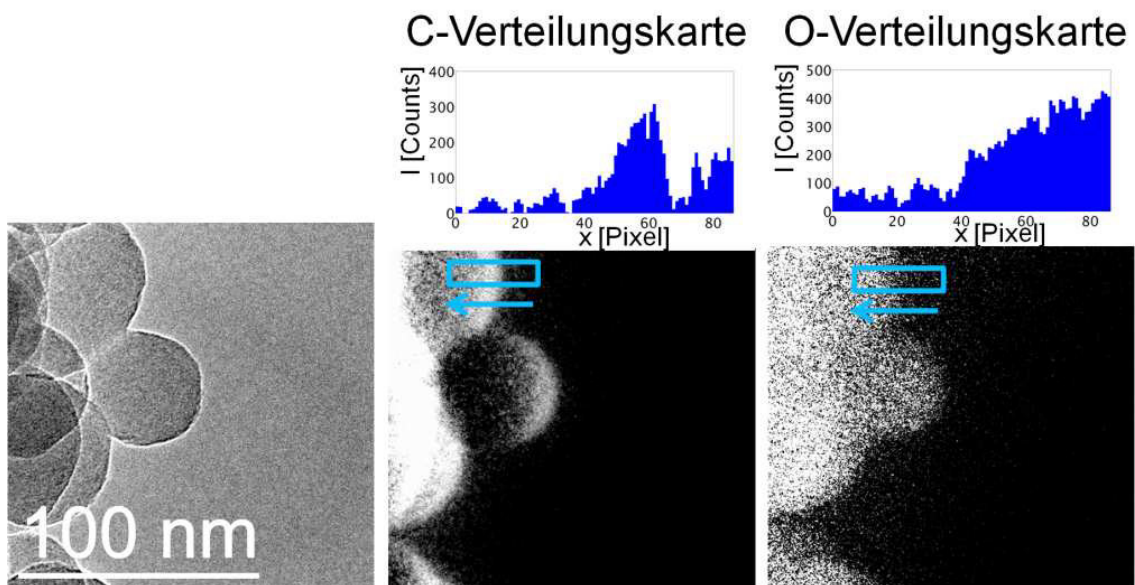


Abbildung G.61: TEM-Abbildung der untersuchten Probenstelle von Ansatz H44 nach zweimaliger Aufarbeitung mit konz. H_2SO_4 und zugehörige EFTEM-Verteilungskarten mit Intensitätsprofilen.

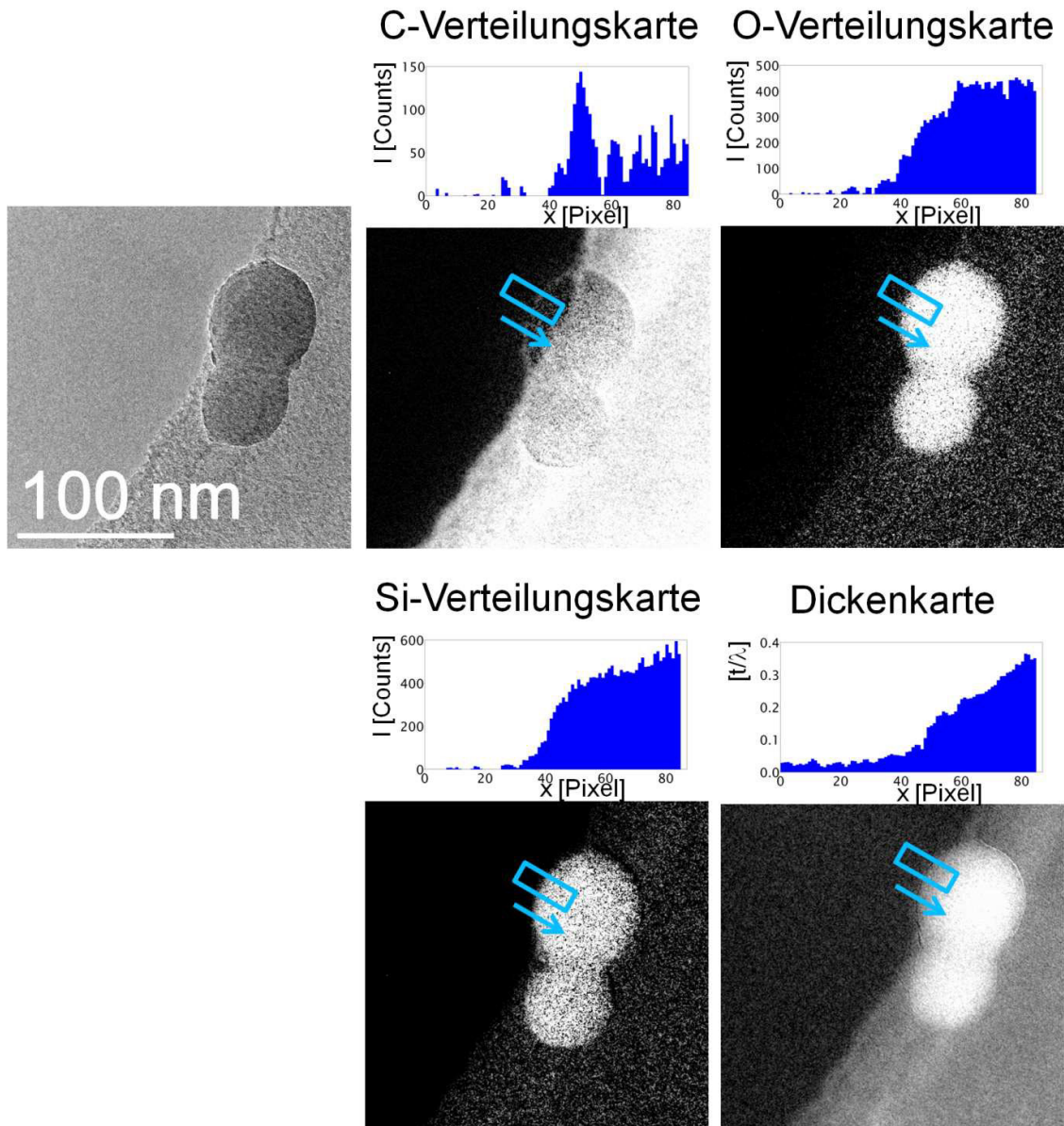


Abbildung G.62: TEM-Abbildung der untersuchten Probenstelle von Ansatz H44 nach zweimaliger Aufarbeitung mit konz. H_2SO_4 und zugehörige EFTEM-Verteilungskarten mit Intensitätsprofilen.

Synthese H45

In einem 100 mL Schlenkkolben werden 0,005 g funktionalisierte Silica-Partikel **35-CI** mit getrocknetem aminoendfunktionalisiertem Poly(*m*-phenylenisophthalamid) vorgelegt. Der Schlenkkolben wird in ein auf $-5\text{ }^\circ\text{C}$ gekühltes Ultraschallbad überführt, es werden langsam 20 mL NMP hinzuge tropft und die Partikel werden 5 min mit Ultraschall dispergiert. Die Reaktionsmischung wird bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt, wobei sich das Polymer nicht ganz vollständig löst. Nach 24 h wird die Temperatur auf $50\text{ }^\circ\text{C}$ erhöht, wodurch das Polymer vollständig gelöst vorliegt. Nach 5 d wird die Suspension mit einer Glasfritte (Por. 5) abfiltriert und mit 150 mL NMP gewaschen. Das abfiltrierte Produkt in der Glasfritte wird zweimal mit ein wenig NMP

15 min in einem Ultraschallbad redispersiert, abfiltriert und mit 200 mL 60 °C warmer konz. H₂SO₄, 200 mL bidest. Wasser und EtOH abs. gewaschen. Das Produkt wird bei 75 °C an Luft getrocknet.

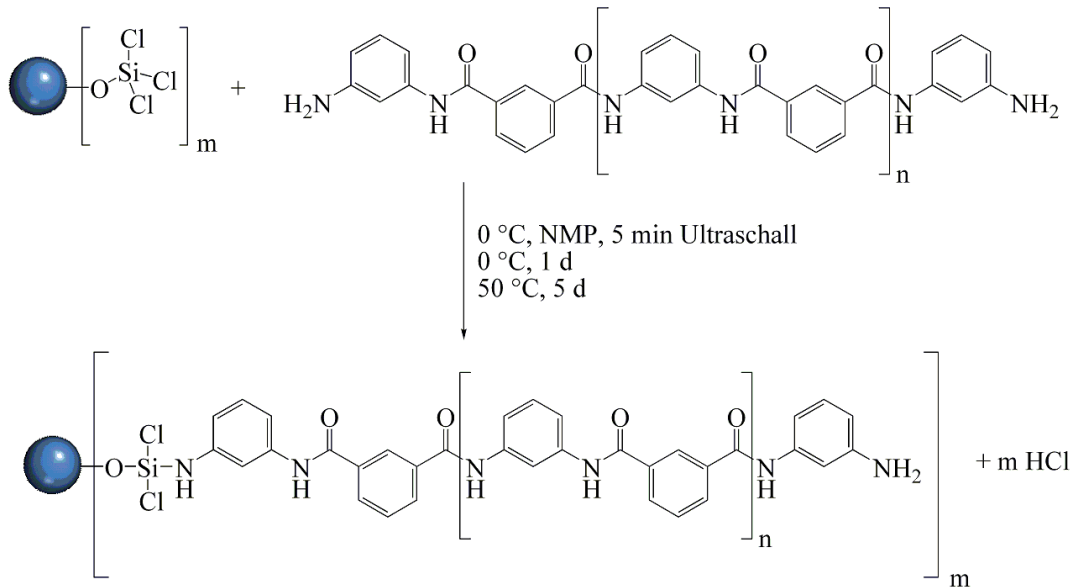


Abbildung G.63: Reaktionsschema von Ansatz H45.

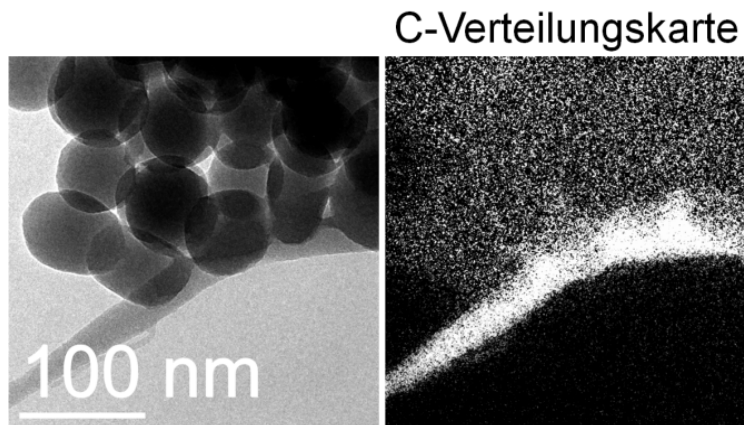


Abbildung G.64: TEM-Abbildung der untersuchten Probenstelle von Ansatz H45 nach der Aufarbeitung und zugehörige EFTEM-C-Verteilungskarte.

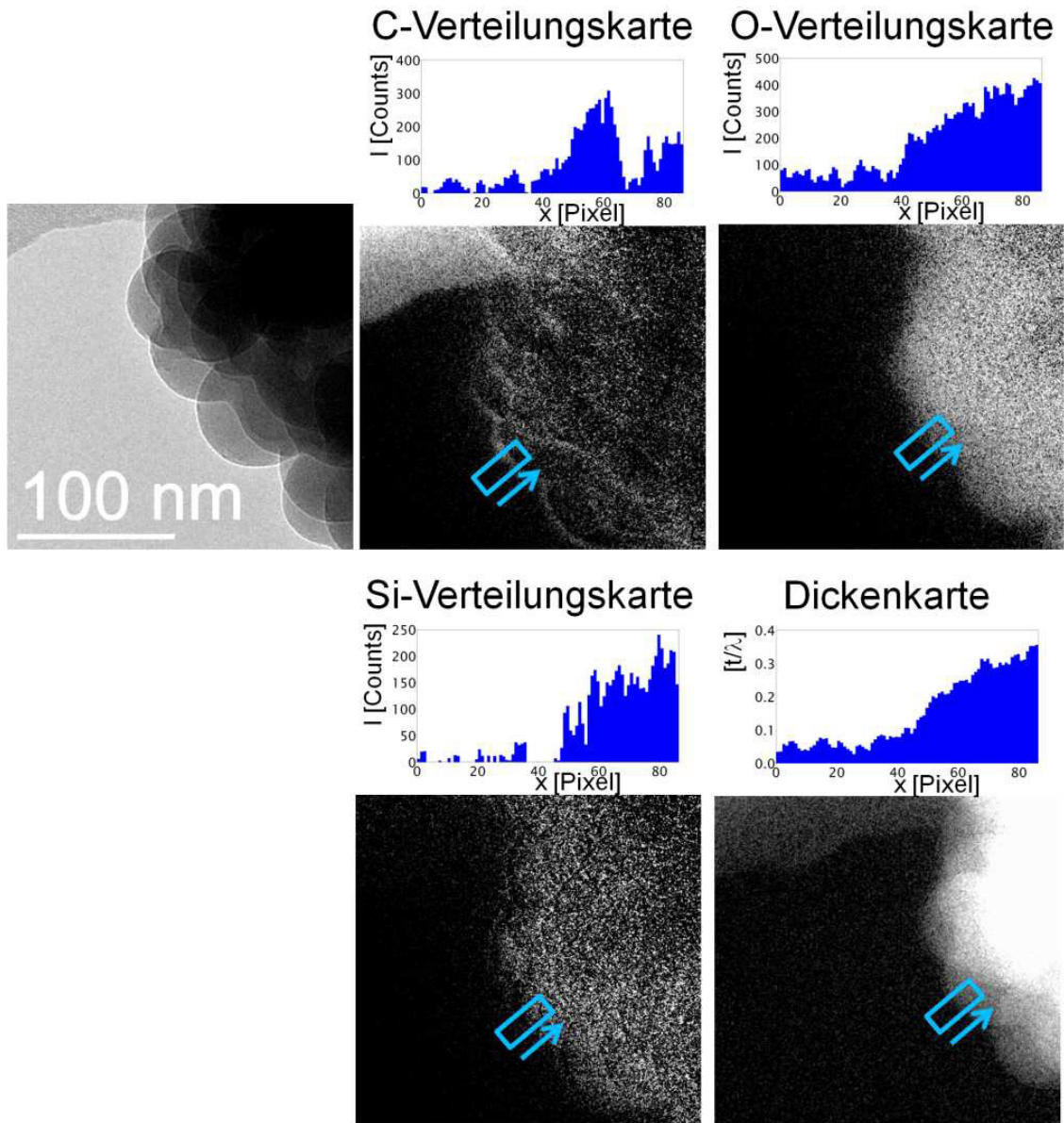


Abbildung G.65: TEM-Abbildung der untersuchten Probenstelle von Ansatz H45 nach der Aufarbeitung und zugehörige EFTEM-Verteilungskarten mit Intensitätsprofilen.

Synthese H46

In einem 100 mL Schlenkcolben werden 0,005 g funktionalisierte Silica-Partikel **35-CI** mit getrocknetem aminoendfunktionalisiertem Poly(*m*-phenylenisophthalamid) vorgelegt. Der Schlenkcolben wird in ein auf $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühltes Ultraschallbad überführt, es werden langsam 20 mL NMP hinzuge tropft und die Partikel werden 5 min mit Ultraschall dispergiert. Die Reaktionsmischung wird bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt, wobei sich das Polymer nicht ganz vollständig löst. Nach 24 h wird die Temperatur auf $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhöht, wodurch das Polymer vollständig gelöst vorliegt. Nach 5 d wird die Reaktionsmischung durch Eintropfen in 300 mL bidest. Wasser ausgefällt, mit einer Glasfritte (Por. 4) abfiltriert und mit bidest. Wasser und EtOH abs.

gewaschen. Das abfiltrierte Produkt in der Glasfritte wird 3 h bei 100 °C und weitere 24 h bei 25 °C im Vakuum getrocknet. Das Material wird unter Rühren 2 h in 50 mL 60 °C warmer konz. H₂SO₄ gelöst, mit einer Glasfritte (Por. 5) abfiltriert und mit 400 mL 60 °C warmer konz. H₂SO₄, 200 mL bidest. Wasser, 200 mL NMP, bidest. Wasser und EtOH gewaschen. Das Produkt wird bei 75 °C an Luft getrocknet.

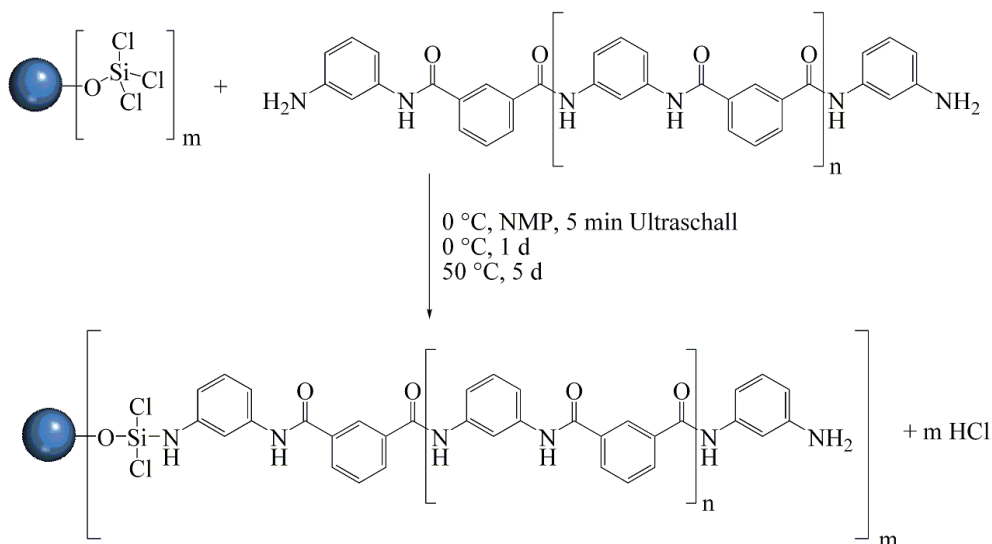


Abbildung G.66: Reaktionsschema von Ansatz H46.

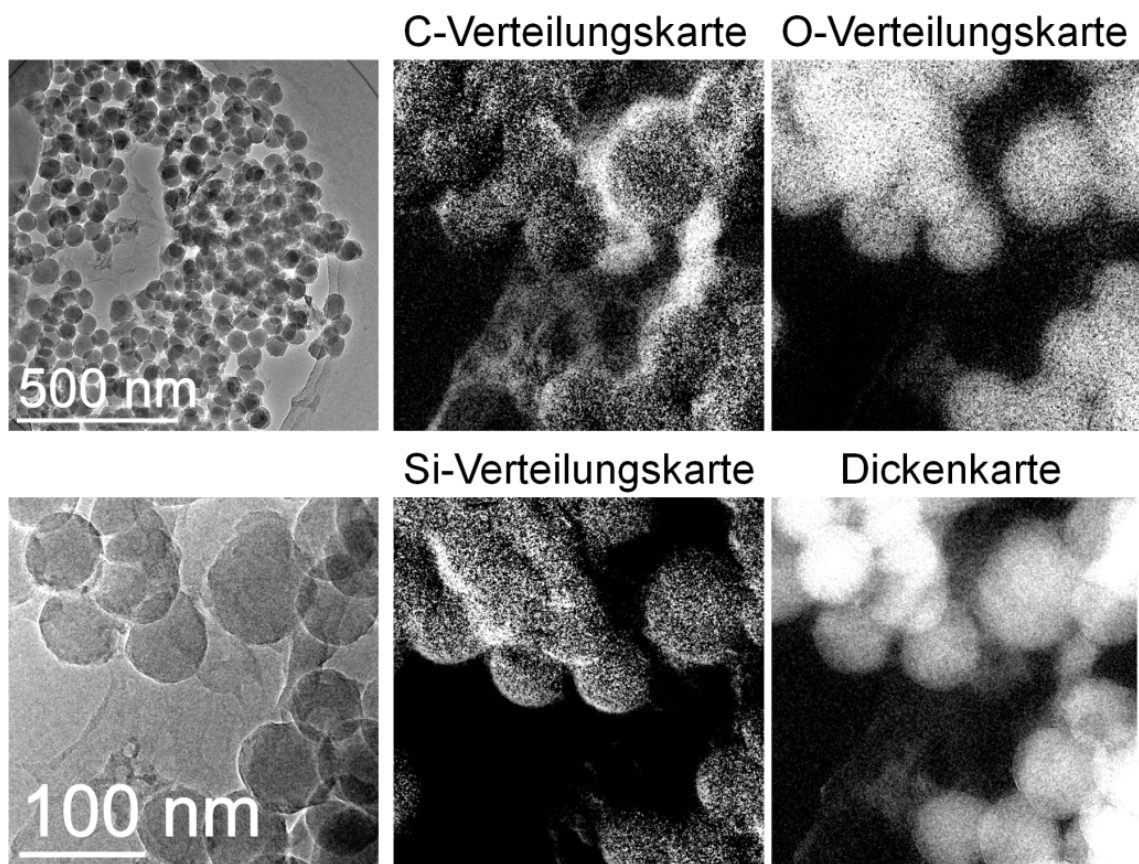


Abbildung G.67: TEM-Abbildungen der untersuchten Probenstelle von Ansatz H46 nach der Aufarbeitung und zugehörige EFTEM-Verteilungskarten.

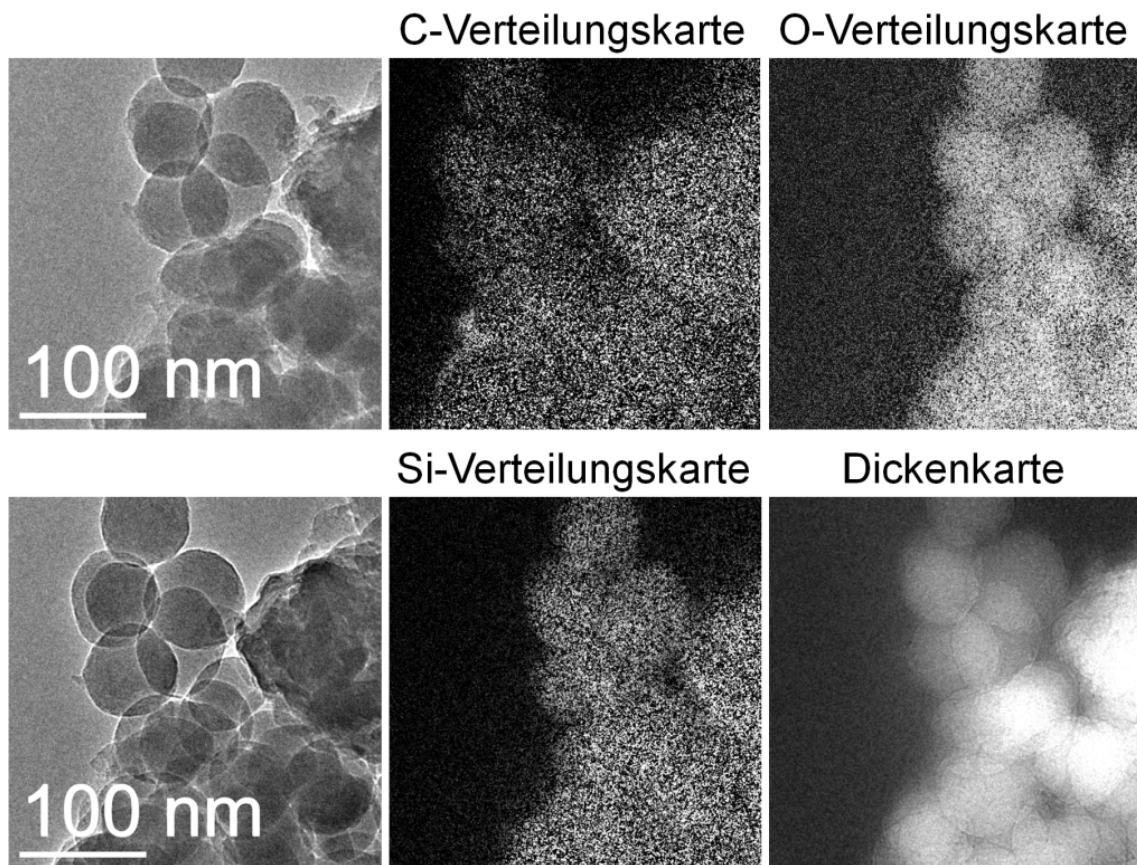


Abbildung G.68: TEM-Abbildungen der untersuchten Probenstelle - vor (oben) und nach (unten) den EFTEM-Untersuchungen - von Ansatz H46 nach der Aufarbeitung und zugehörige EFTEM-Verteilungskarten.

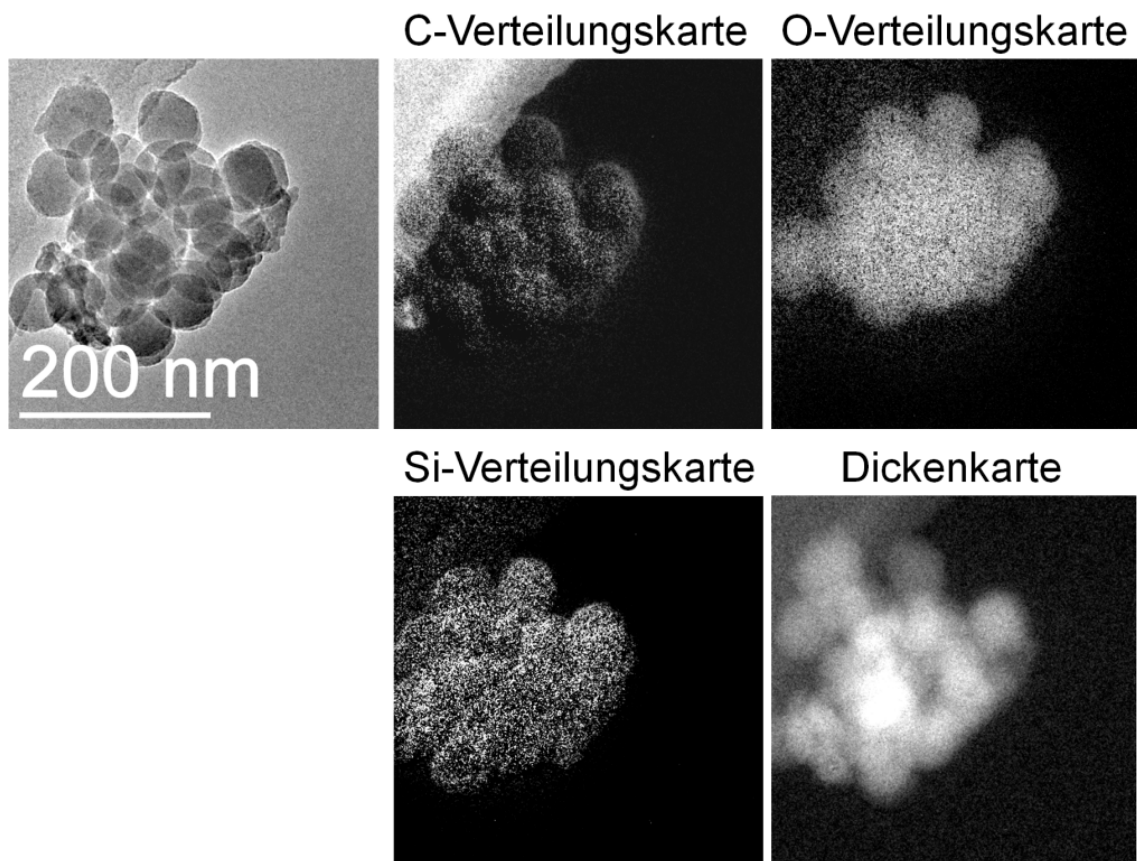


Abbildung G.69: TEM-Abbildung der untersuchten Probenstelle von Ansatz H46 nach der Aufarbeitung und zugehörige EFTEM-Verteilungskarten.

Synthese H47 - H50

In einem 100 mL Schlenkkolben werden 0,7494 g (6,93 mmol) MPD in 15 mL NMP vorgelegt und mit einem Kryostaten wird die Lösung auf 0 °C gekühlt. Unter Rühren werden 1,421 g (7 mmol) IDC mit 5 mL NMP zugegeben. Nach 24 h werden 90 mL auf 0 °C gekühltes Chloroform zugegeben und das ausgefällte Polymer mit einer gekühlten Schutzgasfritte (0 °C) abfiltriert.

In einem zweiten 100 mL Schlenkkolben werden verschiedene Mengen funktionalisierte bzw. unfunktionalisierte MWNTs (siehe Tabelle G.3) in 20 mL NMP 15 min in einem Ultraschallbad dispergiert und die Suspension auf 0 °C gekühlt. Das Polymer aus der Schutzgasfritte wird zugegeben und die Reaktionsmischung 7 d bei 0 °C gerührt, wobei sich das Polymer vollständig auflöst. Im Laufe der Reaktion bildet sich im Reaktionsansatz ein weißer Niederschlag. Die Reaktionsmischung wird für 2 h auf 50 °C erwärmt, wobei der Niederschlag sich auflöst. Die Reaktionsmischung wird mit einer Glasfritte (Por. 5) abfiltriert und mit 200 mL 50 °C warmem NMP gewaschen. Das abfiltrierte Produkt in der Glasfritte wird zweimal mit ein wenig NMP 15 min in einem Ultraschallbad redispergiert, abfiltriert und mit 200 mL 50 °C warmen NMP und EtOH gewaschen. Das Produkt wird bei 75 °C für 24 h an Luft getrocknet.

Ansatz	<i>m</i> (MWNTs)	MWNTs
H47	0,0005 g	NanoLab
H48	0,0003 g	NanoLab
H49	0,0001 g	NanoLab
H50	0,0001 g	Baytubes

Tabelle G.3: Syntheseparameter der Ansätze H47 - H50.

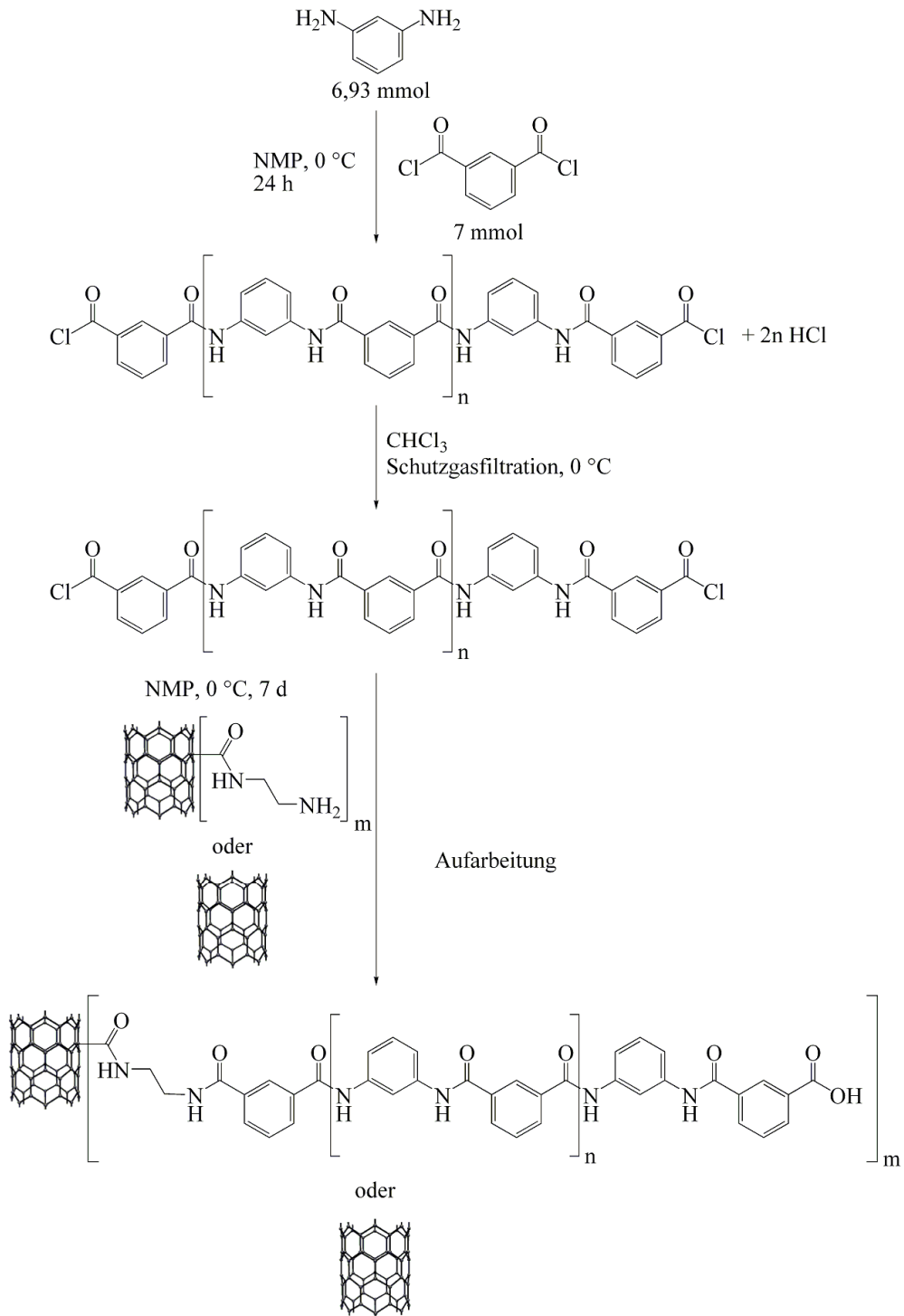


Abbildung G.70: Reaktionsschema der Ansätze H47 - H50.

Synthese H51

In einem 100 mL Schlenkkolben werden 0,7562 g (6,993 mmol) MPD in 15 mL NMP vorgelegt und mit einem Kryostaten wird die Lösung auf 0 °C gekühlt. Unter Rühren werden 1,421 g (7 mmol) IDC mit 5 mL NMP zugegeben. Nach 24 h werden 90 mL auf 0 °C gekühltes Chloroform zugegeben und das ausgefällte Polymer mit einer gekühlten Schutzgasfritte (0 °C) abfiltriert.

In einem zweiten 100 mL Schlenkkolben werden 0,0005 g funktionalisierte MWNTs **B8** in 20 mL NMP 15 min in einem Ultraschallbad dispergiert und die Suspension auf 0°C gekühlt. Das Polymer aus der Schutzgasfritte wird zugegeben und die Reaktionsmischung 7 d bei 0 °C gerührt, wobei sich das Polymer vollständig auflöst. Im Laufe der Reaktion bildet sich im Reaktionsansatz ein weißer Niederschlag. Die Reaktionsmischung wird für 3 h auf 50 °C erwärmt, wobei der Niederschlag sich auflöst.

Die Reaktionsmischung wird durch Eintropfen in 300 mL bidest. Wasser ausgefällt, mit einer Glasfritte (Por. 4) abfiltriert und das abfiltrierte Produkt mit bidest. Wasser und EtOH gewaschen. Das Produkt wird 3 h bei 100 °C und weitere 24 h bei 25 °C im Vakuum getrocknet. Das Material wird 2 h lang unter Rühren in 50 mL 60 °C warmer konz. H₂SO₄ gelöst, mit einer Glasfritte (Por. 5) abfiltriert und mit 400 mL 60 °C warmer konz. H₂SO₄, 200 mL bidest. Wasser, 200 mL NMP, bidest. Wasser und EtOH gewaschen. Das Produkt wird bei 75 °C an Luft getrocknet.

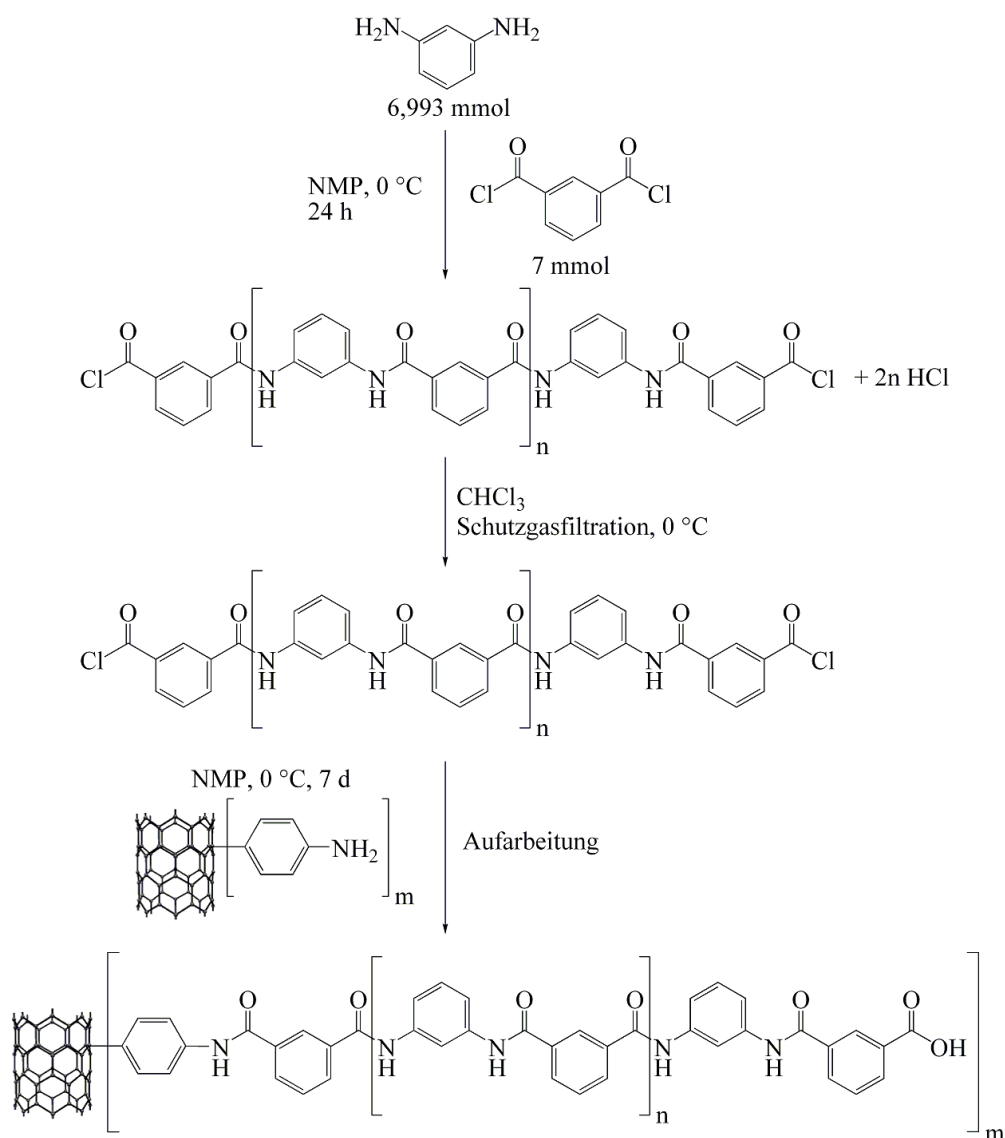


Abbildung G.71: Reaktionsschema von Ansatz H51.

Polymersynthese H52 - H57

In einem 100 mL Schlenkkolben werden 0,7590 g (7 mmol) MPD in 15 mL NMP vorgelegt. Die Lösung wird auf 0 °C gekühlt und unter Rühren werden 1,4197 g (6,993 mmol) IDC mit 5 mL NMP zugegeben. Nach 24 h wird das Polymer durch Eintropfen in 300 mL bidest. Wasser ausgefällt, mit einer Glasfritte (Por. 4) abfiltriert und mit bidest. Wasser, EtOH und Diethylether gewaschen. Das Polymer wird 3 h bei 100 °C und weitere 24 h bei 25 °C im Vakuum getrocknet.

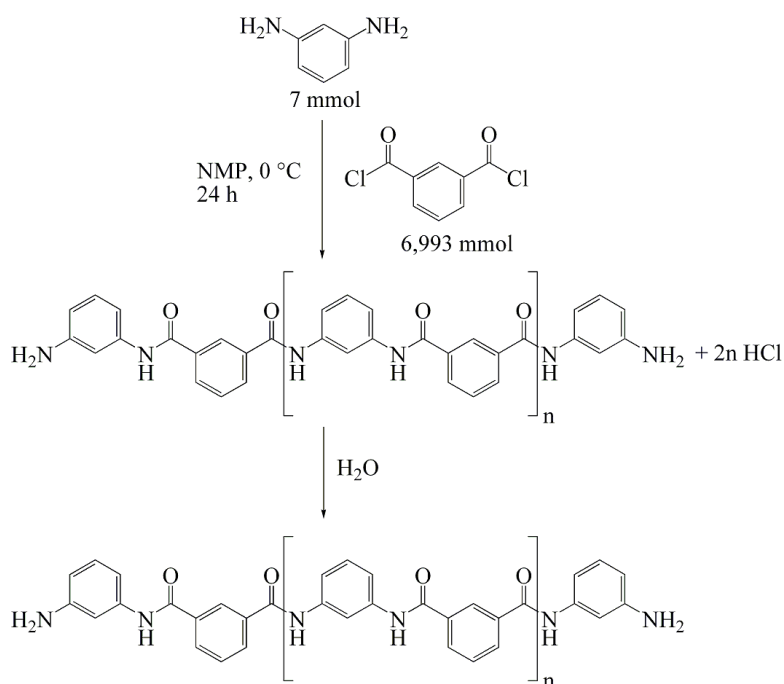


Abbildung G.72: Synthese aminoendfunktionalisiertes Poly(*m*-phenylenisophthalamid) für die Ansätze H52 - H57.

Synthese H52, H53, H54, H56, H57

In einen 100 mL Schlenkkolben werden verschiedene Mengen funktionalisierte MWNTs **Ox4-Cl** (Tabelle G.4) mit getrocknetem aminoendfunktionalisiertem Poly(*m*-phenylenisophthalamid) vorgelegt. Der Schlenkkolben wird in ein auf -5 °C gekühltes Ultraschallbad überführt, es werden langsam 25 mL NMP hinzugegossen und die MWNTs werden 5 min mit Ultraschall dispergiert. Die Reaktionsmischung wird bei 0 °C gerührt, wobei sich das Polymer nicht ganz vollständig löst. Nach 5 d wird die Temperatur auf 50 °C erhöht, wodurch das Polymer vollständig gelöst vorliegt. Nach 24 h wird die Suspension durch Eintropfen in 300 mL bidest. Wasser ausgefällt, mit einer Glasfritte (Por. 4) abfiltriert und mit bidest. Wasser und EtOH gewaschen. Das abfiltrierte Produkt wird 3 h bei 100 °C und weitere 24 h bei 25 °C im Vakuum getrocknet. Das Material wird 2 h unter Rühren in 50 mL 60 °C warmer konz. H₂SO₄ gelöst, mit einer Glasfritte (Por. 4) abfiltriert und mit 400 mL 60 °C warmer konz. H₂SO₄, 200 mL bidest. Wasser, 200 mL NMP, bidest. Wasser und EtOH gewaschen. Das Produkt wird bei 75 °C an Luft getrocknet.

Das Filtrat von Ansatz **H54** wird erneut mit einer zweiten Glasfritte (Por. 4) abfiltriert und entsprechend der Vorschrift aufgearbeitet, da die dunkle Färbung mit hindurch gespülte MWNTs anzeigt. Auch nach der wiederholten Aufarbeitung sind noch MWNTs im Filtrat

vorhanden, sodass ein kleiner Teil mit einer Glasfritte (Por. 5) aufgearbeitet wird und das restliche Hybrid-Material durch Ausfällen in Wasser wiedergewonnen wird.

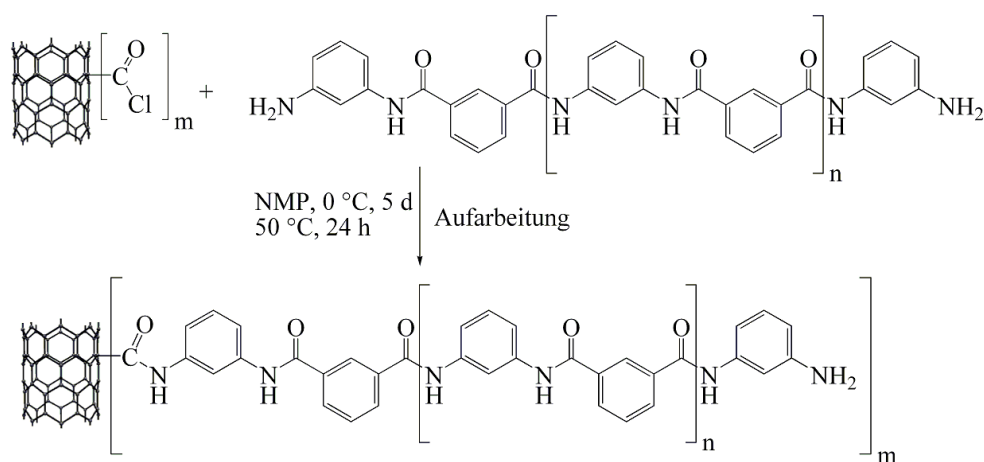


Abbildung G.73: Reaktionsschema der Ansätze H52 - H54.

Ansatz	$m(\text{MWNT-Ox4-Cl})$
H52	0,0035 g
H53	0,0010 g
H54	0,0020 g

Tabelle G.4: Syntheseparameter der Ansätze H52 - H54.

Synthese H55 und H56

In einen 100 mL Schlenk Kolben werden verschiedene Mengen (siehe Tabelle G.5) funktionalisierte MWNTs **B8-SiCl** mit getrocknetem aminoendfunktionalisiertem Poly(*m*-phenylenisophthalamid) vorgelegt. Der Schlenk Kolben wird in ein auf -5 °C gekühltes Ultraschallbad überführt, es werden langsam 25 mL NMP hinzugegeben und die MWNTs werden 5 min mit Ultraschall dispergiert. Die Reaktionsmischung wird bei 0 °C gerührt, wobei sich das Polymer nicht ganz vollständig löst. Nach 7 d wird die Temperatur auf 50 °C erhöht, wodurch das Polymer vollständig gelöst vorliegt. Nach 24 h wird die Suspension durch Eintropfen in 300 mL bidest. Wasser ausgefällt, mit einer Glasfritte (Por. 4) abfiltriert und mit bidest. Wasser und EtOH gewaschen. Das abfiltrierte Produkt wird 3 h bei 100 °C und weitere 24 h bei 25 °C im Vakuum getrocknet. Das Material wird 2 h unter Rühren in 50 mL 60 °C warmer konz. H₂SO₄ gelöst, mit einer Glasfritte (Por. 4) abfiltriert und mit 400 mL 60 °C warmer konz. H₂SO₄, 200 mL bidest. Wasser, 200 mL NMP, bidest. Wasser und EtOH gewaschen. Das Produkt wird bei 75 °C an Luft getrocknet.

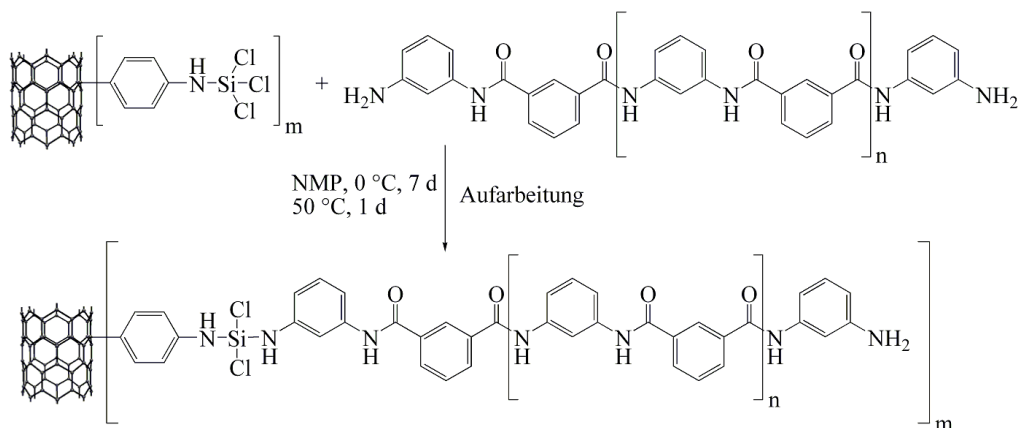


Abbildung G.74: Reaktionsschema von Ansatz H55 und H56.

Ansatz	$m(\text{MWNTs})$
H55	0,001 g
H56	0,0025 g

Tabelle G.5: Syntheseparameter der Ansätze H55 und H56.

Synthese H57

In einen 100 mL Schlenkkolben werden 0,002 g unfunktionalierte MWNTs (Baytubes) mit getrocknetem aminoendfunktionalisiertem Poly(*m*-phenyleneisophthalamid) vorgelegt. Der Schlenkkolben wird in ein auf -5 °C gekühltes Ultraschallbad überführt, es werden langsam 25 mL NMP hinzuge tropft und die MWNTs werden 5 min mit Ultraschall dispergiert. Die Reaktionsmischung wird bei 0 °C gerührt, wobei sich das Polymer nicht ganz vollständig löst. Nach 7 d wird die Temperatur auf 50 °C erhöht, wodurch das Polymer vollständig gelöst vorliegt. Nach 24 h wird die Suspension durch Eintropfen in 300 mL bidest. Wasser ausgefällt, mit einer Glasfritte (Por. 4) abfiltriert und mit bidest. Wasser und EtOH gewaschen. Das abfiltrierte Produkt wird 3 h bei 100 °C und weitere 24 h bei 25 °C im Vakuum getrocknet. Das Material wird 2 h unter Rühren in 50 mL 60 °C warmer konz. H₂SO₄ gelöst, mit einer Glasfritte (Por. 4) abfiltriert und mit 400 mL 60 °C warmer konz. H₂SO₄, 200 mL bidest. Wasser, 200 mL NMP, bidest. Wasser und EtOH gewaschen. Das Produkt wird bei 75 °C an Luft getrocknet.

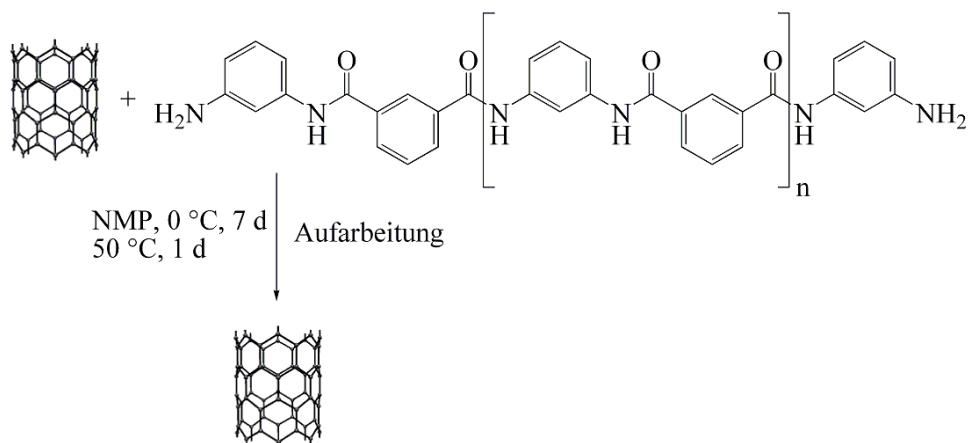


Abbildung G.75: Reaktionsschema von Ansatz H57.

Danksagung

Ich danke Herrn Prof. Dr. Werner Mader für die außergewöhnliche Freiheit bei der Wahl des Themengebietes, das damit in mich gesetzte Vertrauen und die stete sowie unkomplizierte Unterstützung bei aller Art von Fragen und Problemen.

Herrn Prof. Dr. Johannes Beck danke ich für die freundliche Übernahme des Koreferats und Herrn Prof. Dr. Sigurd Höger und Herrn Prof. Dr. Karl Maier für die Teilnahme an der Prüfungskommission. Herrn Prof. Dr. Höger danke ich zudem für die Beantwortung polymerbezogener Fragen und das unkomplizierte Bereitstellen diverser Geräte.

Bei Herrn Dr. Wilfried Assenmacher bedanke ich mich für die Beantwortung zahlreicher wissenschaftlicher Fragen, die Einarbeitung in das GIF-System am CM300 zur Aufnahme von EFTEM-Abbildungen und das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Besonderer Dank gilt allen Mitarbeitern aus dem Arbeitskreis Mader für das herausragende Arbeitsklima, stete gegenseitige Hilfsbereitschaft und die tollen Jahre des freundschaftlichen Miteinanders. Persönlicher Dank gilt den Kollegen Dominic Vogt, Sebastian Moll und Tobias Krekeler für weit über das Arbeitsleben hinausgehende Gespräche und Abende.

Maurice Thiele und Dr. Anton H. M. Schotman von Tejin Aramid danke ich für die äußerst interessante Kooperation und die Durchführung der Polymeranalytik.

Allen meinen Freunden möchte ich dafür danken, dass es euch gibt. In schwierigeren Zeiten wird einem eure Bedeutung erst richtig bewusst und man erkennt, was im Leben wirklich wichtig ist.

Der größte Dank gilt meinen Eltern für die Ermöglichung des Studiums und die andauernde große Unterstützung während der Anfertigung dieser Arbeit. Das Vorhandensein eines sicheren Zuhauses und des daraus hervorgehenden Rückhaltes ist nicht hoch genug einzuschätzen.

Wissenschaftliche Beiträge

- J. Vollmeyer, S.-S. Jester, F. Eberhagen, T. Prangenberg, W. Mader, S. Hoeger, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 6547 - 6549.
- T. Prangenberg, W. Mader, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, 638, 1627.
- W. Mader, T. Prangenberg, S. Eichhorn, R. A. De Souza, M. Martin, *Diffusion Fundamentals* **2010**, 12, 57 - 58.