

**Synthese und Charakterisierung nanostrukturierter
Mikropartikel mit einstellbarem Zerfallsverhalten als
Additive für Elastomerkomposite**

Dissertation zur Erlangung des
naturwissenschaftlichen Doktorgrades
der Julius-Maximilians-Universität Würzburg



durchgeführt am
Fraunhofer-Institut für Silicatforschung ISC
Würzburg



vorgelegt von
Claudia Stauch
aus Bad Mergentheim

Würzburg 2018



Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie am:

Gutachter der schriftlichen Arbeit:

1. Gutachter: Dr. Karl Sebastian Mandel (Emil-Fischer-Fellow)
2. Gutachter: Prof. Dr. Robert Luxenhofer

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums:

1. Prüfer: Dr. Karl Sebastian Mandel (Emil-Fischer-Fellow)
2. Prüfer: Prof. Dr. Robert Luxenhofer
3. Prüfer: Prof. Dr. Klaus Müller-Buschbaum

Datum des öffentlichen Promotionskolloquiums:

Doktorurkunde ausgehändigt am:

Synthese und Charakterisierung nanostrukturierter
Mikropartikel mit einstellbarem Zerfallsverhalten als
Additive für Elastomerkompositen

Dissertation
Claudia Stauch

Würzburg 2018



Julius-Maximilians-Universität
Würzburg



Fraunhofer-Institut für Silicat-
forschung ISC Würzburg

Veröffentlichungen und Patentanmeldung im Rahmen dieser Arbeit

Große Teile dieser Dissertation wurden während der Promotionszeit (Beginn Mai 2015) in folgenden Fachzeitschriften veröffentlicht:

1. Claudia Stauch, Thomas Ballweg, Werner Stracke, Robert Luxenhofer, Karl Mandel
Burstable nanostructured micro-raspberries: Towards redispersible nanoparticles from dry powders
J. Colloid Interface Sci., **2017**, 490, 401–409.
2. Claudia Stauch, Stephan Späth, Thomas Ballweg, Robert Luxenhofer, Karl Mandel
Nanostructured micro-raspberries from superparamagnetic iron oxide nanoparticle
J. Colloid Interface Sci., **2017**, 505, 605–614.
3. Claudia Stauch, Christopher Hobbs, Aleksey Shmeliov, Valeria Nicolosi, Thomas Ballweg, Robert Luxenhofer, Karl Mandel
Colloidal core-satellite supraparticles via pre-programmed burst of nanostructured micro-raspberry particles
Part. Part. Syst. Character., **2018**, 40, 1800096.
4. Claudia Stauch, Thomas Ballweg, Karl-Heinz Haas, Raimund Jaeger, Stefan Stiller, Aleksey Shmeliov, Valeria Nicolosi, Sriharish Malebennur, Jaqueline Wötzel, Mario Beiner, Robert Luxenhofer, Karl Mandel
Silanization of silica nanoparticles and their processing as nanostructured micro raspberry powders - a route to control the mechanical properties of isoprene rubber composites
Polym. Compos., **2018**, 48, 410.

5. Claudia Stauch, Sebastian Süß, Robert Luxenhofer, Bernard Binks, Doris Segets, Karl Mandel
Quantifying surface properties of silica micro-raspberry particles by combining Hansen parameters and Reichardt's dye indicator data
Part. Part. Syst. Charact., **2018**, 281, 1800328.

6. Maximilian Oppmann, Franziska Miller, Sandra Thürauf, Philipp Groppe, Johannes Prieschl, Claudia Stauch, Karl Mandel
Core-satellite supraparticles to ballistically stamp nanostructures on surfaces
ACS Appl. Mater. Interfaces., **2018**, 10, 14183-14192.

7. Christopher Stumm, Klaus Szielasko, Tim Granath, Claudia Stauch, Karl Mandel
Raspberry-like supraparticles from nanoparticle building-blocks as code-objects for hidden signatures readable by terahertz rays
Mater. Today Commun., **2018**, 16, 174-177.

8. T. Ballweg, C. Stauch, D. Hanselmann, K. H. Haas, K. Mandel
Nanostrukturierte Mikropartikel aus silanisierten Primärpartikeln mit steuerbarer Redispergierbarkeit und Verfahren zu deren Herstellung
Deutsche Patentanmeldung 10 2016 209 499.8

Die Genehmigungen für die Wiederverwendung und Übersetzung der Artikelinhalte wurden von den jeweiligen Verlagen eingeholt. Für die Publikationen 1, 2 und 7 wurde die Erlaubnis von Elsevier und für die Publikationen 3, 4 und 5 die Erlaubnis von Wiley-VCH eingeholt. Die verwendeten Textpassagen und Abbildungen sind in der Dissertation mit entsprechenden Fußnoten gekennzeichnet.

Die Konzeptionierung sowie die Auswahl der Proben für Veröffentlichung 1 wurde von Dr. Karl Mandel und Claudia Stauch vorgenommen. Die Indenter-Experimente wurden von Werner Stracke durchgeführt. Alle weiteren Versuche und Charakterisierungen wurden von Claudia Stauch durchgeführt. Die Interpretation der Messergebnisse erfolgte in Zusammenarbeit von Dr. Karl Mandel, Claudia Stauch, Thomas Ballweg und Prof. Robert Luxenhofer.

Die Veröffentlichung 2 basiert größtenteils auf der Masterarbeit von Stephan Späth, die unter der Anleitung von Claudia Stauch durchgeführt wurde. Die grundlegende Idee für die Masterarbeit und auch für die Veröffentlichung 2 stammt von Dr. Karl Mandel. Die Versuche wurden von Claudia Stauch geplant und teilweise (Herstellung der sprühgetrockneten Eisenoxid-Partikel (1/10, 1/2, 2/3) und der PDMS-Proben) durchgeführt. Alle weiteren Versuche (Herstellung der sprühgetrockneten Eisenoxid-Partikel (0, 1/3, 1, 0&1)) wurden von Stephan Späth übernommen. Die Charakterisierung mittels VSM und FTIR der Mikropartikel- und PDMS-Proben wurden teilweise (0, 1/3, 1, 0&1) von Stephan Späth und teilweise (1/10, 1/2, 2/3) von Claudia Stauch übernommen. Die REM-Aufnahmen wurden von Claudia Stauch gemacht. Die Konzeptionierung sowie die Auswahl der Proben für Veröffentlichung 2 wurde von Dr. Karl Mandel, Stephan Späth und Claudia Stauch vorgenommen. Die Interpretation der Messergebnisse erfolgte in Zusammenarbeit von Dr. Karl Mandel, Stephan Späth, Claudia Stauch, Thomas Ballweg und Prof. Robert Luxenhofer.

Die Konzeptionierung sowie die Auswahl der Proben für Veröffentlichung 3 wurde von Claudia Stauch und Dr. Karl Mandel vorgenommen. Die TEM- und RTEM-Aufnahmen, die EDX-Spektren sowie die Flüssigkeitszellen-TEM-Aufnahmen wurden von Christopher Hobbs und Dr. Aleksey Shmeliov am Trinity College in Dublin gemacht. Die Mikropartikel aus Abbildung 4.35 und 4.36 wurden von Alexander Göbel im Rahmen seiner Bachelorarbeit unter der Anleitung von Claudia Stauch hergestellt. Die REM-Aufnahmen in Abbildung 4.41 wurden von Werner Stracke gemacht. Alle weiteren Versuche und Charakterisierungen wurden von Claudia Stauch durchgeführt. Die Interpretation der Messergebnisse erfolgte in Zusammenarbeit von Dr. Karl Mandel, Claudia Stauch, Thomas Ballweg und Prof. Robert Luxenhofer.

Veröffentlichung 4 entstammt aus einer Zusammenarbeit mit Forschern des Fraunhofer-Instituts für Mikrostruktur von Werkstoffen und Systemen (IMWS) in Halle und Forschern des Fraunhofer-Instituts für Werkstoffmechanik (IWM) in Freiburg. Die Herstellung und Charakterisierung der Mikropartikel wurde von Claudia Stauch durchgeführt. Die Einarbeitung in IR sowie die DMA und Zugversuche wurden von Sriharish Malbennur, Dr. Jaqueline Wötzel und Prof. Mario Beiner am IMWS gemacht und ausgewertet. Die Untersuchungen zur Materialermüdung wurden von Dr. Raimund Jaeger und Stefan Stiller am IWM durchgeführt und ausgewertet. Die TEM-Aufnahmen wurden von Dr. Aleksey Shmeliov am Trinity College in Dublin gemacht. Die Konzeptionierung sowie die Interpretation der Messergebnisse erfolgte in Zusammenarbeit von Claudia Stauch, Dr. Karl Mandel, Stefan Stiller, Dr. Raimund Jäger, Dr. Jaqueline Wötzel, Prof. Mario Beiner, Thomas Ballweg und Prof. Robert Luxenhofer.

Die Veröffentlichung 5 wurde in Zusammenarbeit mit Sebastian Süß und Dr. Doris Segets vom Institut für Partikeltechnologie (LFG) an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (FAU) und Prof. Bernard Binks von der Universität Hull in England erarbeitet. Die Charakterisierung mittels Hasen-Dispergierbarkeits-Parametern (HDP) sowie der theoretische Hintergrund zu den HDP wurde von Sebastian Süße und Dr. Doris Segets erarbeitet und größtenteils interpretiert. Die Herstellung der Mikropartikel sowie alle weiteren Charakterisierungen (FTIR, TG, Dispergierbarkeitsuntersuchungen, REM, Versuche mit dem Reichardt-Farbstoff) wurden von Claudia Stauch durchgeführt und interpretiert. Die Konzeptionierung des Manuskriptes wurde von Claudia Stauch, Sebastian Süß, Dr. Karl Mandel und Dr. Doris Segets erarbeitet. Die Interpretation aller Ergebnisse wurde von Claudia Stauch, Sebastian Süß, Prof. Robert Luxenhofer, Prof. Bernard Binks, Dr. Doris Segets und Dr. Karl Mandel durchgeführt.

Die Konzeptionierung sowie die Interpretation der Ergebnisse in Veröffentlichung 7 wurde von Dr. Karl Mandel, Christopher Stumm und Dr. Klaus Szielasko erarbeitet. Für die Dissertation wurde Abbildung 4.24 ohne Interpretation entnommen.

Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich bei meinem Betreuer und Doktorvater Dr. Karl Sebastian Mandel sehr herzlich bedanken, dass er mir die Möglichkeit gegeben hat, an diesem spannenden Thema zu arbeiten. Ganz besonders möchte ich mich für das entgegengebrachte Vertrauen bedanken, dass ich ohne jegliches Vorwissen im Bereich Nanopartikel die Möglichkeit erhalten habe, in der Partikelgruppe zu promovieren. Vielen Dank für die ausgezeichnete wissenschaftliche Betreuung, die entscheidend zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

Prof. Robert Luxenhofer möchte ich für die fachlichen Diskussionen danken, die diese Arbeit immer wieder mit neuen Impulsen belebt haben. Danke für Deinen kritischen Blick und die viele Unterstützung.

Ein besonderer Dank gebührt Thomas Ballweg, der mich jederzeit unterstützt hat und stets den roten Faden der Arbeit im Auge behielt.

Prof. Gerhard Sextl danke ich für die Möglichkeit meine Doktorarbeit am Fraunhofer-Institut für Silicatforschung ISC in Würzburg durchzuführen.

Doris Hanselmann möchte ich für die Zeit in unserem gemeinsamen Labor und für die Hilfe bei der Sprühtrocknung und den FTIR-Messungen danken. Johannes Prieschl danke ich für die Herstellung der LDHs und für die Hilfe sowie Einarbeitung im Labor. Bei Werner Stracke bedanke ich mich für die Hilfe am REM. Dominik Heuler möchte ich für die BET-Messungen danken.

Dr. Bastian Christ möchte ich für die schöne Zeit im Büro danken. Du hast mir den Start in Würzburg sehr leicht gemacht.

Maximilian Oppmann, Tim Granath und Franziska Miller danke ich für die schöne Zeit im Büro und die viele Unterstützung in der Schreibphase der Doktorarbeit. Ohne unsere Montagmorgen-Gespräche wären viele Tage sehr trostlos gewesen.

Für das Korrekturlesen von Teilen dieser Arbeit danke ich Thomas Ballweg, Maximilian Oppmann, Tim Granath, Dr. Susanne Wintzheimer und Erika Friedel. Ein ganz besonderer Dank geht an Michael Kolbenslag, der sich so viel Mühe gegeben hat, dass alle Komata an der richtigen Stelle stehen.

Meinen Bacheloranden Alexander Göbel und Jennifer Stubenrauch sowie meinen Masteranden Ali Islek und Stephan Späth möchte ich für die schöne gemeinsame Zeit und die Unterstützung im Labor danken.

Bei Dr. Doris Segets und Sebastian Süß möchte ich mich für die tolle Zusammenarbeit am Hansen Paper bedanken. Ich konnte viel von Euch lernen und am Ende ist es ein wirklich gutes Paper geworden.

Ebenfalls möchte ich mich bei allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Lehrstuhls für Chemische Technologie der Materialsynthese, vor allem beim AK Luxenhofer, sowie bei allen Mitarbeitern am Fraunhofer ISC und im Besonderen bei den OEs 280 und 290 bedanken, die mich bei der Fertigstellung dieser Arbeit unterstützt haben.

Ein besonderer Dank gebührt meiner Familie, vor allem meinen Eltern Gabi und Wolfgang, die mir mein Studium und damit die Promotion ermöglicht haben. Ihr wart immer für mich da und habt mich besonders in den Momenten, in denen es schwierig war, unterstützt.

Mein größter Dank gilt Karim für die schönste Zeit in meinem Leben. Du hast mich immer unterstützt und diese drei Jahre zu etwas ganz besonderem gemacht.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Kenntnisstand	4
2.1. Nanopartikel mit Fokus auf Silica-Nanopartikeln	4
2.2. Partikeldispersionen	11
2.3. Modifizierung von Partikeln	14
2.4. Charakterisierung der Oberflächeneigenschaften von Partikeln	18
2.5. Komplexe Partikelstrukturen - Suprapartikel	26
2.6. Partikel als verstärkende Füllstoffe in Elastomeren	33
3. Zielsetzung der Arbeit	39
4. Ergebnisse und Diskussion	42
I. <i>Von Silica-Nanopartikeln zu nanostrukturierten Mikropartikeln mit einstellbarem Zerfallsverhalten</i>	42
4.1. Silica-Nanopartikel	43
4.2. Nanostrukturierte Mikropartikel	48
4.3. Untersuchung des Zerfalls der nanostrukturierten Mikropartikel in Abhängigkeit der Modifizierung	72
4.4. Einstellbarer Zerfall nanostrukturierter Mikropartikel in Kern-Satellit-Partikel	89
II. <i>Anwendungspotential nanostrukturierter Mikropartikel</i>	106
4.5. Mikropartikel als Füllstoff zur mechanischen Verstärkung von Elastomer-matrices	107
4.6. Mikropartikel als Schersensoren	128
III. <i>Erweiterung des Ansatzes zur Herstellung nanostrukturierter Mikropartikel auf Hydroxid-basierte Systeme</i>	137
4.7. Layered double hydroxides	138
5. Zusammenfassung und Ausblick	146
6. Summary and outlook	153

7. Experimentalteil	159
7.1. Materialien und Chemikalien	159
7.2. Synthesen	162
7.3. Polaritätsuntersuchungen	172
7.4. Analytische Methoden	175
Literaturverzeichnis	I
Abbildungsverzeichnis	XXI
Tabellenverzeichnis	XXVI

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis

AC	Analytical centrifugation (Analytische Zentrifugation)
BET	Brunauer-Emmett-Teller
DCM	Dichlormethan
DLS	Dynamische Lichtstreuung
DLVO	Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek
DMA	Dynamisch-mechanische Analyse
EDX	Energy dispersive X-ray spectroscopy (Energiedispersive Röntgenspektroskopie)
emu	Electromagnetic unit (Elektromagnetische Einheit)
FC	Field-Cooled
FIB	Focused Ion Beam
FTIR	Fouriertransformationsinfrarot(spektroskopie)
HDP	Hansen-Dispergierbarkeitsparameter
HP	Hildebrandt-Löslichkeitsparameter
HSP	Hansen solubility parameters (Hansen-Löslichkeitsparameter)
IR	Isopren Rubber (Isopren-Kautschuk)
LDHs	Layered double hydroxides
NP	Nanopartikel
NR	Natural rubber (Naturkautschuk)
OCTEO	Triethoxyoctylsilan
PCE	Polycarboxylatether
PDI	Polydispersitätsindex

PDMS	Polydimethylsiloxan
PEG	Polyethylenglycol
phr	parts per hundred rubber
RD	Reichardt-Frabortoff
RED	Relative Energiediffernz
REM	Rasterelektronenmikroskop
RST	Relative sedimentation time (Relative Sedimentationszeit)
RTEM	Rastertransmissionselektronenmikroskop
Si69TM	Bis(triethoxysilyl)propyltetrasulfid
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TEOS	Tetraethoxysilan
TGA	Thermogravimetrische Analyse
VSM	Vibrating Sample Magnetometer
ZFC	Zero-Field-Cooled

Symbolverzeichnis

a	Beschleunigung
α_{OH}	Flächenbezogene OH-Gruppenkonzentration
c	Lichtgeschwindigkeit
d_{zelle}	Optische Wellenlänge der Küvette
δ_D	Disperse Wechselwirkungen
δ_H	Wasserstoffbrückenbindung
δ_P	Polare Wechselwirkungen
δ_{OH}	Gewichtsbezogene Konzentration der Silanolgruppen auf der Partikeloberfläche
Δm_{cum}	Kumulativer Verschleiß
$\Delta T_{ir,B}$	Differenz zwischen den Werten von T_{ir} und T_B
E_N	Normalisierter $E_T(30)$ -Wert
$E_T(30)$	Molare Übergangsenergie des Reichardt-Farbstoff bei 25 °C und 1 bar
η_L	Viskosität Flüssigkeit
F_N	Normalkraft
g	Gravitationsfeldstärke
G'	Speichermodul
G''	Verlustmodul
γ_c	Charakteristische Dehnungsamplitude
h	Planck-Konstante
λ_{max}	Wellenlänge des Maximums der langwelligen, solvatochromen, intramolekularen Charge-Transfer Absorptionsbande des Reichardt-Farbstoff
n	Brechungsindex
N_A	Avogadro-Konstante
$\tilde{\nu}_{max}$	Wellenzahl
ω	Winkelfrequenz

R_a	Abstand zwischen gelöster Substanz und Lösemittel im Hansen-Raum
R_H	Hydrodynamischer Radius
ρ_L	Dichte Flüssigkeit
ρ_P	Dichte Partikel
S	Spezifische Oberfläche
σ	Anpressdruck
T_B	Blocking temperature
T_{ir}	Irreversible temperature
t_{sed}	Sedimentationszeit
x_{sil}	Bedeckungsgrad an Silan

1. Einleitung

Der Fortschritt und die Miniaturisierung in der heutigen Zeit wären ohne den Einsatz von neuartigen nanostrukturierten Materialien und Werkstoffen nicht denkbar. Sie werden in den verschiedensten Bereichen, wie in der Medizin als Drug-Delivery-Systeme,^[1-3] in der Beschichtungstechnik als Antireflex- oder Anti-Staub-Beschichtungen^[4-7] und in Kompositwerkstoffen zur Verstärkung der mechanischen Eigenschaften, eingesetzt.^[8] Nanostrukturierte Materialien sind aus einzelnen Struktureinheiten zum Beispiel Nanopartikel aufgebaut, die aufgrund ihrer geringen Größe Eigenschaften besitzen, die das Bulkmaterial selbst nicht aufweist, und es werden Einflüsse relevant, die es auf makroskopischer Ebene nicht gibt. So besitzen Nanopartikel im Vergleich zu Mikropartikeln eine hohe spezifische Oberfläche, woraus eine verbesserte katalytische Wirkung, eine erhöhte chemische Reaktivität und eine höhere Leitfähigkeit der Partikel resultieren kann.^[9] Zusätzlich können neue optische und magnetische Eigenschaften sowie Quanteneffekte auftreten. Eine besondere Rolle nehmen Nanopartikel aus Siliciumdioxid, auch Silica-Nanopartikel (Silica-NP) genannt, ein. Nach Sauerstoff ist Silicium das häufigste Element in der Erdkruste und ist als Siliciumdioxid in verschiedenen Formen wie Quarz, Kieselsteinen oder Seesand in der Natur zugänglich.¹ Aufgrund der Häufigkeit der Ausgangsstoffe können Silica-NP relativ kostengünstig hergestellt werden, was sie für eine Anwendung als verstärkender Füllstoff zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften von Elastomerkompositen in der Reifenindustrie interessant macht.^[11]

Für die meisten Anwendungen müssen die Silica-NP in einer Matrix dispergiert werden. Deshalb ist es wichtig, die Oberfläche der Silica-NP entsprechend ihrer gewünschten Anwendung zu modifizieren. Im Ausgangszustand können die Partikel entweder als trockenes Pulver oder als Dispersion vorliegen (Abbildung 1.1). Im Fall der Partikeldispersion liegen die Silica-NP vereinzelt in einer Flüssigkeit vor und können somit auf Primärpartikelebene modifiziert werden.^[12,13] Als Primärpartikel werden die Grundbausteine und somit die Ausgangspartikel bezeichnet. Die Handhabung solcher Dispersionen aus Primärpartikeln stellt jedoch ein Problem dar. Vor allem wenn es zur industriellen

¹Vergleiche^[10] Seite 918 und 950.

Anwendung kommt, ist es schwierig, mit verdünnten Dispersionen zu arbeiten, die zusätzlich mit einem hohen Verbrauch an Lösemitteln einhergehen. Auch der Transport und die Lagerung solcher großen Flüssigkeitsmengen sind sehr aufwendig und kostenintensiv.

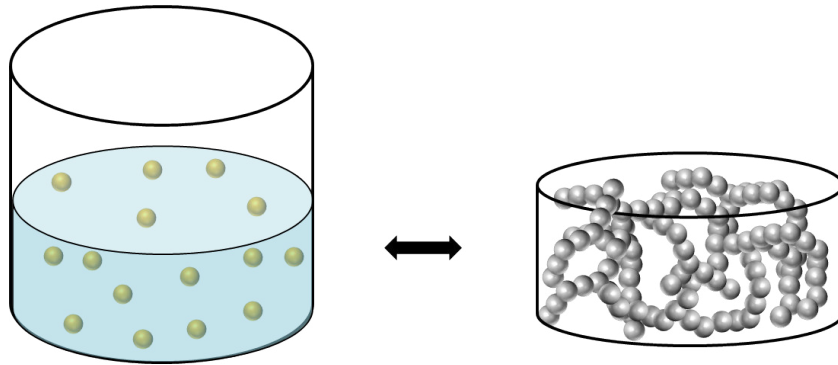


Abbildung 1.1. Schematische Darstellung von vereinzelt Nanopartikeln in einer Dispersion (linkes Bild) und von aggregierten Partikelpulvern (rechtes Bild).

Im Gegensatz dazu ist die Handhabung und der Vertrieb, d.h. Herstellung, Lagerung und Transport von Silica-NP als lösemittelfreies Pulver im industriellen Maßstab sehr viel einfacher und wirtschaftlicher. Ein Nachteil hier ist jedoch, dass die Silica-NP herstellungsbedingt in der Regel nicht mehr in Form von Primärpartikeln, sondern als Aggregate und/oder Agglomerate vorliegen.^[14] Bei Aggregaten handelt es sich nach IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) um Cluster aus Primärpartikel, die durch chemische Bindung im Wesentlichen irreversibel untereinander verbunden sind, während Agglomerate als Cluster aus Primärpartikel definiert sind, die über die schwächeren physikalischen Wechselwirkungen zusammengehalten werden.^[15] Die Art dieser Sekundärstruktur entscheidet maßgeblich über die Anwendungstauglichkeit, den Anwendungszweck und die späteren Produkteigenschaften, insbesondere, ob und in welchem Maße die Pulver in einer Flüssigkeit oder Matrix wieder redispergierbar sind.

Im Hinblick auf den Einsatz der Partikel als Füllstoff wäre es wünschenswert, die vorteilhaften Eigenschaften der Dispersionen (Primärpartikel) mit den Vorteilen des Pulvers (leichte Handhabung) zu kombinieren. Sollen die Silica-Pulver wieder in Primärpartikel redispergiert werden, muss beim Trocknungsprozess die Bildung von Aggregaten vermieden werden. Dazu dient die Oberflächenmodifizierung der Partikel in einer Phase, in der die Partikel noch als Primärpartikel vorliegen. Durch die Modifizierung wird die Wechselwirkung der Partikel untereinander reduziert und die Kompatibilität in bzw. Affinität zu dem Dispergierungsumfeld (Flüssigkeit, Matrix) zugleich erhöht.

Eine Möglichkeit, Partikeldispersionen zu trocknen, ist die Sprühtrocknung.^[18] Es handelt sich um ein etabliertes Verfahren, das sowohl in der Grundlagenforschung^[19,20] als auch in der Industrie Anwendung findet.² Zusätzlich bietet die Sprühtrocknung die Möglichkeit, übergeordnete, hierarchische Strukturen aus Primärpartikeln zu erzeugen.^[22] Sekundärstrukturen wie Silica-Aggregate haben auch vorteilhafte Eigenschaften und damit ihre Daseinsberechtigung und insbesondere im Reifensektor einen wichtigen Markt. Entscheidend für die Verwendungstauglichkeit und Qualität ist dabei, dass die Aggregatbildung nicht undefiniert zu haufenförmigen Ansammlungen führt, sondern zu kontrolliert astförmigen Sekundärstrukturen. Diese astförmigen Verzweigungen verstärken die Matrix bei mechanischer Belastung und dienen zusätzlich als Angriffspunkte für Scherkräfte bei der Dispergierung und erleichtern so die Füllstoff-Einarbeitung entscheidend. Die Modifizierung der Silica-Aggregate erfolgt hier *in situ* bei der Einarbeitung, um die Aggregate maximal an die Matrix anzupassen.^[16,17]

In der vorliegenden Arbeit wird eine alternative und zugleich neue Bottom-up-Route beschrieben, die die Herstellung dispergierbarer Silica-Pulver mit kontrollierbarem Dispergierverhalten in einer Spannbreite ermöglicht, die von der vollständigen Vereinzelung der Agglomerate in die Primärpartikel bis zur kontrollierten Aggregation reicht. Die Entwicklung eines Partikelsystems mit einstellbarem Zerfallsverhalten könnte die Handhabung von kolloidalen Partikelsystemen verbessern und so für industrielle Prozesse geeigneter machen.

²Vergleiche^[21] Seite 191 ff.

2. Kenntnisstand

In diesem Kapitel werden der Stand der Technik sowie die grundlegenden Prinzipien, Ideen und Konzepte dieser Arbeit vorgestellt und diskutiert. Der Fokus liegt zunächst auf der Synthese, Modifizierung und Charakterisierung von Nanopartikeln mit dem Schwerpunkt Silica-NP. Darüber hinaus wird die Herstellung von komplexen Partikeln, wie zum Beispiel nanostrukturierte Mikropartikel, und deren Anwendung beschrieben. Im letzten Unterkapitel wird der Einsatz von Partikeln als verstärkenden Füllstoffen in verschiedenen Elastomermatrizes diskutiert.

2.1. Nanopartikel mit Fokus auf Silica-Nanopartikeln

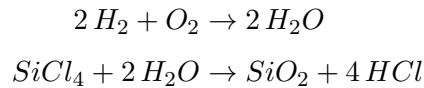
Unter dem Begriff Nanopartikel (griech. nanos - der Zwerg) werden Feststoffteilchen verstanden, die sich im Größenbereich von 1 - 100 nm bewegen und gemäß ISO/TS 27687:2008 mit allen drei äußeren Dimensionen in diesem Größenbereich liegen. Sie können nach ihrer chemischen Zusammensetzung, ihrer Größe oder ihrer Form/Dimension klassifiziert werden.^[23,24] Bei der chemischen Zusammensetzung kann wiederum zwischen anorganischen, organischen und auf Kohlenstoff-basierten Nanopartikeln unterschieden werden. Zu den letzteren zählen unter anderem Fullerene, Kohlenstoffnanoröhren und Ruß. Metall- (Silber, Gold) oder Metalloxid-basierte (Eisenoxid, Titanoxid) Nanopartikel sowie Silica-basierte Nanopartikel gehören zur Gruppe der anorganischen Nanomaterialien. Dendrimere, Mizellen, Liposome und Nanopartikel aus Polymeren werden hingegen zu den organischen Nanomaterialien gezählt.^[25,26] Die Formen dieser Nanopartikel können zwischen sphärisch, stäbchenförmig, kubisch bis hin zu einer Plättchenstruktur variieren.^[26,27] Zusätzlich kann eine Einteilung über die Anzahl der Dimensionen 0D (Quantenpunkte), 1D (Nanoröhren, Nanodrähte), 2D (Nanosheets, Nanoplates) oder 3D (Nanopiller), in denen die Nanostruktur vorliegt, vorgenommen werden. Sphärische Nanopartikel wie Silica-NP liegen definitionsgemäß in allen drei Dimensionen in Nanogröße vor und werden dementsprechend 0D zugeordnet.^[28,29]

Wegen des großen Oberflächen-zu-Volumenverhältnisses und ihrer Größe im Nanometerbereich besitzen Nanopartikel einzigartige chemische und physikalische Eigenschaften.^[23,30] So werden Silica-NP aufgrund ihrer verstärkenden mechanischen Eigenschaften als Füllstoffe in Elastomere eingesetzt (siehe Kapitel 2.6). Zusätzlich besitzen sie eine hohe Stabilität und eine geringe Toxizität bzw. gute Biokompatibilität, was eine breite Anwendung der Silica-Partikel in verschiedenen Bereichen wie der Biomedizin oder Lebensmittelindustrie ermöglicht. Ein weiterer Vorteil von Silica-NP ist, dass sie Silanolgruppen auf der Partikeloberfläche besitzen, welche sehr reaktiv sind und gezielt mit verschiedenen Molekülen, wie Silanen und Farbstoffen, modifiziert werden können.^[26]

2.1.1. Methoden zur Herstellung von Nanopartikeln mit Fokus auf Silica-Nanopartikel

Nanopartikel können auf ganz verschiedene Weisen hergestellt werden.^[23,31,32] Es kann zwischen Herstellungsverfahren in der Gasphase, den sogenannten Aerosol-Prozessen wie Flammenhydrolyse oder Sprühpyrolyse, und Herstellungsverfahren in der flüssigen Phase, wie Fällungs-, Sol-Gel- oder Hydrothermal-Prozessen, unterschieden werden. In der flüssigen Phase können Nanopartikel wie Titandioxid, Eisenoxid, Zirconiumoxid oder auch Silica als sogenannte Sole hergestellt werden. Als Ausgangsmaterial hierzu werden anorganische Salze oder Monomere sowie metallorganische Verbindungen verwendet, die über einen Hydrolyse-Kondensations-Mechanismus oder Oligomerisierung mit anschließender Keimbildung und Partikelwachstum in die entsprechenden Nanopartikel überführt werden. Ein weiteres Verfahren in der flüssigen Phase ist der Fällungsprozess, über den zum Beispiel Silberbromid-NP, Cadmiumsulfid-NP oder auch Silica-NP synthetisiert werden können.^[33] Nanopartikel aus Titan(IV)oxid, Aluminiumoxid, Zinkoxid oder Silica können auch in der Gasphase mittels Flammenhydrolyse synthetisiert werden. Hierbei wird das Reaktionsgas in der Flamme zu Partikeln umgesetzt, die sich anschließend zu Aggregaten und Agglomeraten zusammenlagern.^[33] Mit den unterschiedlichen Verfahren, sowohl in der flüssigen Phase als auch in der Gasphase, lässt sich eine Vielzahl von Nanopartikeln unterschiedlicher Zusammensetzung und Morphologie synthetisieren, wobei im Folgenden der Fokus auf der Herstellung von amorphen Silica-Partikeln liegt. Zu den amorphen Silica-Partikeln zählt die pyrogene Kieselsäure, die wie der Name schon andeutet, mittels Flammenhydrolyse hergestellt wird. Es handelt sich um ein synthetisch hergestelltes kolloidales Material, welches vor allem als Füllstoff eingesetzt wird.^[34-36] Es besitzt eine kettenförmige, verzweigte Aggregatstruktur und liegt als Pulver vor. Das großtechnische Verfahren zur Herstellung von pyrogenen Kieselsäuren mittels Flammen-

hydrolyse wurde 1941 von der ehemaligen Degussa AG entwickelt. Dabei werden in der Flamme Wasserstoff und Sauerstoff (aus der Luft) in Gegenwart von Siliciumtetrachlorid (SiCl_4) umgesetzt (Abbildung 2.1). In Gleichung 2.1 ist die chemische Reaktion zusammengefasst. In einem ersten Schritt reagieren Wasserstoff und Sauerstoff in einer Knallgasreaktion zu Wasser, welches anschließend mit Siliciumtetrachlorid zu der pyrogenen Kieselsäure und Salzsäure reagiert.^[36,37]



Die Edukte werden der Flamme gasförmig zugeführt, weshalb Siliciumtetrachlorid zuvor verdampft werden muss. Die Bildung des Siliciumdioxid findet in Bruchteilen einer Sekunde statt. Zunächst bilden sich im heißen Bereich der Flamme Nukleide, die durch Kollision zu größeren Tröpfchen verschmelzen. Im kälteren Bereich der Flamme beginnen die Tröpfchen auszuhärten und können bei einer erneuten Kollision nicht mehr vollständig verschmelzen/koaleszieren, sondern nur noch teilweise zusammenschmelzen. Es bilden sich Aggregate, die vollständig aushärten. Kollidieren Aggregate miteinander, kommt es zur Bildung von Agglomeraten, die durch schwache Wechselwirkungen miteinander verbunden sind und sich in einer geeigneten Matrix wieder redispersieren lassen. Zuletzt muss die Salzsäure, die an die Partikeloberfläche adsorbiert ist, entfernt werden. Die Eigenschaften der späteren pyrogenen Kieselsäure, wie spezifische Oberfläche, Teilchengröße und Oberflächenbeschaffenheit, können durch die Konzentration der Reaktionspartner, die Flammentemperatur und über die Verweilzeit des Gases im Verbrennungsraum eingestellt werden.^[36] Neben der pyrogenen Kieselsäure können auch Titandioxid und Aluminiumoxid mittels Flammenhydrolyse synthetisiert werden.^[33]

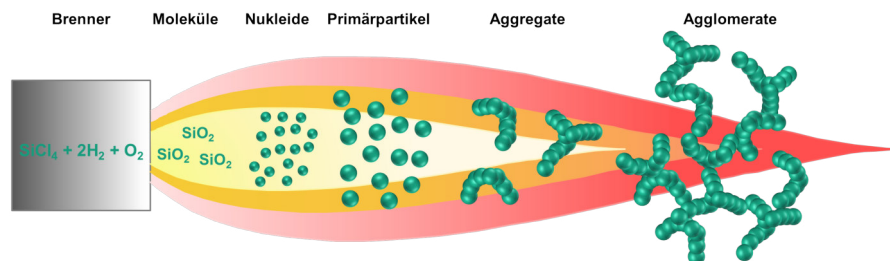
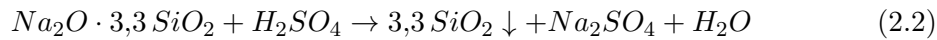
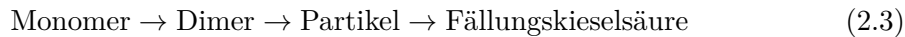


Abbildung 2.1. Schematische Darstellung der Partikelgenese in der Flamme. In Anlehnung an^[38].

Alternativ können amorphe Silica-Partikel auch über Fällungsprozesse hergestellt werden. Die Fällungskieselsäure zählt zu den wichtigsten Silica-Produkten.^[39,40] Sie wird durch das Umsetzen einer verdünnten Wasserglaslösung (flüssiges Natriumsilicat) mit Schwefelsäure unter Rühren und bei erhöhter Temperatur erhalten. Gleichung 2.2 zeigt den Verlauf der chemischen Reaktion.



Die Kieselsäure fällt aus, wenn der pH-Wert oberhalb von 7 liegt und die Lösung Elektrolyte/Flockmittel enthält.^[37] Erfolgt die Fällung unter sauren Bedingungen, entstehen Kieselgele.^[41] Je nach Anwendung können die Fällungsparameter, wie Durchflussrate, Temperatur, Rührgeschwindigkeit und Alkalianteil, gezielt eingestellt werden.¹ Der Polymerisationsverlauf ist im Folgenden dargestellt:



Das Partikelwachstum und die Aggregation können über die Salzkonzentration in der Dispersion eingestellt werden. Nach der Fällung folgt zunächst die Filtration, bei der die entstandenen Salze abgetrennt werden. Anschließend erfolgt die Trocknung mittels Sprühtrockner und falls erforderlich eine Granulierung. Man erhält eine große Vielfalt an Fällungskieselsäuren mit einer spezifischen Oberfläche im Bereich von 25 - 700 m²/g.² Wie auch die Fällungskieselsäure werden Kieselsole in der flüssigen Phase hergestellt. Als Sol wird eine stabile Dispersion aus kolloidalen Partikeln bezeichnet. Stabil bedeutet in diesem Kontext, dass die Partikel nicht agglomerieren oder sedimentieren (worauf in Kapitel 2.2 noch näher eingegangen wird). Handelt es sich bei dem Dispersionsmedium um Wasser, wird die Dispersion als Hydrosol bezeichnet, während bei organischen Flüssigkeiten von Organosolen gesprochen wird.³ Kolloidale Silica-NP oder auch Kieselsole können über verschiedene Syntheserouten hergestellt werden (Abbildung 2.2). Zum einen aus flüssigem Natriumsilicat über den Ionenaustauschprozess. Das verwendete Natriumsilicat wird aus natürlich vorkommendem Siliciumdioxid (Quarzsand in hoher Reinheit) durch Schmelzen bei einer Temperatur von 1200 - 1400 °C in Gegenwart von Natriumcarbonat gewonnen. Anschließend kann es unter Druck und durch Erhitzen in flüssiges Natriumsilicat, auch bekannt als Wasserglas, überführt werden. Aufgrund der hohen Viskosität wird das Wasserglas auf 2 - 6 Gew.% verdünnt. Danach werden die Natriumionen

¹Vergleiche^[42] Seite 579 f.

²Vergleiche^[42] Seite 579 und^[43] Seite 554 ff.

³Vergleiche^[42] Seite 5 und 12.

aus dem verdünnten Wasserglas über einen Ionenaustauscher entfernt, und es entsteht die instabile Kieselsäure, welche im Anschluss mithilfe von Natronlauge polymerisiert wird. Es entstehen Keimpartikel, die zu kolloidalen Silica-NP mit einer gewünschten Größe aufwachsen. Für das Partikelwachstum sind vor allem der pH-Wert, die Silica-Konzentration, die Menge an Alkali wie Na_2O und die Temperatur entscheidend.⁴

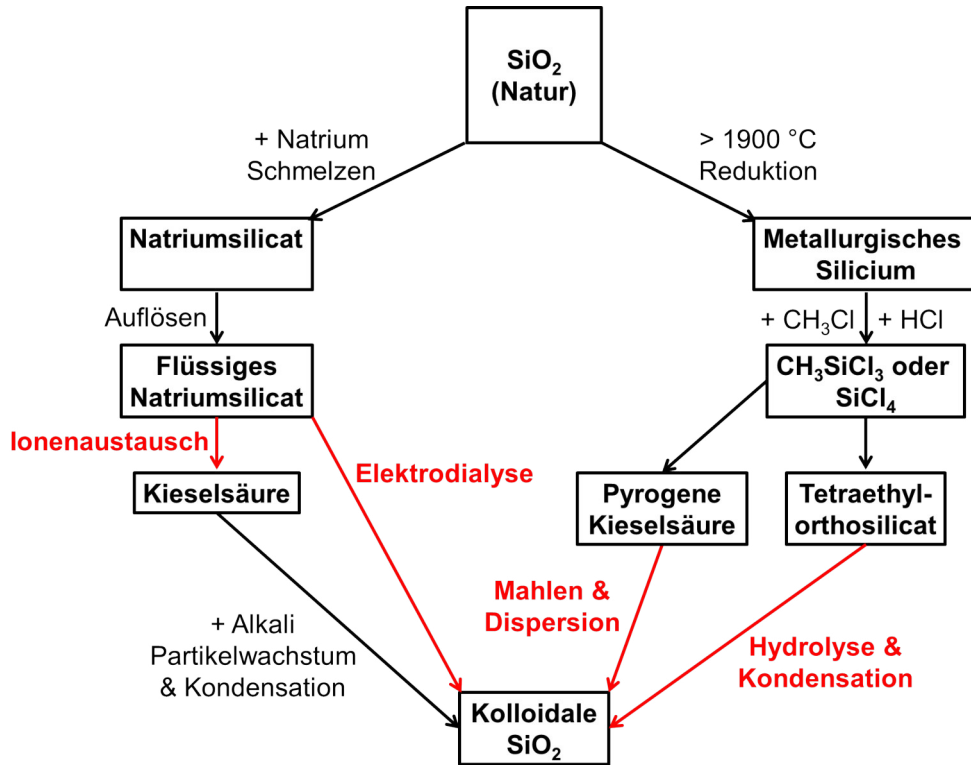


Abbildung 2.2. Übersicht der gängigsten Herstellungsverfahren für kolloidale Silica-Partikel. In Anlehnung an^[44].

Ein weiteres Verfahren zur Herstellung von kolloidalen Silica-NP ist die Hydrolyse und anschließende Kondensation von Tetraethoxysilan (TEOS) in Wasser und Alkohol (Methanol oder Ethanol), auch Stöberprozess genannt.^[46] Bei TEOS handelt es sich um ein Silanmonomer, das aus Siliciumtetrachlorid hergestellt wird, welches wiederum aus metallurgischem Silicium gewonnen wird. Das Silicium selbst wird durch die Reduktion von Quarzsand bei Temperaturen über 1900 °C in Gegenwart von Kohlenstoff erhalten. Der Stöber-Prozess zählt zu den Sol-Gel-Prozessen und läuft in mehreren Schritten ab, die durch verschiedenste Parameter wie pH, Dispergiermittel (Wasser, Methanol oder

⁴Vergleiche^[43] Seite 333 f. und^[44,45].

Ethanol), Konzentration von TEOS und die Temperatur beeinflusst werden.^[46] Wird die Reaktion im Sauren durchgeführt, neigen die Partikel zur Agglomeration/Aggregation, und es entsteht ein dreidimensionales Netzwerk mit einer gelartigen Struktur (Kieselgel). Kolloidale Silica-NP können auch über eine kontinuierliche Entfernung von Natriumionen aus der Wasserglaslösung mittels Elektrodialyse⁵ oder durch das Mahlen und die Peptisation von pyrogenen Kieselsäuren^[44] hergestellt werden. Die Eigenschaften der kolloidalen Silica-NP, die über letztere Methode hergestellt werden, hängen stark von den Eigenschaften wie Form, Reinheit und Aggregation der Ausgangspartikel ab.^[44] Je nach Herstellungsverfahren können der pH-Wert, die Partikelgröße, der Feststoffgehalt, die Art des Gegenion sowie die Konzentration der kolloidalen Silica-NP gezielt eingestellt werden. Sie liegen als isolierte Primärpartikel in einer meist wässrigen Dispersion vor. Aufgrund der großen Bandbreite an möglichen Einstellungen (Größe, Konzentration usw.) haben kolloidale Silica-NP ein sehr breites Anwendungsgebiet. Sie werden für die Siliciumwafer-Polierung, zur Saftklärung, im Dentalbereich oder auch als Zusatzstoff in Pigmenten eingesetzt, um diese beständiger gegen Umwelteinflüsse zu machen.^[45] Neben den hier gezeigten Verfahren zur Herstellung von synthetischen Kieselsäuren und kolloidalen Silica-NP gibt es noch weitere Varianten, wie die Synthese von Xerogelen und Aerogelen,^[37,47] die für die vorliegende Arbeit jedoch nicht relevant sind und darum nicht näher betrachtet werden.

2.1.2. Unterschiede der Silica-Partikeltypen

Aufgrund der unterschiedlichen Herstellungsverfahren in der flüssigen oder in der Gasphase besitzen die jeweils entstandenen Silica-Partikel verschiedene Eigenschaften. Kolloidale Silica-NP liegen als Primärpartikel dispergiert in einer wässrigen oder ethanolischen Flüssigkeit vor. Je nach Prozessparameter können sie eine Größe von 5 - 200 nm besitzen. Im Gegensatz dazu liegen die pyrogenen Kieselsäuren wie auch die Fällungskieselsäuren als aggregiertes Pulver vor, welches sich nicht mehr auf Primärpartikelgröße dispergieren lässt. Die Größe der Aggregate liegt bei 100 - 1000 nm und die Größe der Agglomerate bei 1 - 250 µm. Sowohl bei der Herstellung der pyrogenen Kieselsäure als auch der Fällungskieselsäure bilden sich Aggregate, die sich anschließend über schwache Wechselwirkungen (Van-der-Waals-Kräfte oder Wasserstoffbrückenbindungen (H-Brücken)) zu Agglomeraten zusammenlagern. Bei der pyrogenen Kieselsäure ist die Aggregatsstruktur überwiegend kettenförmig und verzweigt, während die Aggre-

⁵Vergleiche^[42] Seite 12.

gate der Fällungskieselsäure niedrig strukturiert vorliegen.^[36,38,48] Auch die spezifische Oberfläche der Silica-Partikel ist sehr verschieden. Fällungskieselsäuren besitzen neben der äußeren Oberfläche noch eine innere, die durch Poren gekennzeichnet ist. Für die pyrogene Kieselsäure liegt die spezifische Oberfläche nach BET im Bereich von 50 - 500 m²/g, für die Fällungskieselsäure im Bereich von 30 - 800 m²/g und für kolloidales Silica im Bereich 50 - 400 m²/g. Die einzelnen Silica-Partikel unterscheiden sich auch bezüglich ihrer Silanolgruppendifichten. Kolloidale Silica-NP und auch Fällungskieselsäuren haben eine Silanolgruppendifichte von 4,6 SiOH/nm², während die pyrogene Kieselsäure bedingt durch ihren Herstellungsprozess eine geringere Silanolgruppendifichte von 2,5 SiOH/nm² aufweist. Durch die höhere Silanolgruppendifichte sind die kolloidalen Silica-NP und die Fällungskieselsäure in der Lage, mehr Wasser zu binden, besitzen aber gleichzeitig auch eine höhere Restfeuchte nach ihrer Herstellung. Auch der pH-Wert der verschiedenen Silica-Produkte unterscheidet sich deutlich. Während eine wässrige pyrogene Kieselsäure Dispersion einen sauren pH-Wert von 3 - 5 besitzt, liegt der pH der Fällungskieselsäure eher im Alkalischen bei 5 - 9 und der pH-Wert der kolloidalen Silica-NP entweder im Alkalischen (pH-Wert: 8 - 11) oder im Sauren (pH-Wert: 3 - 5).⁶

2.1.3. Weitere für dieser Arbeit relevante Partikeltypen

Eisenoxid-NP

Neben Silica ist Eisenoxid ein für viele Anwendungen interessantes Partikelsystem. Es kommt in verschiedenen Modifikationen, wie γ -Fe₂O₃ (Maghemit), α -Fe₂O₃ (Hämatit) oder Fe₃O₄ (Magnetit), vor. Besonders Maghemit und Magnetit sind aufgrund ihrer ferrimagnetischen Eigenschaften und ihrer hohen Sättigungsmagnetisierung von großem Interesse.^[49-51] Magnetit kristallisiert in der inversen Spinell-Struktur, welche sich durch die unterschiedliche Besetzung der Oktaeder- und Tetraeder-Lücken von der Spinell-Struktur X²⁺(X³⁺)₂(O²⁻)₄ unterscheidet.^[52] Liegen die Eisenoxide als Nanopartikel vor, können sie superparamagnetische Eigenschaften besitzen. Das bedeutet, dass beim Anlegen eines äußeren Magnetfeldes eine hohe Magnetisierung resultiert, die beim Abschalten des äußeren Magnetfeldes wieder verschwindet. Superparamagnetismus tritt jedoch nur unterhalb einer bestimmten Partikelgröße auf, bei der die Nanopartikel nur noch aus einer einzigen magnetischen Domäne aufgebaut sind.^[49] Die Synthese von Eisenoxid-NP kann zum Beispiel über eine Ko-Fällung erfolgen, bei der zunächst Eisensalze in Wasser gelöst und anschließend mit einer Base wie Natronlauge oder

⁶Vergleiche^[43] Seite 622 ff.,^[42] Seite 578.

Ammoniak gefällt werden.^[49,53–55] Mithilfe von Salpetersäure können so entstandene Nanopartikeldispersionen stabilisiert und ein Ferrofluid gebildet werden.^[56,57] Eisenoxid-NP haben ein breites Anwendungsgebiet, das von der Abwasserreinigung^[58] bis hin zur Biomedizin reicht. Hier werden sie für die Magnetresonanz-Bildgebung, als Drug Delivery System oder bei der Therapeutischen Hyperthermie eingesetzt.^[59,60]

Layered double hydroxides

Ein interessantes Hydroxid-basiertes Partikelsystem sind Layered double hydroxides (LDHs). Es handelt sich um anorganische Schichthydroxide mit einer Hydrotalkitkristallstruktur.^[61] Sie werden meist synthetisch hergestellt und enthalten positiv geladene Brucitschichten aus gemischten Metallhydroxiden. Austauschbare Anionen, die sich in den Zwischenschichten befinden, können die positive Ladung kompensieren. Die chemische Zusammensetzung der LDHs kann mit $[M(II)_{1-x}M(III)_x(OH_2)]^{x+}(A^{m-})_{x/m} \cdot n H_2O$ beschrieben werden, wobei M(II) Mg, Co, Ni usw. sein kann und M(III) Al, Cr, Fe, usw. A ist ein austauschbares Zwischenschichtanion wie zum Beispiel ein Halogenid, ein Nitrat oder ein Carbonat, welches über verschiedene Methoden eingeführt werden kann.⁷ LDHs haben aufgrund ihrer vielfältigen Zusammensetzungen ein sehr breites Anwendungsgebiet. Sie werden unter anderem als Adsorber für Anionen wie Phosphat zur Abwasserreinigung verwendet,^[58] sowie zur Adsorption von Gasen (CO₂).^[63] Da es möglich ist, verschiedene Substanzen zu interkalieren, d. h. in die Zwischenschichten einzulagern, sind sie auch für den Wirkstofftransport von Medikamenten geeignet.^[64,65] Sie können in der Elektrochemie als Elektrokatalysator in Brennstoffzellen oder als Anodenmaterial in Lithium-Ionen-Batterien,^[66] als Flammenschutzmittel^[67,68] sowie als Säurefänger^[69] verwendet werden.

2.2. Partikeldispersionen

Als Kolloide werden in einem Dispersionsmedium fein verteilte Partikel bezeichnet, die in einem Größenbereich von 1 - 1000 nm liegen. In diesem Bereich werden Wechselwirkungen überwiegend von Van-der-Waal- und Oberflächenkräften dominiert, weshalb diese auch die Stabilität der Dispersion maßgeblich bestimmen. Das Dispersionsmedium kann generell ein Gas, ein Feststoff oder eine Flüssigkeit sein, wobei im Folgenden immer von einer Flüssigkeit ausgegangen wird.⁸ Aufgrund ihrer hohen freien Oberflächenenergie

⁷Vergleiche^[62] Seite 376 ff.

⁸Vergleiche^[42] Seite 1 ff.

sind kolloidale Dispersionen thermodynamisch instabil und neigen zur Agglomeration. Dies ist auch auf das große Oberflächen-zu-Volumenverhältnis der Partikel zurückzuführen. Grenzflächenprozesse, wie die Solvatisierung oder die Bildung einer Schutzschicht, können die Partikeldispersion stabilisieren. Mit den Termini lyophil (Lösemittel-liebend) und lyophob (Lösemittel-abstoßend) lässt sich die Tendenz zur Benetzbarkeit oder Solvataion einer Oberfläche oder funktionellen Gruppe beschreiben. Handelt es sich bei dem Lösemittel um Wasser, werden die Termini hydrophil und hydrophob verwendet. Dispersionen mit lyophilen Kolloiden lassen sich über die Ausbildung einer Solvathülle stabilisieren, während lyophobe Kolloide durch eine Schutzschicht stabilisiert werden können.⁹

Auch getrocknete Partikel (z.B. pyrogene Kieselsäuren), die als Agglomerate vorliegen, können durch mechanische Bearbeitung (z.B. Mahlen oder Ultraschall) in einem geeigneten Medium in kleinere Partikelaggregate dispergiert werden, was zu einer Vergrößerung der Partikeloberfläche führt. Die neu entstandene Oberfläche muss jetzt wiederum stabilisiert werden, um die Partikel vor Reagglomeration zu schützen. Dabei spielt das Dispersionsmedium eine entscheidende Rolle. Je größer die Grenzflächenspannung zwischen der Flüssigkeit und dem Feststoff (Partikel) ist, desto ausgeprägter ist die Kraft, die Grenzfläche zu reduzieren und zu agglomerieren oder zu koagulieren.^[71]

Es gibt verschiedene Möglichkeiten, Partikeldispersionen zu stabilisieren. Es kann zwischen einer sterischen und einer elektrostatischen Stabilisierung unterschieden werden. Die elektrostatische Stabilisierung beruht auf der Abstoßung gleichnamig geladener Partikeloberflächen. Die Oberflächenladungen können über geladene chemische Gruppen oder über Adsorption von Ionen aus dem Dispersionsmedium auf die Partikeloberfläche gelangen. Die Ladung um den Partikel ist in einer Doppelschicht angeordnet. Zur Beschreibung der elektrochemischen Doppelschicht gibt es verschiedene Modelle wie das Helmholtz-Modell und das Gouy-Chapmann-Modell, die jedoch lediglich einen kleinen Teil der Doppelschicht abbilden und erklären. Eine umfassendere Erklärung liefert die Stern-Doppelschicht. Sie kombiniert die starre und die diffuse Schicht und geht davon aus, dass die Größe von Ionen endlich ist und somit nur eine bestimmte Annäherung an die Elektrode möglich ist.¹⁰ Übertragen auf Partikeldispersionen bedeutet das, dass es bei der Annäherung von zwei Partikeln aufgrund der Brownschen Molekularbewegung zur Überlagerung ihrer geladenen Doppelschichten und somit zur Abstoßung kommt. Gleichzeitig verursachen Van-der-Waals-Kräfte eine Anziehung zwischen den Partikeln. Sind die anziehenden Kräfte stärker als die abstoßenden Kräfte, verliert die Dispersion ihre

⁹Vergleiche^[10] Seite 168 f. und^[70] Seite 3 ff.

¹⁰Vergleiche^[70] Seite 174 ff.^[72] Seite 27 ff. und^[73].

Stabilität und es kommt zur Aggregation der Partikel.^[74,75] Dieser Zusammenhang lässt sich mit der DLVO-Theorie, die nach Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek benannt wurde, beschreiben.^[76,77] Dabei wird die Potentialenergie der Partikel in Abhängigkeit vom Partikelabstand betrachtet (Abbildung 2.3).

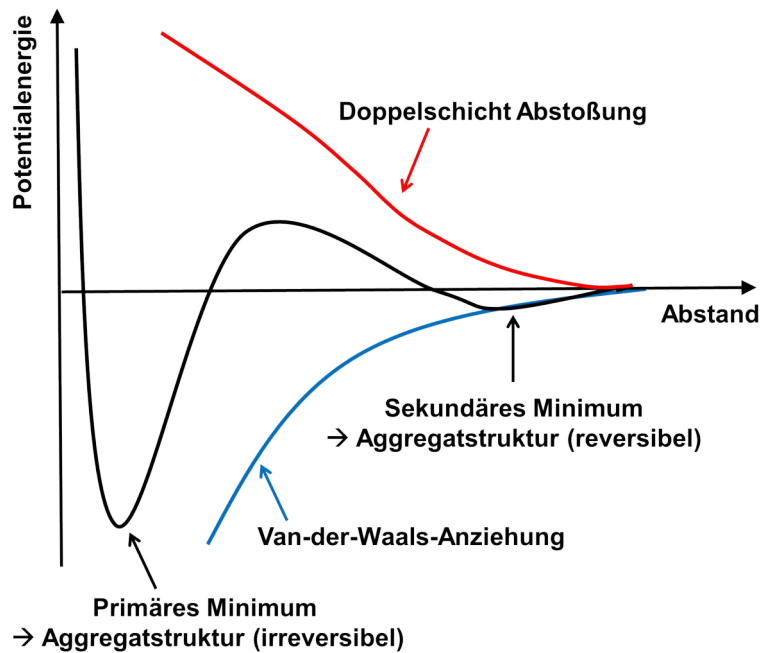


Abbildung 2.3. Graphische Darstellung der Änderung der Potentialenergie mit zunehmendem Partikelabstand nach der DLVO-Theorie. In Anlehnung an^[70] Seite 220.

Kollidieren zwei Partikel mit ausreichender Energie, überwinden sie die abstoßenden Kräfte und gelangen in das primäre Minimum, in dem sich die Partikel so nah sind, dass die Van-der-Waals-Anziehung überwiegt und Aggregate entstehen. Um diese Aggregate wieder aufzubrechen, muss die Energie aufgebracht werden, die nötig ist, die Hydrathülle eines Partikels zu entfernen. Neben dem primären Minimum gibt es ein sekundäres Minimum, in dem die Partikel einen größeren Abstand zueinander besitzen. Hier kommt es nur zu schwachen attraktiven Wechselwirkungen zwischen den Partikeln, und es entstehen Agglomerate, die durch eine geringe kinetische Energie wieder dispergiert werden können.¹¹ Für eine thermodynamisch stabile Partikeldispersion muss die Doppelschicht-Abstoßung zwischen den Partikeln groß genug sein, um ein Agglomerieren bzw. Aggregieren zu verhindern.

¹¹Vergleiche^[78] Seite 326 ff.

Die sterische Stabilisierung von Partikeln kann durch die Adsorption oder kovalente Bindung von oligomeren oder polymeren Dispergiermitteln/Additiven erfolgen. Der Stabilisierungsmechanismus hängt von der Struktur und der Größe der adsorbierten Polymerschicht ab. Kommt es zur Annäherung zwischen zwei Partikeln, treffen die Polymerketten aufeinander und beginnen sich zu durchdringen, was in einer Erhöhung der lokalen Polymerkettenkonzentration resultiert. Der daraus entstehende osmotische Druck lässt die Flüssigkeitsmoleküle in die verzweigte Polymerschicht wandern, und es kommt zu einer Auftrennung der Partikel (entropische Abstoßung). Zusätzlich haben die Polymerketten im Dispersionsmedium einen energetisch günstigeren Energiezustand, als wenn die Ketten sich berühren (energetischer Effekt). Auf diese Weise wird ein Gleichgewicht zwischen den abstoßenden und anziehenden Kräften erreicht. Die Dicke der adsorbierten Polymerschicht ist entscheidend dafür, ob der Abstand zwischen den Partikeln groß genug ist, um die Van-der-Waals-Anziehungskräfte zu überwinden. Für eine ausreichende Stabilisierung müssen die Polymere ein Molekulargewicht von mindestens 5000 g/mol aufweisen. Häufig treten die beiden vorgestellten Stabilisierungsmechanismen kombiniert auf, was als elektrosterische Stabilisierung bezeichnet wird.^[71] Zur Verbesserung der Stabilität von Partikeldispersionen kann die Oberfläche der Partikel modifiziert werden, worauf im nächsten Kapitel näher eingegangen wird.^[74,79]

2.3. Modifizierung von Partikeln

Die Oberflächen von Nanopartikeln verfügen je nach Herstellungsmethode über verschiedene Eigenschaften hinsichtlich Polarität, Ladung und chemischer Gruppen. Für viele Anwendungen ist es essentiell, die Nanopartikel zu modifizieren/funktionalisieren, um Aggregation zu vermeiden, oder die Partikel mit neuen Funktionalitäten auszustatten und so die Oberflächeneigenschaften gezielt anzupassen. Die Modifizierung der Partikel mit speziellen Oberflächenmolekülen kann auf unterschiedliche Weise erfolgen, worauf im Folgenden eingegangen wird.

2.3.1. Kovalente Anbindung

Eine vielfach genutzte Möglichkeit, Nanopartikel (mit Hydroxygruppen) zu modifizieren, ist die Silanisierung. Silane sind hybride siliciumhaltige Verbindungen, die aus einem organischen Rest und einer hydrolysierbaren Gruppe wie einer Alkoxygruppe oder Halogenen bestehen.^[80,81] Der organische Rest kann eine Alkylgruppe oder eine funktio-

nelle/reaktive Gruppe, wie Mercapto-, Amino-, Isocyanato- oder Vinylgruppe, sein. Aufgrund ihres hybriden anorganisch-organischen Charakters sind Silane in der Lage, eine Bindung zwischen organischen und anorganischen Materialien zu vermitteln.^[82] Die am häufigsten verwendeten Silane besitzen einen organischen Substituenten und drei Alkoxygruppen, welche in einem ersten Schritt hydrolysiert werden. Methoxygruppen reagieren unter denselben Hydrolysebedingungen wesentlich schneller als Ethoxygruppen, wobei letztere aufgrund der unbedenklicheren Abgangsgruppe (Ethanol) häufiger verwendet werden.^[83] Die so entstandenen Hydroxygruppen sind in der Lage, über H-Brücken an die Silanolgruppen auf der Partikeloberfläche zu koordinieren und anschließend zu kondensieren. Je nach chemischer Zusammensetzung und Größe der Partikel, Struktur des organischen Rests und Konzentration des Silans sowie Reaktionsbedingung (Lösemittel, pH, Temperatur usw.) können zunächst auch Oligomere durch die Kondensation der Silane untereinander entstehen, die dann anschließend entweder mit der Partikeloberfläche reagieren oder gesättigt vorliegen.^[81,83–85] Statistisch betrachtet reagiert nur eine Hydroxygruppe des Silans mit der Partikeloberfläche, während die verbleibenden beiden Hydroxygruppen entweder mit Hydroxygruppen eines weiteren Silans reagieren oder frei vorliegen.^[84] In Abbildung 2.4 ist die Silanisierung der Oberfläche eines Silica-NP mit einem Ethoxysilan vereinfacht schematisch dargestellt.

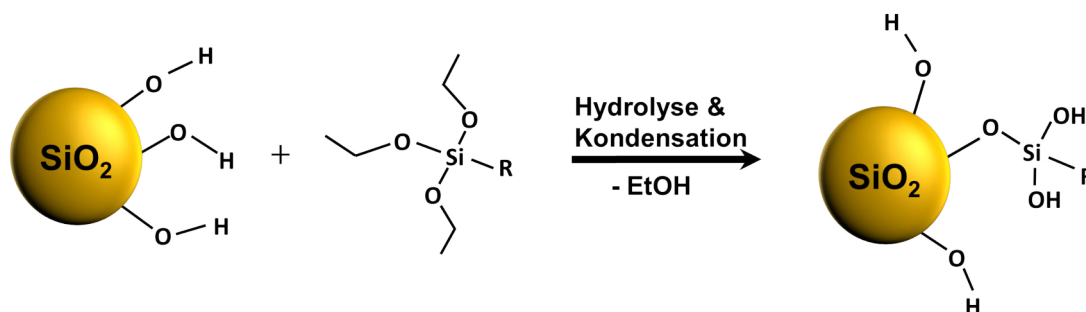


Abbildung 2.4. Schematische Darstellung der Anbindung eines Triethoxysilans an eine Silica-Oberfläche. Die Abbildung wurde bereits veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Wiley-VCH wiederverwendet. Originalartikel: C. Stauch *et al.*, *Part. Part. Syst. Charact.*, **2018**, 281, 1800328.

Die Hydrolyse wird im sauren Milieu begünstigt, während die Kondensation im basischen schneller abläuft, weshalb der pH des Reaktionsmediums einen großen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit der einzelnen Schritte hat.^[81,86–88] Als Reaktionsmedium für die Modifizierung wird häufig ein Gemisch aus Wasser und einem organischen

Lösemittel wie Ethanol verwendet.^[89–91] Ob es sich bei der entstandenen Bindung zwischen Silan und der Partikeloberfläche um eine kovalente oder eine adsorptive Bindung handelt, lässt sich zum Beispiel mithilfe von Infrarotspektroskopie oder Festkörper-Kernspinresonanzspektroskopie bestimmen.^[86,92,93]

Mit der Silanisierung lassen sich die Oberflächeneigenschaften von Nanopartikeln chemisch an ein Matrixsystem, wie zum Beispiel ein Polymer oder eine unpolare Flüssigkeit, gezielt anpassen.^[94,95] Vor allem die hydrophilen Oberflächen von kolloidalen Silica-NP werden häufig mit Alkylsilanen modifiziert,^[96,97] um sie so zu hydrophobieren und entsprechend der Matrix, zum Beispiel Elastomere, anzupassen. Auch die Oberfläche von Fällungskieselsäuren oder pyrogenen Kieselsäuren können mittels Silanisierung hydrophobiert werden.^[98,99] Für die Silanisierung von Eisenoxid-NP werden die Partikel häufig mit einer Silica-Schale ausgestattet und diese anschließend mit Silan modifiziert.^[90] Es ist jedoch auch möglich, die Eisenoxid-NP direkt mit einem Silan, wie Aminopropyltriethoxysilan, zu modifizieren.^[100–102] Auch Titandioxid-NP können mithilfe von Silanen mit unterschiedlichen organischen Gruppen wie Amin- oder Alkylgruppen modifiziert werden.^[103,104] Die Silanisierungsreaktion ist bei diesem Partikeltyp auch in Abwesenheit von Lösemitteln möglich. So können Titandioxid-NP mit Alkyltrimethoxysilanen verschiedener Kettenlänge in einer Autoklavenreaktion mit CO₂ modifiziert werden.^[105] Neben den klassischen Nanopartikeln lassen sich auch LDHs mit Silanen modifizieren.^[106,107] Um eine radikalische Polymerisation der LDH-Partikel mit N-Isopropylacrylamid zu ermöglichen, kann Methacryloxypropyltrimethoxysilan verwendet werden.^[108]

2.3.2. Adsorptive Anlagerung

Die Modifizierung/Funktionalisierung von Nanopartikeln (mit Hydroxygruppen) wie Silica-NP kann auch adsorptiv erfolgen. Dabei können zum Beispiel die im Alkalischen negativ geladenen Silica-NP mit einem kationischen Tensid wie Cetyltrimethylammoniumbromid wechselwirken und somit elektrostatisch stabilisiert werden, wodurch eine Agglomeration der Partikel verhindert wird.^[109,110] Besitzen die Nanopartikel eine positive Ladung, können anionische Tenside verwendet werden. Darüber hinaus können auch Polycarboxylatether (PCE) wie Melpers[®] für eine adsorptive Anlagerung verwendet werden. Das Bürstenpolymer ist aus einem Backbone mit Carboxylat- und Polyethylenglycolseitenketten (PEG) aufgebaut (Abbildung 2.5 a). Die Carboxylatgruppen liegen im Alkalischen weitestgehend deprotoniert vor, was in einer elektrostatischen Abstoßung zwischen dem dadurch negativ geladenen Backbone und der ebenfalls negativ geladenen

Silica-NP-Oberfläche resultiert. Eine adsorptive Anbindung kann somit im alkalischen Milieu nur über die PEG-Seitenketten erfolgen, welche über H-Brücken an die Partikeloberfläche koordinieren können (Abbildung 2.5 b). Für die Adsorption ist die Dichte und die Länge der PEG-Ketten entscheidend. Sind die PEG-Seitenketten ausreichender lang, können sie die negative Ladung der Carboxylatgruppe abschirmen. Auch eine Verringerung der Anzahl an Carboxylatgruppen führt zu einer geringen elektrostatischen Abstoßung mit der Partikeloberfläche und begünstigt somit die Adsorption. Gleichzeitig nimmt dadurch die Dichte der PEG-Seitenketten zu, was ebenfalls zu einer besseren Adsorption führt. Überschreitet die Dichte der PEG-Seitenketten jedoch einen bestimmten kritischen Wert, verlieren die Seitenketten ihre Flexibilität und eine Adsorption an die Partikeloberfläche wird erschwert.^[111]

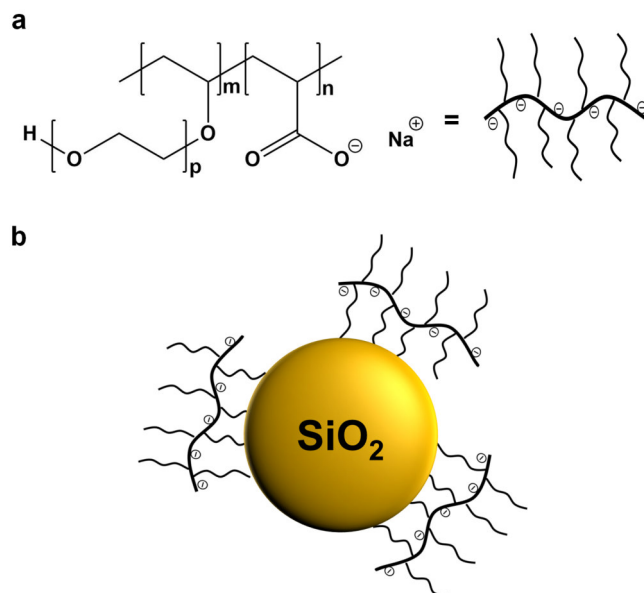


Abbildung 2.5. Strukturformel von Melpers® (a) und Adsorption an eine Silica-Partikeloberfläche (b). In Anlehnung an^[111].

PCEs werden in vielen Bereichen als Dispergiermittel eingesetzt.^[71] Vor allem anorganische Partikel lassen sich so elektrosterisch stabilisieren.^[112,113] Kolloidale Aluminiumoxidpartikel können mit Melpers® in Wasser oder in einer Nickellösung stabile Dispersionen bilden. In diesem System überwiegt die sterische Stabilisierung der Partikel mit den PEG-Seitenketten des PCEs, was auf die relativ geringe Ladungsdichte am Backbone zurückzuführen ist.^[114,115] Koch *et al.* berichten von einer

elektrosterischen Stabilisierung von Titandioxidpartikel in physiologischen Flüssigkeiten mithilfe von PCE.^[116] Auch Kaolinit-Partikel können unter alkalischen Bedingungen mit PCE stabilisiert werden. In geringer Dosierung ist das Polymer in der Lage, die Kaolinit-Partikel über H-Bindungen zu verbrücken und ein Netzwerk auszubilden, was zu einer Erhöhung der Viskosität der Suspension führt. Wird jedoch der Anteil an PCE erhöht, können die Partikel vollständig durch das Polymer bedeckt werden und so die Viskosität der Suspension verringern.^[117]

2.4. Charakterisierung der Oberflächeneigenschaften von Partikeln¹²

Trotz jahrelanger Fortschritte in der Nanopartikelforschung bleibt insbesondere die Charakterisierung von Nanopartikeloberflächen eine große Herausforderung. Für viele Anwendungen ist es essentiell, die Partikeloberflächen mit funktionellen Gruppen zu modifizieren, um so eine Kompatibilität mit ihrer Umgebung, wie zum Beispiel Elastomermatrices, zu ermöglichen.^[12,94,118,119] Auch für die Stabilisierung von Suspensionen und Emulsionen ist eine kontrollierte Modifizierung der Nanopartikel wichtig.^[120–124] Für letztere sind besonders modifizierte Silica-NP geeignet, um sogenannte Pickering-Emulsionen zu stabilisieren.^[125–127] Um eine kontrolliert/gezielt einstellbare Modifizierung der Nanopartikeloberfläche zu ermöglichen, muss die Oberflächenpolarität quantitativ charakterisiert werden, woran die standardmäßig in der Partikeltechnologie eingesetzten Analysemethoden jedoch scheitern.

Mit analytischen Verfahren wie Infrarotspektroskopie oder Raman-Spektroskopie kann generell das Vorhandensein von organischer Gruppen auf der Partikeloberfläche nachgewiesen werden.^[128,129] Um die Menge an organischen Stoffen auf den Nanopartikeln zu quantifizieren, wird die differentielle thermogravimetrische Analyse (TGA), idealerweise gekoppelt mit der Massenspektrometrie, verwendet.^[12,13] Darüber hinaus können mittels (Festkörper) Kernspinresonanz-Spektroskopie (NMR, engl.: nuclear magnetic resonance) Informationen über die Bindungsart der organischen Moleküle auf der Partikeloberfläche erhalten werden.^[130–133] Die Kleinwinkel-Röntgenstreuung (SAXS) gekoppelt mit der Kleinwinkel-Neutronenstreuung (SANS) ermöglicht die *in-situ*-Analyse von organischen Ligandenhüllen auf der Partikeloberfläche.^[134] In Kombination können diese bei-

¹²Dieser Abschnitt wurde bereits veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Wiley-VCH übersetzt und wiederverwendet. Originalartikel: C. Stauch *et al.*, *Part. Part. Syst. Charact.*, **2018**, 281, 1800328.

den Methoden zu einem tiefergehenden Verständnis der Benetzbarkeit/Dispergierbarkeit von Partikeln auf molekularer Ebene beitragen. Derzeit genügen die hier verfügbaren Erkenntnisse allerdings nicht, um die Oberflächenchemie auf molekularer Ebene mit der Partikelebene zu verknüpfen, d.h. um Vorhersagen zur Dispergierbarkeit von Nanopartikeln in verschiedenen Flüssigkeiten zu machen. Für die Einbringung von Nanopartikeln in eine Elastomermatrix müssen die Oberflächeneigenschaften, insbesondere das Maß der Polarität der Nanopartikel bekannt sein. Benetzbarkeitsmessungen, die mittels Kontaktwinkelmessung durchgeführt werden, liefern erste Informationen über den Grad der Hydrophilie/Hydrophobizität von der Oberfläche eines Materials. Für Partikel können solche Methoden allerdings nur bedingt Informationen liefern, da neben der geometrischen Einschränkungen auch die Rauigkeit der Partikel den Kontaktwinkel eines Tröpfchens signifikant verändern kann.^[135–140]

Somit bietet keines der genannten Verfahren die Möglichkeit, den Grad der Polarität der Partikeloberfläche quantitativ zu bestimmen. Bisher können nur qualitative Methoden verwendet werden, um den Polaritätsgrad von modifizierten Partikeln visuell zu beurteilen, indem die Partikel in verschiedenen Flüssigkeiten dispergiert und die entstehenden Dispersionen als stabil oder nicht stabil bewertet werden.^{[141][142]} Um klar definierte Komposite oder Emulsionen auf Basis von Nanopartikeln für einen bestimmte Zielsetzung zu erhalten, existieren nur empirische Kenntnisse und Methoden. Für neue Nanopartikelklassen sind daher neue Methoden erforderlich, um auch quantitativ zu beschreiben, ob stabile Nanopartikeldispersionen erfolgreich hergestellt werden können oder nicht. Deshalb werden im Folgenden neben den Dispergierbarkeitsuntersuchungen auch noch die Hansen-Dispergierbarkeitsparameter und der Reichardt-Farbstoff diskutiert.

2.4.1. Bestimmung der Oberflächeneigenschaften von Partikeln mittels Dispergierbarkeitsuntersuchungen

Zur Charakterisierung und Beurteilung der Oberflächeneigenschaften von Partikeln im Allgemeinen oder funktionalisierten/modifizierten Partikeln im Speziellen können Dispergierbarkeitsuntersuchungen durchgeführt werden. Dazu werden die Partikel in Flüssigkeiten mit verschiedenen Polaritäten (zum Beispiel Wasser, Ethanol oder Toluol) oder in Zweiphasensystemen (organisch und wässrig) dispergiert und ihr Verhalten beobachtet.^[141–144] Liu *et al.* redispergieren lumineszierende Silica-NP Pulver in verschiedenen organischen Flüssigkeiten und beobachten die Lumineszenz mit einer UV-Lampe. Bei instabilen Dispersionen sedimentieren die Partikel und verringern damit die Lumineszenz der Dispersion.^[145] Die Redispergierbarkeit von Partikeln kann auch über Sedimentati-

onsanalysen untersucht werden. Die Ausbildung einer stabilen Dispersion wird dadurch begünstigt, dass die Oberflächenpolarität der Partikel ähnlich ist wie die der Flüssigkeit.^[146] Um die Benetzbarkeit von mit Octadecylsilan modifizierten Silica-Partikeln zu untersuchen, wurden diese in Methanol/Wasser-Mischungen mit verschiedenen Volumenverhältnissen gegeben und das Verhalten der Partikel visuell beobachtet. Mit abnehmendem Methanolgehalt nimmt die Benetzbarkeit der Silica-Partikel ab, bis sie in reinem Wasser nicht mehr benetzt werden konnten.^[147] Besteht das Zweiphasensystem aus einer wässrigen und einer organischen (Öl) Phase, können Nanopartikel entstehende Emulsionen stabilisieren. Die Stabilität sowie die Art der gebildeten Emulsion (Öl-in-Wasser (o/w) oder Wasser-in-Öl (w/o)) hängt entscheidend von der Oberflächenpolarität der Nanopartikel ab.^[148–154] Hydrophobe Partikel stabilisieren tendenziell eher w/o-Emulsionen, während hydrophile Partikel eher o/w-Emulsionen stabilisieren.^[148,152,153] Zudem lassen sich mit schwach hydrophilen oder hydrophoben Partikeln wesentlich stabilere Emulsionen bilden als mit sehr hydrophoben/hydrophilen Partikeln.^[149]

2.4.2. Bestimmung der Oberflächeneigenschaften von Partikeln mit dem Hansen-Dispergierbarkeitsparameter¹³

Ein neu entwickelter Ansatz zur Bestimmung der Oberflächeneigenschaften von Nano- und Mikropartikeln sind die Hansen-Dispergierbarkeitsparameter (HDP). Sie beruhen auf den sogenannten Hansen-Löslichkeitsparametern (HSP), mit denen die Beurteilung der Kompatibilität von verschiedenen molekularen Verbindungen, insbesondere Polymeren und Lösungsmitteln, möglich ist.^[155] Die meisten Löslichkeitsparameter, die ursprünglich für Moleküle entwickelt wurden, basieren auf der indirekten Bestimmung der Löslichkeit. Der Hansen-Ansatz basiert auf dem Konzept des Hildebrandt-Löslichkeitsparameters (HP) δ , welcher die Quadratwurzel der kohäsiven Energiedichte ist (Gleichung 2.4).

$$\delta = \sqrt{\frac{\Delta H_v - RT}{V_m}} \quad (2.4)$$

Die kohäsive Energiedichte ist die Verdampfungsenthalpie oder auch Verdampfungswärme (ΔH_v) einer Verbindung geteilt durch ihr molares Volumen (V_m) in der kondensierten Phase.^[156] Im Gegensatz zu Hildebrand verwendet Hansen drei verschiedene

¹³Teile dieses Abschnitts wurden bereits veröffentlicht und werden hier mit Erlaubnis von Wiley-VCH übersetzt und wiederverwendet. Originalartikel: C. Stauch *et al.*, *Part. Part. Syst. Charact.*, **2018**, 281, 1800328.

Parameter für die kohäsive Energiedichte. Jeder der drei Parameter repräsentiert eine Wechselwirkung: Erstens die dispersen Wechselwirkungen δ_D , die den Beitrag von unpolaren London-Wechselwirkungen beschreiben, zweitens die polaren Wechselwirkungen δ_P , die die Wechselwirkungen zweier permanenter Dipole beschreiben und drittens die H-Brücken δ_H , die die Fähigkeit des Elektronenaustauschs auf der Grundlage des Lewis Säure- und Basen-Konzepts erklären (Gleichung 2.5).^[156,157]

$$\delta = \sqrt{\delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2} \quad (2.5)$$

Dies ermöglicht die Erzeugung eines dreidimensionalen (3D) Parameterraums mit drei verschiedenen Koordinaten (Abbildung 2.6).

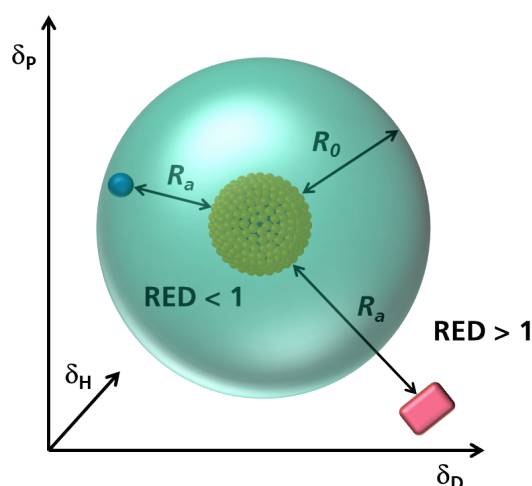


Abbildung 2.6. 3D Hansen-Raum mit den drei Löslichkeitsparametern δ_D , δ_P und δ_H . Gute Flüssigkeiten (blaue Kugel) liegen in der Hansen-Kugel (grüne Kugel) und schlechte Flüssigkeiten (roter Quader) liegen außerhalb. Die Abbildung wurde bereits veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Wiley-VCH wiederverwendet. Originalartikel: C. Stauch *et al.*, *Part. Part. Syst. Charact.*, **2018**, 281, 1800328.

Wie bei jedem Ansatz, der sich mit Löslichkeitsparametern befasst, basieren die HSP auf dem Grundsatz „Gleiches löst Gleiches“, d.h. die Löslichkeit der zu untersuchenden Substanz wird in einem definierten Satz von Flüssigkeiten mit bekannten HSP untersucht.¹⁴ Indem das Zielmolekül in verschiedene Flüssigkeiten mit bekannten HSP-Koordinaten gegeben wird und diese in „gut“ (Zielmolekül kann gelöst werden) und „schlecht“ (Zielmolekül kann nicht gelöst werden) eingeteilt werden, können Löslichkeitsbereiche in-

¹⁴Vergleiche^[158] Seite 1 ff.

nerhalb des 3D-Interaktionsraums identifiziert werden. Wird schließlich eine Kugel um alle als „gut“ bewerteten Flüssigkeiten gezogen, gibt das Zentrum der Kugel die HSP des unbekanntes Zielmoleküls an (Abbildung 2.6). Einmal bestimmt, werden geeignete Lösungsmittel anhand ihrer HSP-Koordinaten identifiziert.

R_a beschreibt hier den Abstand zwischen einer gelösten Substanz und einem Lösemittel:

$$R_a = \sqrt{4(\delta_{D1} - \delta_{D2})^2 + (\delta_{P1} - \delta_{P2})^2 + (\delta_{H1} - \delta_{H2})^2} \quad (2.6)$$

Für ein stabiles System sind die Eigenschaften der gelösten Substanz und die des Lösemittelmoleküls ähnlich und R_a somit klein (Abbildung 2.6 blauer Kreis). Große Werte für R_a hingegen weisen auf eine schwache Wechselwirkung zwischen der zu lösenden Substanz und der Flüssigkeit (Abbildung 2.6 roter Quader) hin. Der Radius der Kugel R_0 beschreibt das Maximum von R_a für eine Flüssigkeit, um noch als gut eingestuft zu werden. Um dieses Verhalten zu quantifizieren, wurde die relative Energiedifferenz RED definiert:

$$RED = \frac{R_a}{R_0} \quad (2.7)$$

Ist der Wert für $RED > 1$, handelt es sich um ein schlechtes Lösemittel, ist $RED < 1$, um ein gutes. Je näher die Position des gewählten Lösungsmittels und der untersuchten Verbindung zusammenliegen, desto höher ist die Löslichkeit und umgekehrt.¹⁵ Es muss jedoch beachtet werden, dass das ganze Bewertungssystem sehr willkürlich ist, da es für verschiedene Substanzen verschiedene Bewertungskriterien gibt.

Wie in der Literatur an vielen Stellen gezeigt wird, ist dieser Ansatz prinzipiell auf partikuläre Systeme übertragbar.^[156,157,159–169] Hier muss allerdings erwähnt werden, dass beim Übergang von Molekülen zu dispersen Systemen eine Grenze überschritten wird, da Moleküle thermodynamisch stabil sind, während Partikel aufgrund der Grenzfläche thermodynamisch instabil sind. Da die thermodynamischen Grundlagen der HSP bei der Übertragung auf kolloidale Systeme keine Gültigkeit mehr besitzen, wurde der Begriff Hansen-Dispergierbarkeitsparameter (HDP) von Süß *et al.* eingeführt, um partikuläre Systeme zu diskutieren.^[157]

Um die sterischen Wechselwirkungen, die zwischen den einzelnen Partikeln und zwischen den Partikeln und der Flüssigkeit auftreten, in einer Dispersion zu beschreiben, können Dispergierbarkeitsparameter verwendet werden. Sie sind eine wichtige Methode, da sie den Ursprung der Wechselwirkung (dispenser, polarer und H-Brücken-Anteil) erklären können. Zur Anwendung der HDP kann ein von Süß *et al.* entwickeltes, standardisiertes

¹⁵Vergleiche^[158] Seite 8.

und objektives Mess- und Auswerteverfahren zur Unterscheidung von Flüssigkeiten in „gut“ (geeignetes Dispersionsmedium) und „schlecht“ (kein geeignetes Dispersionsmedium) mittels analytischer Zentrifugation (AC) verwendet werden.^[157] Als Maß dient die relative Sedimentationszeit (RST) der Partikel. Mithilfe der RST-Werte kann ein anfänglicher HDP unter Verwendung der HSPiP-Software (enthält über 1000 Flüssigkeiten) ausgehend von den zwei am besten bewerteten Flüssigkeiten berechnet werden. Dies ist darauf zurückzuführen, dass für die Bildung einer Dispergierbarkeitskugel mindestens zwei Flüssigkeiten mit der Bewertung 1 erforderlich sind, wobei gute Flüssigkeiten mit 1 und schlechte Flüssigkeiten mit 0 bewertet werden. Anschließend wird die nächstbeste Flüssigkeit als „gut“ beurteilt und der HDP wird aus drei Flüssigkeiten berechnet. Dieser Vorgang wird wiederholt, bis alle auswertbaren Flüssigkeiten von der besten bis zur vorletzten als „gut“ eingestuft sind. Die schlechteste Flüssigkeit wird immer als „schlecht“ eingestuft, da die HSPiP-Software zusätzlich zu mindestens zwei guten Medien mindestens eine schlecht bewertete Flüssigkeit benötigt, um die HDP-Kugel zu berechnen. Danach wird der Abstand R_a zwischen den Zentren der HDP-Kugeln nach Hansen berechnet (Gleichung 2.6). Durch die Auftragung des Abstands gegen die Anzahl der eingesetzten und auswertbaren Flüssigkeiten wird eine Art allgemeiner Trend erhalten. Die Flüssigkeit mit dem Mindestabstand stellt die HDP der zu untersuchenden Partikel dar, da sie der einzige Punkt ist, der für eine festgelegte Liste von Flüssigkeiten eindeutig definiert und somit leicht verglichen werden kann.^[157] Durch die Kombination von HDP mit einem standardisierten Bestimmungsverfahren werden die Oberflächeneigenschaften von Partikeln auf einfache und genaue Weise quantitativ durch unterschiedliche Werte für δ_D , δ_P und δ_H zugänglich.

Trotz vieler Einschränkungen bei der Bestimmung der HDP für partikuläre Systeme aufgrund von verschiedenen Wechselwirkungen und der Heterogenität der Oberfläche kann die Anwendbarkeit für verschiedene Partikel gezeigt werden.^[157,170–173] So können die HDP oder HSP, wie sie in älteren Veröffentlichungen noch heißen, verwendet werden, um die Dispergierbarkeit von Nanocellulose, welche mit Alkanen unterschiedlicher Kettenlänge modifiziert wurde, in Polymerfilmen vorherzusagen.^[155] Petersen *et al.* bestimmten die HSP von Silber-NP-Dispersionen für Tintenformulierungen, indem sie die Nanopartikel in einer Reihe von Flüssigkeiten dispergierten und die Sedimentation bewerteten.^[159] Auch die Klassifizierung von Zinksulfid-Quantendots durch eine größen-selektive Fällung konnte qualitativ mit dem HSP charakterisiert werden.^[174] Für ZnO gibt es auch Arbeiten auf der molekularen Ebene, die jedoch sehr aufwendig sind und eine Charakterisierung der Polarität auf der Partikelebene nur schwer ermöglicht.^[175–181]

2.4.3. Bestimmung der Oberflächeneigenschaften von Partikeln mit dem Reichardt-Farbstoff¹⁶

Neben dem HDP können auch solvatochrome Indikatoren wie der Reichardt-Farbstoff (RD) zur Charakterisierung der Oberflächenpolarität von Partikeln eingesetzt werden. Ursprünglich wurden solvatochrome Indikatoren zur Bestimmung der Polarität von Flüssigkeiten entwickelt.^[182–184] Der Indikator, für gewöhnlich ein Farbstoff, ändert seine Farbe in Abhängigkeit von der Polarität seiner unmittelbaren molekularen Umgebung. Der solvatochrome Effekt kann auf zwei verschiedene Arten auftreten, entweder als negative Solvatochromie oder als positive Solvatochromie. Bei der negativen Solvatochromie überwiegt im Grundzustand ein polarer mesomerer Zustand, weshalb das Energieniveau des Farbstoffs umso stärker abgesenkt wird, je polarer die Flüssigkeit ist. Für die Adsorption wird mehr Energie benötigt, und es kann eine hypsochrome Verschiebung (Blauverschiebung) mit zunehmender Polarität beobachtet werden. Im Gegensatz dazu überwiegt bei der positiven Solvatochromie eine unpolare Grenzstruktur im Grundzustand, was eine bathochrome Verschiebung (Rotverschiebung) zur Folge hat.^[185] Ein weit verbreiteter solvatochromer Indikator ist der Betain 30 (2,6-Diphenyl-4-(2,4,6-triphenyl-1-pyridinio)phenolat) Farbstoff von Christian Reichardt (Abbildung 2.7).^[186,187]

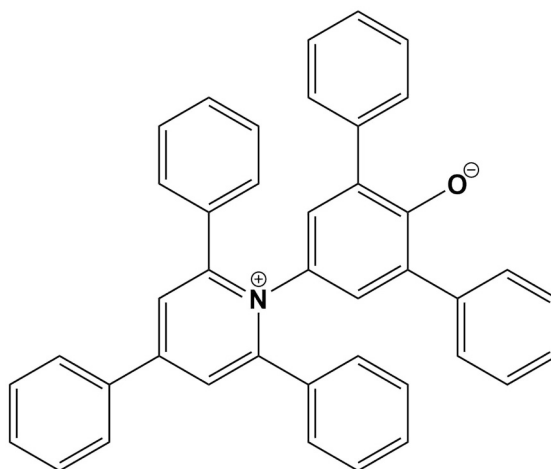


Abbildung 2.7. Molekulare Struktur des Reichardt-Farbstoffs. Die Abbildung wurde bereits veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Wiley-VCH wiederverwendet. Originalartikel: C. Stauch *et al.*, *Part. Part. Syst. Charact.*, **2018**, 281, 1800328.

¹⁶Teile dieses Abschnitts wurden bereits veröffentlicht und werden hier mit Erlaubnis von Wiley-VCH übersetzt und wiederverwendet. Originalartikel: C. Stauch *et al.*, *Part. Part. Syst. Charact.*, **2018**, 281, 1800328.

Der RD zeigt einen vom Medium abhängigen Charge-Transfer-Übergang im sichtbaren Bereich des Lichtspektrums. Polare Flüssigkeiten wie Methanol stabilisieren den molekularen elektronischen Grundzustand mehr als den angeregten Zustand, was zu einer erhöhten Übergangsenergie führt.^[185] Der RD weist einen der größten bekannten negativen solvatochromen Effekte auf (eine Blauverschiebung mit zunehmender Polarität). Die Farbe des RD reicht von grün in unpolaren Flüssigkeiten (Aceton) bis zu rot in polaren Flüssigkeiten (Methanol) (Abbildung 2.8).

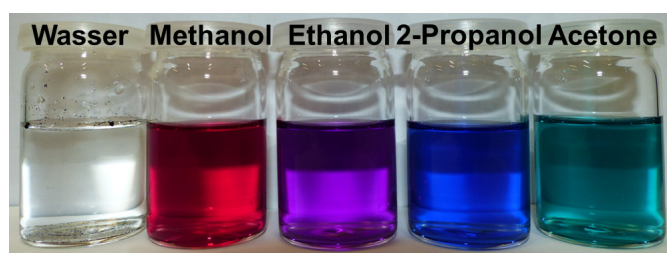


Abbildung 2.8. Reichardt-Farbstoff gelöst in verschiedenen Lösemitteln. Die Abbildung wurde bereits veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Wiley-VCH wiederverwendet. Originalartikel: C. Stauch *et al.*, *Part. Part. Syst. Charact.*, **2018**, 281, 1800328.

Die solvatochrome sichtbare Absorption des RD wurde als lösungsmittelabhängiger Referenzprozess verwendet, um empirisch eine Lösungsmittelpolaritätsskala zu definieren, die als $E_T(30)$ -Skala bezeichnet wird.^[185] Die $E_T(30)$ -Werte sind definiert als die molaren Übergangsenergien (in kcal/mol) des RD, gemessen in Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität bei Raumtemperatur (25 °C) und Normaldruck (1 bar) (Gleichung 2.8).^[185,188]

$$E_T(30) = hc\tilde{\nu}_{max}N_A = (2,8591 \cdot 10^{-3})\tilde{\nu}_{max}(cm^{-1}) = \frac{28591}{\lambda_{max}}(nm) \quad (2.8)$$

$\tilde{\nu}_{max}$ steht hier für die Wellenzahl, während λ_{max} die Wellenlänge des Maximums der langwelligen, solvatochromen, intramolekularen Charge-Transfer-Absorptionsbande des RD darstellt. Weiter ist h die Planck-Konstante, c die Lichtgeschwindigkeit und N_A die Avogadro-Konstante.^[185,188] Für eine einfachere Handhabung wurde der normalisierte E_T^N -Wert eingeführt (Gleichung 2.9).^[185,188] Dazu wurde Tetramethylsilan (TMS) ($E_T(\text{TMS}) = 30,7$) als extrem unpolare und Wasser ($E_T(\text{Wasser}) = 63,1$) als extrem polare Referenzflüssigkeit verwendet. Mit diesen beiden Grenzwerten reicht die Polaritätsskala von 0 für TMS bis 1 für Wasser.

$$E_T^N = \frac{E_T(\text{Flüssigkeit}) - E_T(\text{TMS})}{E_T(\text{Wasser}) - E_T(\text{TMS})} = \frac{E_T(\text{Flüssigkeit}) - 30,7}{32,4} \quad (2.9)$$

Der E_T^N kann ähnlich wie der HSP von Molekülen auf partikuläre Systeme übertragen werden, um deren Oberflächenpolarität zu bestimmen.^[189–191] Vor allem für Silica- und Aluminiumoxid-basierte Partikesysteme gibt es eine Vielzahl von Veröffentlichungen.^[192–194] Die Polarität von mit Alkyl- oder Arylgruppen funktionalisierten Partikeloberflächen lassen sich ebenfalls mithilfe des RD bestimmen.^[190,191,195] Zusätzlich kann der RD als Lösemittel- oder pH-Sensor verwendet werden.^[182,196–198] Dazu wird der Farbstoff entweder kovalent auf den Silica-Partikeln immobilisiert^[196] oder während der Synthese in die Silica-Partikel infiltriert.^[197,198] So können mesoporöse Silica-Partikel als Sensor für Ammoniakdämpfe verwendet werden.^[199,200] Dazu wird der RD auf den Partikeln adsorbiert, was zu weißen/farblosen Partikeln führt. Auf den Partikeln besitzt der RD zunächst keine Farbigkeit, da die Hydroxygruppen der Silica-Partikel in der Lage sind, den RD zu protonieren und somit die Charge-Transfer-Bande im sichtbaren Bereich verschwinden zu lassen. Werden die farblosen Partikel jetzt Ammoniakdämpfen ausgesetzt, kommt es zu einer reversiblen Farbänderung und die Partikel erscheinen pink.^[199,200]

2.5. Komplexe Partikelstrukturen - Suprapartikel

2.5.1. Definition von Suprapartikeln¹⁷

Komplexe Partikel oder auch Suprapartikel sind Partikel, welche sich gezielt aus kleineren Partikeleinheiten zusammensetzen. Das bedeutet, um Suprapartikel herzustellen, müssen kolloidale Nanopartikel in einer kontrollierten Weise angeordnet werden, um komplexere Struktureinheiten zu erzeugen. Die Suprapartikel besitzen aufgrund der neuen Anordnung der Grundbausteine (kolloidale Nanopartikel) das Potential zu neuen Funktionalitäten/Eigenschaften.

Der Begriff Suprapartikel wird in vielen Veröffentlichungen verwendet und kann auf verschiedene Weisen interpretiert werden. Suprapartikel können aus verschiedenen Partikeltypen hinsichtlich Größe, Form und Material aufgebaut sein, wie zum Beispiel Kern-Schale-Partikel oder Kern-Satellit-Partikel.^[201–203] Sie können aber auch nur aus einem Partikeltyp bestehen, der sich in einer komplexen Struktur anordnen lässt.^[204,205] Wintzheimer *et al.* definieren Suprapartikel in ihrem Übersichtsartikel als Einheiten aus definierten Partikeln, die aus kolloidalen Nanopartikeln als Ausgangsmaterial aufgebaut sind.

¹⁷Textpassagen dieses Abschnitts wurden bereits veröffentlicht und werden hier mit Erlaubnis von Wiley-VCH übersetzt und wiederverwendet. Originalartikel: C. Stauch *et al.*, *Part. Part. Syst. Charact.*, **2018**, 40, 1800096.

Die entstandenen Suprapartikel müssen anschließend wieder in dispergierter Form vorliegen und aus einem bestimmten strukturellen Motiv (definierte Größe oder Form, d.h. zum Beispiel Anzahl und Abstand der nächsten Nachbarn müssen gleich sein) bestehen, um auszuschließen, dass die Nanopartikel zufällig aggregiert sind. Das Strukturmotiv muss zudem die Suprapartikel mit neuen Eigenschaften/Funktionalitäten ausstatten.^[206]

2.5.2. Formen von Suprapartikeln

Unter dem Begriff Suprapartikel können Partikel mit ganz verschiedenen Formen und Struktureinheiten zusammengefasst werden (Abbildung 2.9).

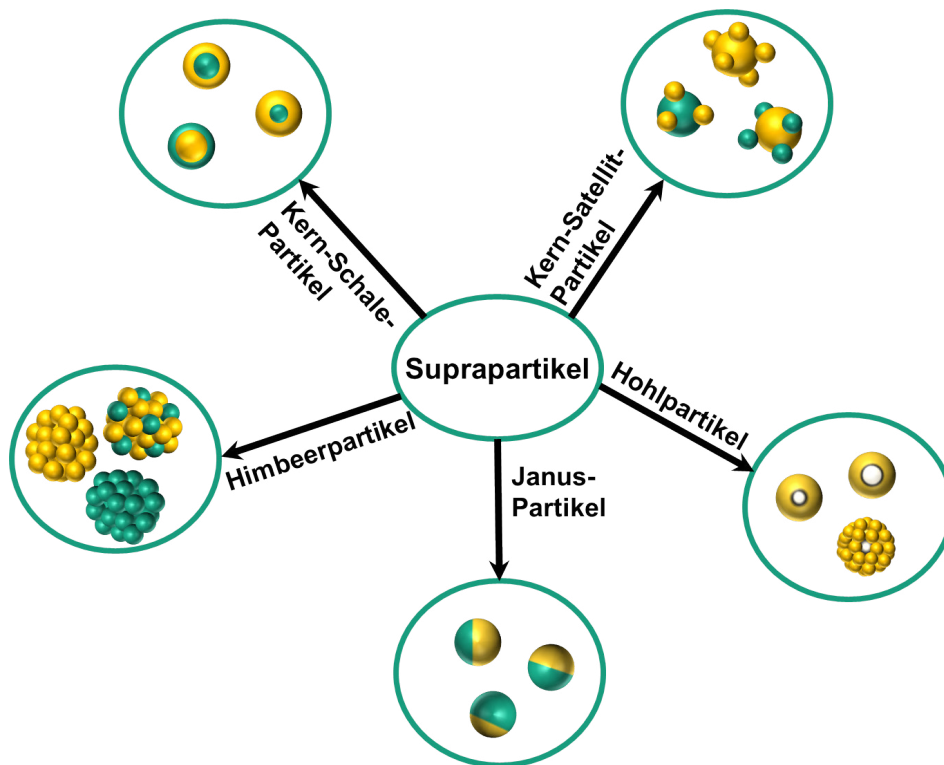


Abbildung 2.9. Verschiedene Formen von Suprapartikeln: Kern-Satellit-Partikel, Hohlpartikel, Janus-Partikel, Himbeerpartikel, Kern-Schale-Partikel.

Eine mögliche Variante ist die Kern-Satellit-Konfiguration, welche aus großen Kernpartikeln bestehen, auf deren Oberfläche sich kleinere Partikel anlagern. Die Kern-Satellit-Partikel können aus einem Material^[207] oder aus verschiedenen Materialien bestehen.^[208–210] So können Gold-NP (Satelliten) über eine chimäre Phosphorothioat modi-

fizierte DNA auf der Oberfläche von Silber-NP, die als Kern fungieren, angebunden werden.^[211] Silber-NP können aber auch als Satellitpartikel an hohle Zinksulfid-NP (Kern) mittels Sprühpyrolyse gekoppelt werden.^[212] Ein zweites Beispiel sind Hohlpartikel, bei denen wiederum zwischen verschiedenen Typen unterschieden werden kann.^[120,213] Granath *et al.* haben eine Synthese zur Herstellung von hohlen superparamagnetischen Mikrobällons auf der Basis von Patchy-NP (Silica) entwickelt. Die Patchy-NP bilden in einem Zweiphasengemisch (Öl/Wasser) Cluster bzw. Aggregate aus, in denen Öl eingeschlossen ist. Nach dem Trocknen können Hohlpartikel mit einer sehr geringen Dichte ($0,16 \text{ g cm}^{-3}$) erhalten werden.^[214]

Auch Kolloidosome, die ebenfalls zu den Hohlpartikeln zählen, entstehen in einem Zweiphasensystem. Die Nanopartikel ordnen sich hier so um eine der beiden Phasen an, dass die Flüssigkeit einkapselt wird. Um diese Pickering-Emulsionsvorläufer zu stabilisieren, werden sie thermisch nachbehandelt, kovalent vernetzt oder die Grenzfläche polymerisiert.^[215–217] Janus-Partikel besitzen Oberflächen mit zwei oder mehreren unterschiedlichen chemischen oder physikalischen Eigenschaften.^[218] Dabei können die Partikel aus verschiedenen Materialien bestehen^[219,220] oder unterschiedliche funktionelle Gruppen^[221,222] besitzen. Der Begriff „Himbeerpartikel“ wird in der Literatur häufig für die Anordnung von vielen kleinen Partikeln auf einem großen Partikel verwendet.^[223–227] Meist werden große Polystyrolpartikel mit kleineren Gold-NP^[228] oder Silica-NP^[229–231] bedeckt, um so eine Himbeerstruktur zu generieren. Himbeerpartikel können aber auch bei der Sprühtrocknung entstehen. Hier werden sowohl reine sprühgetrocknete Mikropartikel^[206] als auch Template-basierte Mikropartikel^[232] als Himbeer-ähnliche Partikel bezeichnet. Bei den Kern-Schale-Partikeln handelt es sich um Suprapartikel, die aus mehreren Materialien bestehen und zusätzlich verschiedene Formen annehmen können. So gibt es Gold-Nanostäbchen mit einer magnetischen Nickel-Schale.^[233] Kleine Gold-NP (4 nm) können aber auch über Selbstassemblierung große Gold-NP (8 nm) bedecken, sodass eine Kern-Schale-Struktur entsteht.^[201] Auch bei der Sprühtrocknung können Kern-Schale-Partikel entstehen,^[234] indem zum Beispiel kleine Al_2O_3 -, ZrO_2 - oder Silica-NP große Silica-NP einkapseln.^[235] Neben den hier gezeigten Suprapartikeln gibt es noch weitere Formen und Strukturen von Partikeln, die im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht diskutiert werden.

2.5.3. Methoden zur Herstellung von Suprapartikeln mit Fokus auf Sprühtrocknung¹⁸

Zahlreiche Forschungsgruppen konnten zeigen, dass es möglich ist, aus einzelnen Nanopartikeln als Grundbausteinen definierte, komplexe Partikeleinheiten (Suprapartikel) herzustellen.^[236–242] Sacanna *et al.* konnten kolloidale Teilchen nach dem Schlüssel-Schloss-Prinzip, mit sphärischen kolloidalen Partikeln (Silica-NP oder Polystyrol-NP) als Schlüssel und neuartigen monodispersen kolloidalen Partikeln (Polymerisation von 3-Trimethoxysilylpropylmethacrylat) mit sphärischen Hohlräumen als Schloss, herstellen. Die dabei entstehende Schlüssel-Schloss-Bindung ist sehr spezifisch und kann über die Übereinstimmung der Größe der Schlüssel-Partikel mit dem Hohlraum der Schloss-Partikel kontrolliert werden.^[243,244] In ihren Arbeiten zeigen sie auch einen Ansatz zur kontrollierten Verformung mehrphasiger kolloidaler Partikel zur Erzeugung komplexer anisotroper Kolloide, wie Patchy- und Janus-Partikel.^[245] Eine weitere Methode zur Bildung kolloidaler Einheiten ist die Selbstassemblierung mit eingebauten formverändernden Elementen. Hier kann die Geometrie der Partikel durch ein optisches oder chemisches Signal verändert werden.^[246]

Guo *et al.* haben gezeigt, dass sich mit Polyphenol-funktionalisierten Bausteinen (Micro-, Nanopartikel, Nanodrähte, Nanosheets oder Nanowürfel) verschiedene Formen von Suprapartikeln (Kern-Satellit-Partikel, Hohlpartikel und hierarchisch aufgebaute Partikel) erfolgreich synthetisieren lassen. Die Bausteine lagern sich an einem größeren Template an und werden über eine Metall-Phenol-Komplexierung verbrückt. Der Selbstassemblierungsprozess wird in diesem Fall maßgeblich durch die Anziehungskraft zwischen den funktionalisierten Partikeln und dem Template bestimmt.^[202]

Ein wegweisender Ansatz wurde von Kotov und seinen Mitarbeitern veröffentlicht, die mittels Selbstassemblierung von Nanopartikeln mit einer uneinheitlichen Größenverteilung einheitliche Kern-Schale-Suprapartikel herstellen konnten. Dieses selbstlimitierende Assemblierungsverhalten wird durch ein Gleichgewicht zwischen elektrostatischer Abstoßung und Van-der-Waals-Wechselwirkungen bestimmt.^[203,247] Suprapartikel wie Kern-Schale-Partikel können auch über die Selbstassemblierung entgegengesetzt geladener Partikel hergestellt werden.^[228,248] Maas *et al.* haben Kern-Satelliten-Suprapartikel über elektrostatisches Assemblieren von entgegengesetzt geladenen Silica-NP erhalten.^[207] Ähnlich zu anderen Arbeiten wird hier der Bottom-up Ansatz verwendet, um die kom-

¹⁸Textpassagen dieses Abschnitts wurden bereits veröffentlicht und werden hier mit Erlaubnis von Wiley-VCH übersetzt und wiederverwendet. Originalartikel: C. Stauch *et al.*, *Part. Part. Syst. Charact.*, **2018**, 40, 1800096.

plexen Partikelstrukturen zu erzeugen. Die Oberflächenwechselwirkungen zwischen den einzelnen Nanopartikeln steuern das Assemblieren zu den gewünschten Suprapartikelstrukturen. Es gibt noch viele weitere Möglichkeiten, Partikel mittels Selbstassemblierung zu komplexen Partikelstrukturen zu kombinieren.^[249–251] Grundsätzlich gibt es jedoch mit den hier vorgestellten Verfahren und Ansätzen bezüglich der Ausbeute und Menge an Suprapartikeln starke Limitierungen. Es muss meist stark verdünnt gearbeitet werden, was mit einem hohen Materialverbrauch (z.B. Dispersionsmedium) einhergeht und zusätzlich die Aufarbeitung erschwert. Aus diesen Gründen sind die Verfahren meist nicht für die industrielle Anwendung geeignet.

Eine Methode, um Suprapartikel auch im großen Maßstab zu synthetisieren, ist die Sprühtrocknung. Bei der Sprühtrocknung wird die Partikeldispersion in einer Düse zerstäubt und die entstandenen Tröpfchen anschließend in einem Heißluftstrom (meist 100 - 200 °C) getrocknet.^[206,232,252,253] Dabei ist die Qualität der Zerstäubung einer der Schlüsselparameter zur Einstellung der finalen Größe der Suprapartikel. Es können Zerstäuber mit unterschiedlichen Geometrien und Aufbauten verwendet werden, die verschiedene Tröpfchengrößen erzeugen.^[232] Neben dem Zerstäuber haben vor allem die Dichte und die Viskosität der Flüssigkeit, die Feststoffkonzentration der Dispersion sowie die Pumpgeschwindigkeit, mit der die Dispersion in den Zerstäuber befördert wird, einen Einfluss auf die Tröpfchen- und damit Partikelgröße.^[254] Auch die Oberflächenspannung an der Tröpfchen-Gas-Grenzfläche hat einen Einfluss auf die Größe der Tröpfchen. Die anschließende Umwandlung der Tropfen in Mikrometer große Partikelpulver wird ebenfalls von unterschiedlichen Faktoren beeinflusst. Dazu gehören die Geometrie der Trocknungskammer (Sprühturm), der Durchfluss des Transportgases und die Prozesstemperatur. Am Ende wird das entstandene trockene Mikropartikelpulver in einem Zyklon oder Filter aufgefangen.^[232,255] Mit diesem einfachen Prozess können Mikropartikel mit verschiedenen Formen und Zusammensetzungen hergestellt werden, indem sich die kolloidalen Bausteine im Tropfen während der Trocknung mittels Selbstassemblierung zu komplexen und dicht gepackten Partikeln zusammenlagern.^[232] Die Verteilung der Ausgangspartikel im Mikropartikel hängt von deren Größe und chemischen Zusammensetzung, den physikalischen und chemischen Eigenschaften sowie der Oberflächenladung ab. Die sprühtrockneten Suprapartikel besitzen typischerweise eine Größenverteilung von 1 - 20 μm .^[206,256–259]

Über Variation all dieser Prozessparameter (Feststoffkonzentration, Art der Flüssigkeit, Verdampfungsgeschwindigkeit) entstehen nanostrukturierte Mikropartikel mit verschiedenen Formen, wie Hohlpartikel, Donutpartikel, gekapselte Partikel oder auch durchmischte Partikelsysteme (Abbildung 2.10).^[232,235,255,260–269]

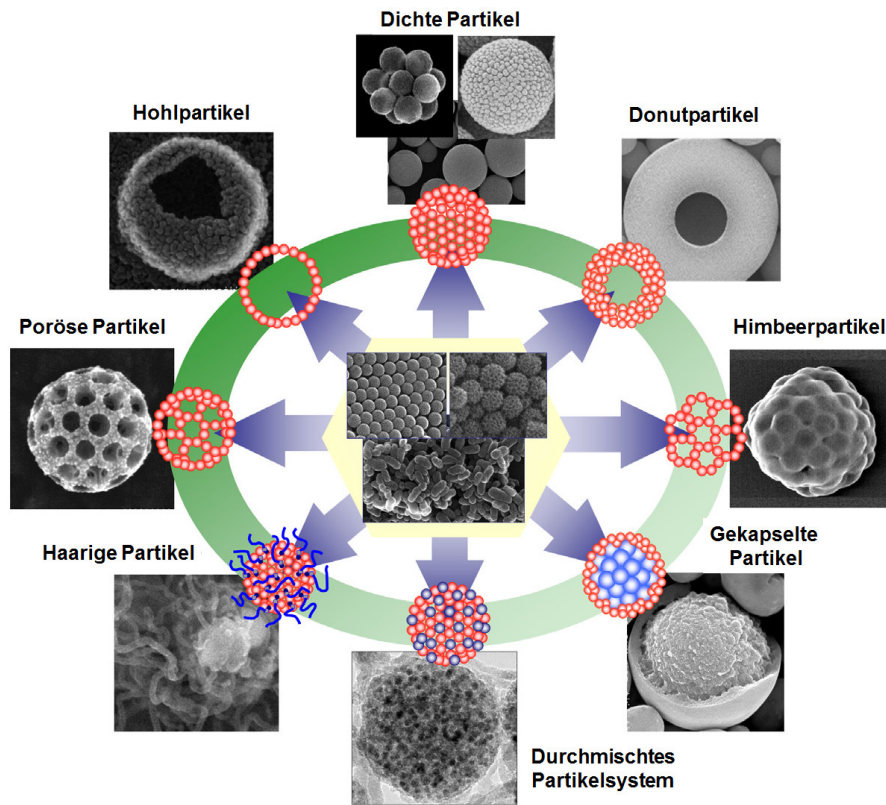


Abbildung 2.10. Verschiedene durch Sprühtrocknung hergestellte Partikelmorphologien. Nachdruck mit Erlaubnis von Literatur^[232]. Copyright 2017 Elsevier.

Die Größe und Modifizierung der Ausgangspartikel bestimmen die Oberflächenrauigkeit sowie die finale Dichte und Porosität der Mikropartikel.^[232,270] Die Partikel besitzen meist eine sphärische Form, da diese die energetisch bevorzugte Form bei der Einingung der Dispersionströpfchen ist und zu einer maximalen Stabilisierung der Tröpfchen führt.^[271] Ist diese Stabilisierung nicht gegeben oder gibt es Veränderungen in der Hydrodynamik, kann es zu einer Umwandlung der sphärischen Tröpfchen über pilzförmig und konvex zu einer Donut-Form kommen. Diese Änderungen werden durch spezifische Parameter, wie Viskosität, Trocknungstemperatur und Gasflussgeschwindigkeit, beeinflusst.^[232,255,256] Die Verdampfung der Flüssigkeit im Dispersionströpfchen führt zu einer Konzentration der Partikel in der Mitte des Tröpfchens, da die Grenzflächenspannung zwischen einer festen und einer gasförmigen Phase größer ist als zwischen einer gasförmigen und einer flüssigen Phase. Erfolgt die Trocknung schneller als die Partikelbewegung in Richtung Tröpfchenmitte, entstehen Hohlpartikel.^[255,257] Zusammengesetzte Partikelsysteme, die aus mindestens zwei verschiedenen Partikelkomponenten bestehen, können

gekapselte Partikel oder durchmischte Partikelsysteme ausbilden. Hier sind zunächst alle Ausgangspartikel homogen im Flüssigkeitströpfchen verteilt, wandern jedoch im Laufe der Trocknung aufgrund des thermophoretischen Effekts in Richtung der Meniskusregion. Sind die Anteile beider Komponenten gleich, können gut durchmischte Partikelsysteme erhalten werden. Ist der Anteil jedoch verschieden, können gekapselte Partikel entstehen.^[232] Vor allem bimodale Systeme neigen zur Ausbildung von gekapselten Partikeln. Ein Grund hierfür ist die höhere Beweglichkeit von kleineren Partikeln, die mit dem Diffusionskoeffizienten D (m^2s^{-1}) beschrieben werden kann:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_H} \quad (2.10)$$

T ist die absolute Temperatur, k_B die Boltzmann-Konstante ($1,38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$), η die Viskosität der Flüssigkeit und R_H der hydrodynamische Radius der Partikel.^[272] Deshalb erreichen die kleineren Partikel auch schneller den Meniskusbereich, während sich die größeren Partikel nur langsam bewegen und somit von den kleinen Partikeln eingekapselt werden.^[232,273] Ist der Anteil an kleinen Ausgangspartikeln wesentlich geringer als der an großen Ausgangspartikeln, können blumenartige Strukturen auf der Oberfläche der Mikropartikel erzeugt werden.^[253]

2.5.4. Anwendung von Suprapartikeln

Aufgrund ihrer vielfältigen Strukturen haben Suprapartikel ein breites Anwendungsgebiet. Sie können Emulsionen stabilisieren^[207] und die Lichtumwandlungseffizienz von Solarzellen verbessern, indem die Zelle mit einer dünnen Schicht Zinkoxid-Suprapartikel beschichtet wird.^[237] Sprühgetrocknete Suprapartikel können vor allem in der pharmazeutischen Technologie^[271,274], zur Trinkwasserfiltration^[234] oder Abwasserreinigung^[275] und der Lebensmittelverarbeitung eingesetzt werden.^[206] Sie können außerdem als Drug-Delivery-Systeme fungieren und über Inhalation vom Körper aufgenommen werden.^[276,277] Auch Mesoporöse Silica-basierte Suprapartikel können als Drug-Delivery-System eingesetzt werden^[278,279] Ein weiterer Ansatz sind Nanotherapeutika, die über Scherkräfte im Körper freigesetzt werden,^[280] und in der Nanomedizin werden Suprapartikel wie Kern-Schale-Systeme zur Diagnostik eingesetzt.^[281] Neben diesen Anwendungen gibt es noch eine Vielzahl weiterer Anwendungen, die vor allem auf die neuen/zusätzlichen Eigenschaften und Funktionalitäten der Suprapartikel im Vergleich zu den Ausgangspartikeln zurückzuführen sind.

2.6. Partikel als verstärkende Füllstoffe in Elastomeren

Elastomere gehören zu den wichtigsten kommerziellen Polymeren und werden für eine Vielzahl von Anwendungen in der Automobil- und Bauindustrie verwendet.¹⁹ Sie besitzen lange und elastische Polymerketten mit einer Glasübergangstemperatur unterhalb der Gebrauchstemperatur. Das unvernetzte, reaktionsfähige Polymer wird als Kautschuk bezeichnet, während das vernetzte Polymer als Elastomer bezeichnet wird.²⁰ Die Polymerketten werden durch Schwefelbrücken beim Vulkanisationsprozess vernetzt und es wird ein hochelastisches Material erhalten, das selbst nach sehr großen Deformationen wieder nahezu seine Ausgangsform einnimmt.^[285] Als natürliches Polymer nimmt der Naturkautschuk (NR) eine Sonderstellung unter den Kautschuken ein und wird aufgrund seiner hervorragenden mechanischen Eigenschaften vor allem in der Reifenindustrie eingesetzt. Anders als die synthetisch hergestellten Kautschuke hat der NR eine sehr hohe Molmasse, einen hohen cis-Anteil und kann bei starker Dehnung des Polymers Kristallite ausbilden (Dehnungskristallisation), welche zu einer höheren Festigkeit im Polymer führen.^[284] Zu den synthetischen Kautschuken zählen der Isopren-Kautschuk (IR), der das synthetische Pendant zum NR bildet, Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR) und Acrylnitril-Butadien-Kautschuk (NBR). Sie alle verfügen über ungestättigte Kohlenwasserstoffketten, über die sie während der Vulkanisation mit Schwefel oder Wasserstoffperoxid zum Elastomer vernetzt werden können. Eine weitere Klasse von Kautschuken sind Silikonkautschuke, deren Hauptkette nicht aus Kohlenstoffatomen sondern aus alternierenden Silicium- und Sauerstoffatomen (Siloxangerüst) aufgebaut sind. Man unterscheidet hier zwischen Fest- und Flüssigsilikonkautschuk, wobei ersterer Polymere mit höherem Molekulargewicht enthält, die bevorzugt peroxidisch vernetzt werden, während die Flüssigsilikonkautschuke mit ihrem geringeren Molekulargewicht additiv vernetzt werden. Aufgrund ihrer chemischen und strukturellen Zusammensetzung sind sie thermisch wesentlich beständiger als die organischen Kautschuke. Sie werden unter anderem im Lebensmittelbereich und für Medizinprodukte verwendet.²¹

Für die meisten praktischen Anwendungen dieser vulkanisierten Kautschuke werden zusätzlich Füllstoffe zur mechanischen Verstärkung benötigt.^[287,288] Füllstoffe können grundsätzlich in inaktive und aktive Füllstoffe unterteilt werden. Inaktive Füllstoffe verdünnen die Kautschukmatrix und verbessern dadurch die Verarbeitbarkeit der Kautschuke. Aktive und somit verstärkende Füllstoffe beeinflussen vor allem den viskoelastischen

¹⁹Vergleiche^[282] Seite 935 ff.,^[283] Seite 675 ff. und^[284].

²⁰Vergleiche^[282] Seite 13.

²¹Vergleiche^[282] Seite 203 und^[286].

Charakter der Matrix. Durch Zunahme der Viskosität und Verbesserung der mechanischen Eigenschaften werden die Reißfestigkeit, Zugfestigkeit und Abriebfestigkeit erhöht.^[288–290] Der Grad der Verstärkung hängt von verschiedenen Faktoren ab: (i) der Partikelgröße, (ii) der Form und Struktur des Füllstoffs (Primärpartikel, Agglomerate oder Aggregate), (iii) der Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkung, (iv) der Füllstoff-Matrix-Wechselwirkung, (v) der Füllstoffkonzentration und (vi) der Verteilung des Füllstoffs in der Matrix (Abbildung 2.11).^[291–299]

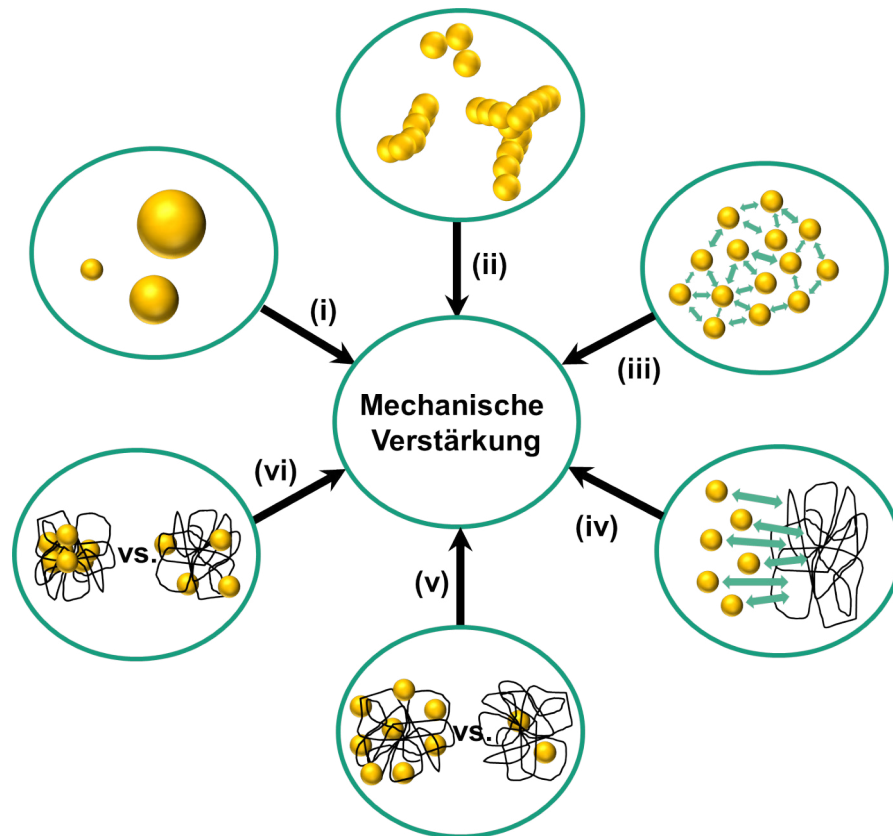


Abbildung 2.11. Einflussfaktoren der mechanischen Verstärkung von Elastomeren: (i) Partikelgröße, (ii) Form und Struktur des Füllstoffs, (iii) Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkung, (iv) Füllstoff-Matrix-Wechselwirkung, (v) Füllstoffkonzentration und (vi) Verteilung des Füllstoffs in der Matrix.

Die am häufigsten verwendeten Füllstoffe für die Verstärkung von organischem Kautschuk (NR, IR, SBR, NBR) sind Ruße und Fällungskieselsäuren.^[285,292,300] Die entstandenen Kautschuk-Füllstoff-Mischungen werden unter anderem zur Autoreifenherstellung eingesetzt, bei der rußgefüllte Systeme eine Zunahme des Elastizitätsmoduls und der Zugfestigkeit bewirken,^[301] während die Fällungskieselsäure vor allem den Roll-

widerstand deutlich reduziert und die Haftung bei Nässe verbessert.^[302-304] Ruße können zusätzlich die Haltbarkeit der Reifen verbessern, indem sie den Abrieb und die Rissfortpflanzung reduzieren und gleichzeitig die IR- und UV/Vis-Strahlung absorbieren.^[292,301,304,305] Pyrogene Kieselsäuren werden aufgrund ihrer hohen Reinheit vor allem in Silikonkautschuke wie Polydimethylsiloxan (PDMS) eingesetzt.^[34] Da diese Füllstoffe aus nanopartikulären Primärteilchen aufgebaut sind, besitzen sie ein für Nanopartikel typisches großes Oberflächen-zu-Volumenverhältnis und damit eine hohe spezifische Oberfläche.^[305] Pyrogene oder Fällungskieselsäuren haben eine spezifische Oberfläche im Bereich von 30 - 800 m²g⁻¹ und Ruße eine spezifische Oberfläche von 24 - 600 m²g⁻¹.²² Ruße sind strukturell ähnlich aufgebaut wie die pyrogene Kieselsäure (siehe Kapitel 2.1). Sie bestehen aus sphärischen 10 - 300 nm großen Primärteilchen, die zu größeren Aggregaten (100 - 800 nm) mit einer verzweigten Struktur zusammengeschlossen sind. Die Aggregate können sich wiederum zu größeren Agglomeraten (1 - 1000 µm), die über Van-der-Waals-Wechselwirkung verknüpft sind, zusammenlagern. Da es sich bei der Van-der-Waals-Wechselwirkung um eine schwache Bindung handelt, können die Agglomerate während der Einarbeitung in die Kautschukmatrix (Mischen) wieder in die Aggregatstruktur dispergiert werden. Im Allgemeinen unterscheidet sich die Fällungskieselsäure strukturell von der pyrogenen Kieselsäure und vom Ruß, indem sie aus sphärischen clusterförmigen Aggregaten aufgebaut ist, während die pyrogene Kieselsäure und der Ruß aus kettenförmig aneinandergereihten, stark verzweigten Aggregaten bestehen.^[296-298,306] Neben der spezifischen Oberfläche, der Form und der Struktur der Füllstoffe spielt die Oberflächenenergie eine wichtige Rolle, mit der sich die Wechselwirkung zwischen Füllstoff und der Matrix beschreiben lässt. Sie wird durch die Gruppen auf der Oberfläche der Primärpartikel beeinflusst. Die Wechselwirkungen können in disperse Van-der-Waals-Kräfte (Füllstoff-Matrix-Wechselwirkung) und polare Wechselwirkungen (Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkung) wie H-Brücken oder kovalente Bindungen, die bei höheren Füllstoffkonzentrationen auftreten, eingeteilt werden.²³ Ruß-Partikel können stark mit der Kautschukmatrix wechselwirken und haben somit eine ausgeprägte Füllstoff-Matrix-Wechselwirkung, die mitunter für die verstärkenden Effekte der Ruß-Partikel verantwortlich ist.^[301,305] Aufgrund der Silanolgruppen auf der Partikeloberfläche ist die Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkung und damit die Ausbildung eines Füllstoffnetzwerks bei den Kieselsäuren wesentlich ausgeprägter als bei Rußen, wohingegen die Füllstoff-Matrix-Wechselwirkung von unmodifizierten Kieselsäuren sehr gering ist.²⁴

²²Vergleiche^[282] Seite 243 ff.

²³Vergleiche^[282] Seite 276.

²⁴Vergleiche^[282] Seite 276 und^[287].

Um eine bessere Kompatibilität mit der Kautschukmatrix zu erreichen, werden die Kieselsäuren für gewöhnlich mit Silanen modifiziert.^[307,308] Das Silan wird meist *in situ* während des Mischprozesses zusammen mit den Füllstoffen verarbeitet. Die Silanisierungsreaktion läuft während der Dispergierphase im Kautschuk bei Temperaturen von 140 - 160 °C ab.²⁵ Ob es sich bei dem verwendeten Silan um ein monofunktionelles oder multifunktionelles handelt, hat einen großen Einfluss auf die Wechselwirkung zwischen Füllstoff und Kautschukmatrix.^[118,309] Mit monofunktionellen Silanen (Alkoxysilane wie Triethoxyoctylsilan (OCTEO)) kann die Partikeloberfläche hydrophobiert werden und die hohe Oberflächenenergie der Partikel somit verringert, wodurch die Matrixkompatibilität der Füllstoffe verbessert wird.^[310,311] Dadurch lassen sich die Füllstoffe deutlich besser dispergieren und es kann eine bessere Verteilung in der Matrix erreicht werden.^[312] Multifunktionelle Silane, die Schwefelgruppen enthalten, wie Bis(triethoxysilyl)propyltetrasulfid (Si69^{TM}), sind in der Lage, sowohl mit der Partikeloberfläche als auch mit der Matrix zu reagieren, um so eine ausgeprägte Füllstoff-Matrix-Wechselwirkung zu erreichen. Während des Vulkanisationsprozesses wird eine chemische Bindung zwischen dem Silan und der Kautschukmatrix geknüpft, was zu einer ausgeprägten mechanischen Verstärkung mit einer höheren Zugfestigkeit, einer besseren Abriebfestigkeit und einem niedrigen Rollwiderstand führt.^[313-318]

Neben den standardmäßig verwendeten Kieselsäuren können auch kolloidale Silica, Schichtsilikate oder Flugasche als verstärkende Füllstoffe eingesetzt werden.^[319-322] Kolloidale Silica können über den Sol-Gel-Prozess *in situ* in der Kautschukmatrix erzeugt und homogen in der Matrix verteilt werden. Mit dieser Methode kann sowohl die Größe als auch die Aggregation der Nanopartikel reduziert und somit eine mechanische Verstärkung des vulkanisierten Kautschuks begünstigt werden.^[321,323-327] Zusätzlich zu den Füllstoffen werden noch weitere Additive wie Vernetzer, zum Beispiel Schwefel oder Peroxide, Weichmacher, Alterungsmittel sowie UV- und Ozonschutzmittel in die Kautschukmischung eingearbeitet, um ein für die entsprechende Anwendung modifiziertes Elastomer zu erhalten.²⁶

Um den Einfluss der Füllstoffe, insbesondere der Silica-basierten Füllstoffe, auf die mechanischen Eigenschaften von Elastomeren zu beschreiben, kann ein von Payne entwickeltes Modell zur qualitativen Beschreibung des Spannungs-Dehnungsverhaltens verwendet werden. Demnach gibt es vier Beiträge, die den Dehnungswiderstand bei dynamischer Beanspruchung beschreiben (Abbildung 2.12).^[284,292] Erstens der Beitrag des Kautschuknetzwerks, welcher von der Vernetzungsdichte und der Art des verwendeten Kautschuks

²⁵Vergleiche^[282] Seite 270 ff.

²⁶Vergleiche^[282] Seite 276 ff. und^[328].

abhängt. Er entspricht dem Elastizitätsmodul (E-Modul) des ungefüllten Elastomers. Zweitens der hydrodynamische Effekt, welcher durch die nicht verformbaren Füllstoffpartikel in der dehnbaren Elastomermatrix verursacht wird. Es handelt sich um einen dehnungsunabhängigen Beitrag zum Speichermodul, der vom Volumenfüllgrad abhängig ist. Drittens die Füllstoff-Matrix-Wechselwirkung, die einen weiteren von der Dehnung unabhängigen Beitrag darstellt. Die Beweglichkeit der Elastomerketten ist aufgrund der Wechselwirkung (Van-der-Waals-Wechselwirkungen oder chemische Bindungen über Silane) mit den Füllstoffen eingeschränkt, und damit ist mehr Energie für eine Verformung des Elastomers erforderlich. Viertens die Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkung, welche hingegen stark von der Dehnung abhängt (Abbildung 2.12 (iv)).

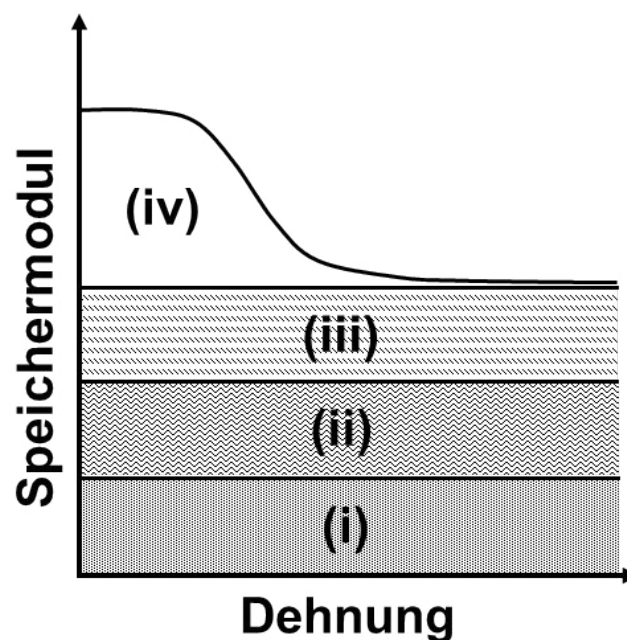


Abbildung 2.12. Speichermodul in Abhängigkeit der Dehnung für gefüllte Elastomere: (i) Kautschuknetzwerk, (ii) hydrodynamische Effekt, (iii) Füllstoff-Matrix-Wechselwirkung und (iv) Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkung. In Anlehnung an^[282] Seite 240.

Die Füllstoffe können in der Elastomermatrix ein Füllstoffnetzwerk ausbilden, das sehr geringen Dehnungsamplituden einen großen Widerstand entgegensetzt. Bei sehr großen Amplituden bricht dieses Füllstoffnetzwerk zusammen, was eine starke Abnahme des Speichermoduls zur Folge hat. Diese Abhängigkeit von der Dehnung/Verformung wird Payne Effekt genannt.^[284,292,329] Der Payne Effekt wird stark von der spezifischen Oberfläche (BET), der Füllstoffkonzentration und dem Grad sowie der Art der Modifizie-

rung der Silica-Partikel beeinflusst. Schon geringe Mengen an multifunktionellen Silanen bewirken, durch die kovalente Anbindung an die Kautschukmatrix, eine Reduktion der Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkung und somit des Speichermoduls. Ein ähnliches Ergebnis konnte auch für Silica-Partikel, die fast vollständig mit einem monofunktionellen Silan bedeckt waren, beobachtet werden. Auch hier wird die Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkung durch Silanmoleküle auf der Partikeloberfläche reduziert.^[11,312] Zwar kommt es durch die Modifizierung mit multifunktionellen Silanen zu einer Reduzierung der Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkung, aber gleichzeitig zu einer Zunahme der Füllstoff-Matrix-Wechselwirkung. Das Füllstoffnetzwerk ist in der Lage, einen Teil des Kautschuk zu immobilisieren bzw. im Netzwerk zu okkludieren. Zusätzlich zum okkludierten Kautschuk gibt es noch den sogenannten „bound rubber“. Das ist der Anteil an Kautschuk, der chemisch über multifunktionelle Silane an die Partikeloberfläche gebunden ist. Bei sehr großen Dehnungen kommt es zum Zusammenbruch des Füllstoffnetzwerks und zur Abnahme des Speichermoduls. Auch der Anteil an okkludiertem Kautschuk wird dadurch geringer, was ebenfalls zu einer Abnahme des Speichermoduls beiträgt. Allerdings bleibt ein Teil des Kautschuks durch die chemische Bindung mit dem multifunktionellen Silan auf der Partikeloberfläche immobilisiert und wirkt daher bei sehr hohen Dehnungen verstärkend (Abbildung 2.12 (iii)). Diese Verstärkung kann mit monofunktionellen Silanen nicht erreicht werden, da der Kautschuk nicht chemisch auf der modifizierten Partikeloberfläche gebunden werden kann und somit bei hohen Dehnungen der Kontakt verloren geht, was zu einer Abnahme des Speichermoduls führt.^[308,310]

3. Zielsetzung der Arbeit

Nanopartikel werden unter anderem als Füllstoffe in Elastomere oder andere polymere Matrices eingearbeitet, um die mechanischen Eigenschaften der entstehenden Komposite zu verstärken (Kapitel 2.6). Hierbei ist es essentiell, dass die Nanopartikel eine definierte Aggregatsstruktur/Sekundärstruktur aufweisen, welche ihnen oft bereits beim Herstellungsprozess aufgeprägt wird, wie dies bei der pyrogenen Kieselsäure der Fall ist.^[40,297,298,330] Um komplexe Strukturen ganz gezielt zu erzeugen, kann das Selbstassemblierungsverfahren verwendet werden.^[207,248,249] Mit diesem Bottom-up Verfahren lassen sich allerdings nur geringe Ausbeuten erzielen und es muss häufig mit sehr verdünnten Dispersionen gearbeitet werden, was das Verfahren sehr aufwendig und somit für eine industrielle Anwendung nur schwer realisierbar macht. Zusätzlich ist die Handhabung von so großen Mengen an Flüssigkeit schwierig, vor allem in Bezug auf Transport, Lagerung oder auch auf die Einarbeitung in Elastomere. Besser geeignet für die Handhabung und auch Verarbeitung sind trockene Partikelpulver, die sich in einer Matrix/Flüssigkeit wieder kontrolliert dispergieren lassen. Die Herausforderung beim Trocknen von Partikeldispersionen liegt darin, die unkontrollierte Bildung irreversibler Aggregatsstrukturen zu vermeiden, die sich nicht mehr in definierte Unterstrukturen oder vereinzelt Nanopartikel dispergieren lassen (Abbildung 3.1).

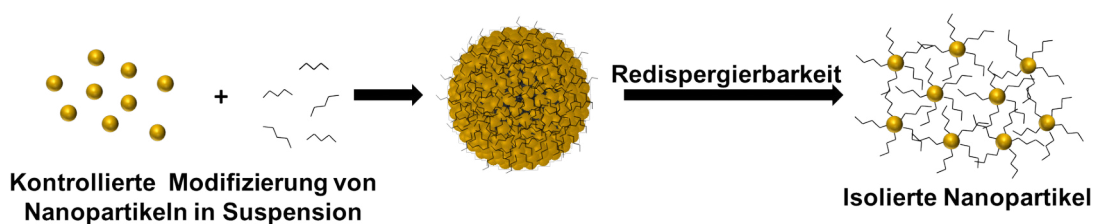


Abbildung 3.1. Schema der kontrollierten Modifizierung von kolloidalen Silica-NP mit einem Silan (OC-TEO) zur Herstellung von nanostrukturierten Mikropartikeln, welche sich wieder in vereinzelt Nanopartikel dispergieren lassen.

Vor dem Hintergrund dieser Problemstellung war das Ziel der vorliegenden Arbeit nanostrukturierte Mikropartikelpulver mit einstellbarem Zerfallsverhalten herzustellen, zu

charakterisieren und ihre Anwendung als Füllstoff und Schersensor zu untersuchen. Die Arbeit ist in drei Teilbereiche gegliedert. Im ersten Teil (Abbildung 4.1) wurde eine für verschiedene Partikeltypen universelle Modifizierungsrouten entwickelt. Dazu wurde die Oberfläche der Nanopartikel abgestuft mit einem Silan (OC-TEO) modifiziert (Kapitel 4.1). Der Fokus lag hier auf kolloidalen Silica-NP, die als Ausgangspartikel für die nanostrukturierten Mikropartikel dienen sollten. Die modifizierten Partikel wurden anschließend mittels Sprühtrocknung in nanostrukturierte Mikropartikelpulver mit einstellbarem Agglomeration- bzw. Aggregationsgrad überführt. Die Sprühtrocknung ist ein sehr etabliertes Trocknungsverfahren, das sowohl in der Lebensmittel- als auch in der Pharmaindustrie Anwendung findet.^[271,274,331] Zur genaueren Charakterisierung wurden Standardmethoden wie TGA, FTIR, REM und auch weniger gängige Analysemethoden wie Dispergierbarkeitsuntersuchungen, Hansen-Dispergierbarkeitsparameter und ein solvatochromer Farbstoff verwendet (Kapitel 4.2). Um den Zerfall der Mikropartikel in Abhängigkeit von der Modifizierung und damit den Agglomerations- bzw. Aggregationsgrad eingehender zu untersuchen, wurde das System zur Modifizierung von Silica-Partikeln auf Eisenoxid-NP übertragen. Mithilfe von magnetischen Messmethoden, den Zero-Field-Cooled- und Field-Cooled-Messungen (ZFC/FC), können Aussagen über die Partikel-Partikel-Wechselwirkung und somit über die Partikelgrößenverteilung von magnetischen Nanopartikeln getroffen werden.^[332,333] Zusätzlich lassen sich damit auch Aussagen über den Grad der Agglomeration/Aggregation der magnetischen Partikel treffen.^[49] Mit den ZFC-/FC-Messungen sollte versucht werden, den Agglomerations- bzw. Aggregationsgrad der nanostrukturierten Mikropartikel aus zu unterschiedlichen Graden mit OC-TEO modifizierten Eisenoxid-NP zu bestimmen (Kapitel 4.3). Nachdem der Aggregationsgrad der Partikel bestimmt wurde, sollte als nächstes der gezielte Zerfall in eine Kern-Satellit-Struktur umgesetzt werden. Zellmer *et al.* konnten zeigen, dass mittels Sprühtrocknung von kleinen und großen Nanopartikeln Mikropartikel mit einer hierarchischen Struktur auf der Oberfläche synthetisiert werden können.^[253] Dieser Ansatz wurde verfolgt, um kleine Silica-NP zusammen mit großen Silica-NP zu Mikropartikeln mit einer integrierten Kern-Satellit-Struktur zu versprühen. Anders als bei Zellmer *et al.*, bei denen es um die Synthese von hierarchischen Mikropartikeln geht, sollten die Mikropartikel anschließend in einer geeigneten Matrix in Kern-Satellit-Partikel dispergiert werden (Kapitel 4.4). Im zweiten Teil der Arbeit (Abbildung 4.49) wurde eine mögliche Anwendung der Silica-basierten nanostrukturierten Mikropartikel als verstärkender Füllstoff in zwei verschiedenen Elastomermatrizes untersucht. Als erstes Matrixsystem wurde Isopren-Kautschuk, der auch standardmäßig in der Reifenindustrie Einsatz findet, verwendet. Als weiteres System wurde Polydimethylsiloxan, ein Silikonkautschuk; getestet, der vor allem auf-

grund seiner chemischen und thermischen Stabilität in vielen Bereichen, wie zum Beispiel der Lebensmittelindustrie, verwendet wird.^[334] Standardmäßig werden für Elastomere Silica-Füllstoffe, wie die pyrogene Kieselsäuren und die Fällungskieselsäuren, oder Ruß verwendet. Die verstärkenden Eigenschaften dieser Füllstoffe beruhen unter anderem auf der Aggregatsstruktur der Partikel. Für die nanostrukturierten Mikropartikel stellte sich die Frage, ob es möglich ist, über die Einstellung des Modifizierungsgrades der Silica-NP Aggregatsstrukturen zu erzeugen, die zu einer mechanischen Verstärkung der Elastomerkomposite führen (Kapitel 4.5). Als weitere Anwendung wurde die Eignung der nanostrukturierten Mikropartikel als Schersensoren getestet. Beim 3D-Druck von Zellen entstehen Scherkräfte, die je nach Ausmaß zu einem Absterben der Zelle führen können.^[335] Um das zu verhindern, ist es wichtig, die genauen Druckparameter mit den entsprechenden Scherkräften zu kennen. Mithilfe der nanostrukturierten Mikropartikel sollte versucht werden, die Scherkräfte, die beim 3D-Druck entstehen, über den Grad der Agglomeration der Nanopartikel im Mikropartikel zu bestimmen (Kapitel 4.6). Im dritten und letzten Teil dieser Arbeit (Abbildung 4.72) wurde die für Silica-NP entwickelte Modifizierungsrouten auf LDH-Partikel übertragen, um ein Hydroxid-basiertes System als Ausgangspartikel für die nanostrukturierten Mikropartikelpulver zu erhalten (Kapitel 4.7).

4. Ergebnisse und Diskussion

I. Von Silica-Nanopartikeln zu nanostrukturierten Mikropartikeln mit einstellbarem Zerfallsverhalten

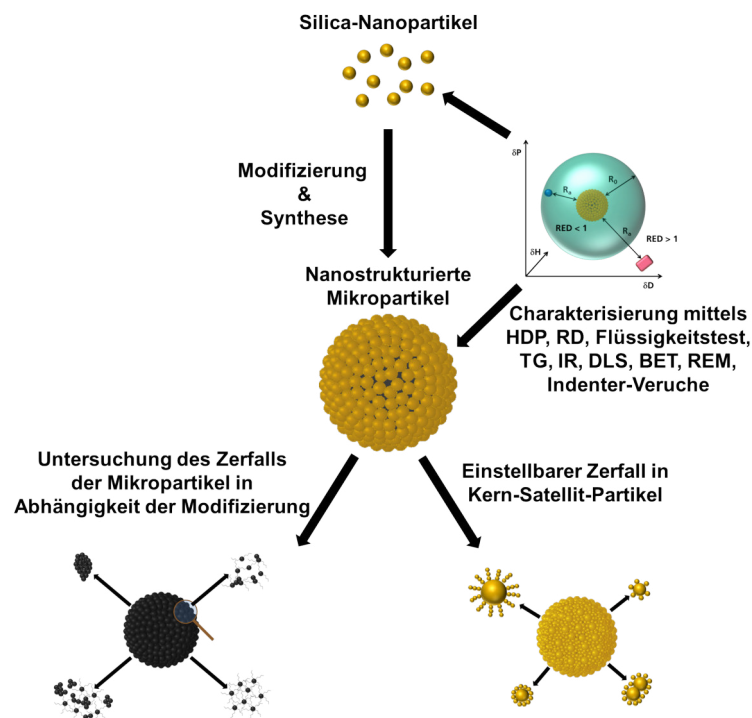


Abbildung 4.1. Überblick über die Synthese und Charakterisierung von nanostrukturierten Mikropartikeln und deren Zerfall. Teile dieser Abbildung wurde bereits veröffentlicht und werden hier mit Erlaubnis von Wiley-VCH und Elsevier wiederverwendet. Originalartikel: C. Stauch *et al.*, *Part. Part. Syst. Charact.*, **2018**, 281, 1800328 und C. Stauch *et al.* *J. Colloid Interface Sci.*, **2017**, 505, 605-614.

In diesem Kapitel sollten nanostrukturierte Mikropartikel mit einem einstellbaren Zerfallsverhalten hergestellt werden. Dazu wurden zunächst Silica-NP mit einem Silan modifiziert und anschließend zu nanostrukturierten Mikropartikeln versprüht. Diese wurden eingehend mit verschiedenen Methoden charakterisiert. Anschließend wurde das Syntheseprotokoll auf magnetische Nanopartikel übertragen, um mittels magnetischer Messmethoden den Grad der Agglomeration/Aggregation der Nanopartikel im Mikropartikel zu bestimmen. Zuletzt wurde noch der kontrollierte Zerfall der nanostrukturierten Mikropartikel in gezielte Kern-Satellit-Strukturen systematisch untersucht.

4.1. Silica-Nanopartikel¹

Das bevorzugt eingesetzte Partikelsystem dieser Arbeit waren kolloidale Silica-NP der Firma Chemiewerk Bad Köstritz GmbH mit einem hydrodynamischen Durchmesser von ca. 20 nm (DLS-Messungen), die über den Ionenaustausch hergestellt wurden.^[45] Die Partikel lagen als wässrige Dispersion vor, die mit Natriumionen stabilisiert wurde und einen pH-Wert von 9,8 sowie einen Feststoffanteil von 40 Gew.% hatte. Für die Modifizierung der Silica-NP mit einem Silan wurde zunächst versucht, die Natriumionen mittels Ionentauscher durch Wasserstoffionen zu ersetzen, um die Modifizierungsreaktion im Säuren durchzuführen und so die Hydrolysereaktion zu beschleunigen. Im Gegensatz dazu wird im Alkalischen die Kondensationsreaktion begünstigt. Da durch die Überführung ins saure Milieu keine Beschleunigung der Gesamtreaktion festgestellt werden konnte, die Partikel im Säuren agglomerieren und andererseits die Natriumionen im weiteren Verlauf (z.B. Anwendung als Füllstoff) keinen negativen Einfluss haben, konnte auf die Verwendung eines Ionenaustauschprozesses und die Überführung in das saure Milieu verzichtet und die Reaktion im Alkalischen durchgeführt werden.

4.1.1. Modifizierung von Silica-Nanopartikeln

Die Modifizierung der Silica-NP wurde in einem wässrig-ethanolischen Medium durchgeführt. Dazu wurden die wässrig vorliegenden kolloidalen Silica-NP (Abbildung 4.2 linkes Foto) mit Ethanol verdünnt und anschließend ein in Ethanol gelöstes Alkoxy-silan zugegeben und die Dispersion refluxiert. Die Modifizierung verläuft über einen

¹Teile dieses Kapitels wurden bereits in verschiedenen Publikationen veröffentlicht und werden hier mit Erlaubnis von Elsevier und Wiley-VCH übersetzt und wiederverwendet. Originalartikel: C. Stauch *et al.*, *J. Colloid Interface Sci.*, **2017**, 490, 401–409, C. Stauch *et al.* und *Part. Part. Syst. Charact.*, **2018**, 281, 1800328.

Hydrolyse-Kondensations-Mechanismus,^[86,92] bei dem zunächst die Alkoxygruppen des Silans unter Abspaltung von einem Alkohol (Methanol/Ethanol) hydrolysiert werden. Anschließend können die entstandenen Silanolgruppen in einem nächsten Schritt mit den Silanolgruppen auf der Partikeloberfläche kondensieren. Die Reaktion ist basisch katalysiert, da die hier eingesetzten kolloidalen Silica-NP mit Natronlauge stabilisiert sind und ohne weitere Aufreinigung direkt in der Reaktion eingesetzt wurden. Nach Beendigung der Reaktion wurden die Silica-NP mehrmals mit Ethanol gewaschen, um lediglich adsorptiv gebundenes Silan zu entfernen. Zuletzt wurden die Partikel wieder in Ethanol dispergiert (Abbildung 4.2 rechtes Foto).

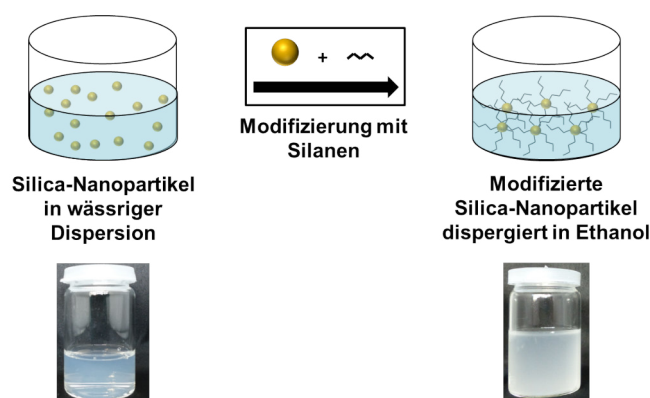


Abbildung 4.2. Schematische Darstellung der Modifizierung von Silica-NP mit Silanen. Die Abbildung wurde bereits veröffentlicht und wird hier in abgeänderter Form mit Erlaubnis von Elsevier wiederverwendet. Originalartikel: C. Stauch *et al.*, *J. Colloid Interface Sci.*, **2017**, 490, 401–409.

Für die Modifizierung von Silica-NP können verschiedene Alkoxysilane ($(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{SiR}$ mit $\text{R} = \text{Alkylrest}$) verwendet werden, wie Aminopropyltriethoxysilan $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$, das eine funktionelle Gruppe besitzt, oder Silane mit einem Alkylrest, der eine Hydrophobierung der Silica-NP-Oberfläche bewirkt. In Vorarbeiten wurden Silane mit verschiedenen Kettenlänge von C_1 , C_3 , C_8 bis C_{16} getestet. Bei einem Triethoxysilan sind drei potentielle Bindungen mit der Partikeloberfläche möglich. Statistisch betrachtet geht aber nur eine der drei OH-Gruppen des Silans eine kovalente Bindung mit der Partikeloberfläche ein, während die verbleibenden beiden Silanolgruppen entweder eine Bindung mit einem weiteren Silanmolekül eingehen oder frei vorliegen.^[84] Deshalb müssen für eine maximale Hydrophobierung der Partikeloberfläche diese verbleibenden freien Silanolgruppen durch den Alkylrest abgeschirmt werden. Bei sehr kurzen C-Ketten C_1 und C_3 ist der Abschirmungseffekt gering, während eine Kettenlänge von C_8 die verbleibenden OH-Gruppen gut abschirmen kann.

Auch C₁₆-Ketten gewährleisten grundsätzlich einen guten Abschirmeffekt. Aufgrund der höheren Beweglichkeit der längeren Alkanketten können hier jedoch Oberflächenfluktuationen auftreten, die die Abschirmung störanfällig machen. Bei der Einarbeitung in eine Matrix kann die Beweglichkeit des Restes dazu führen, dass OH-Gruppen wieder frei vorliegen und mit der Matrix wechselwirken, was bei sehr hydrophoben Matrices zu Problemen führen kann. Deshalb wurde OCTEO (C₈) verwendet, um die hydrophile Oberfläche der Silica-NP zu modifizieren.

4.1.2. Charakterisierung der modifizierten Silica-Nanopartikel

Silica-NP wurden zu verschiedenen Graden mit OCTEO modifiziert. Neben den Extremen unmodifiziert (0) und vollmodifiziert (1) wurden die Partikel auch teilmodifiziert. Hierfür wurde die Silanmenge entsprechend auf 2/3, 1/2, 1/3, 1/5 und 1/10 im Vergleich zu den vollmodifizierten Silica-NP verringert. Wie sich die Octylgruppen auf der Oberfläche der teilmodifizierten Silica-NP arrangieren, wird in Kapitel 4.3 ausführlich diskutiert. Um den Einfluss der Modifizierung mit OCTEO auf das Dispergierungsverhalten der Silica-NP zu untersuchen, wurden Dispergierbarkeitsuntersuchungen gemacht. Hierzu wurden die ethanolischen Dispersionen zentrifugiert und die Partikel so in Wasser und Toluol überführt (Abbildung 4.3).

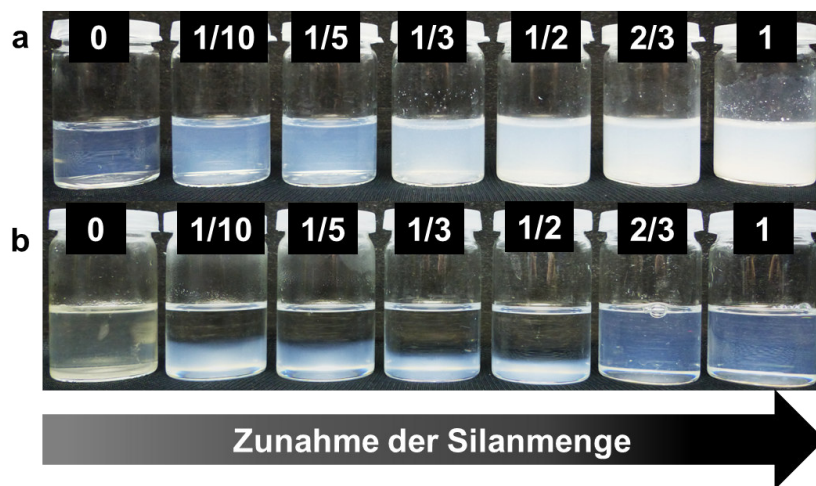


Abbildung 4.3. Silica-NP modifiziert mit OCTEO in abgestuften Modifizierungsgraden: Unmodifizierte (0) Silica-NP, teilmodifizierte Silica-NP (1/10-modifiziert, 1/5-modifiziert, 1/3-modifiziert, 1/2-modifiziert, 2/3-modifiziert) und vollmodifizierte (1) Silica-NP dispergiert in Wasser (a) und Toluol (b). Die Abbildung wurde bereits veröffentlicht und wird hier in abgeänderter Form mit Erlaubnis von Wiley-VCH wiederverwendet. Originalartikel: C. Stauch *et al.*, *Part. Part. Syst. Charact.*, **2018**, 281, 1800328.

Auf den Fotos ist deutlich zu erkennen, dass sich die unmodifizierten (0) und schwach teilmodifizierten (1/10, 1/5) Silica-NP gut in Wasser (polare Flüssigkeit) dispergieren lassen. Mit zunehmendem Modifizierungsgrad lassen sich die Nanopartikel immer schlechter in Wasser dispergieren, bis hin zu den vollmodifizierten Silica-NP, die zum Teil auf der Wasseroberfläche aufschwimmen. Für Toluol (unpolare Flüssigkeit) zeigt sich ein gegenteiliges Ergebnis. Die vollmodifizierten Silica-NP lassen sich gut dispergieren, während die unmodifizierten Partikel sedimentieren. Aufgrund der unpolaren Octylgruppen auf der Partikeloberfläche können die stärker modifizierten Silica-NP (2/3, 1) besser in Toluol dispergiert werden, als die schwach modifizierten Silica-NP (1/10 - 1/2) mit vielen verbleibenden OH-Gruppen.

Diese erste Erkenntnis kann mit den Daten der dynamischen Lichtstreuung (DLS) untermauert werden (Abbildung 4.4). Hierzu wird die anzahlgewichtete Partikelgrößenverteilung der zu verschiedenen Graden mit OCTEO modifizierten Silica-NP betrachtet. Die schwach modifizierten Silica-NP (1/10, 1/5) lassen sich in Ethanol wesentlich besser dispergieren als die vollmodifizierten Partikel (1), die einen wesentlich höheren hydrodynamischen Durchmesser besitzen. Die vollmodifizierten Nanopartikel agglomerieren, um die Grenzfläche mit der polaren Flüssigkeit zu minimieren. Dies bestätigt den Trend der Dispergierbarkeitsuntersuchungen, dass die Silica-NP mit zunehmendem Modifizierungsgrad hydrophober werden, da mehr Octylgruppen auf der Oberfläche vorhanden sind.

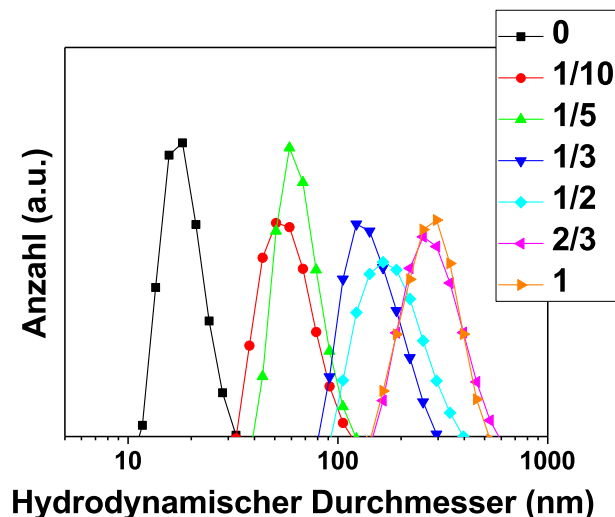


Abbildung 4.4. DLS-Messung der zu verschiedenen Graden mit OCTEO modifizierten Silica-NP (0, 1/10, 1/5, 1/3, 1/2, 2/3, 1) dispergiert in Ethanol.

Werden die vollmodifizierten Silica-NP in verschiedenen Flüssigkeiten dispergiert, so ist ein klarer Trend für die Dispergierbarkeit zu erkennen (Abbildung 4.5). Je unpolarer die Flüssigkeit, desto besser lassen sich die vollmodifizierten Silica-NP dispergieren. Der hydrodynamische Durchmesser der Partikel nimmt von Ethanol über 2-Propanol hin zu Toluol ab. Während die hydrophoben Partikel in Toluol nahezu vereinzelt vorliegen, bilden sie in Ethanol Agglomerate, um so die Grenzfläche mit der Flüssigkeit zu verringern.

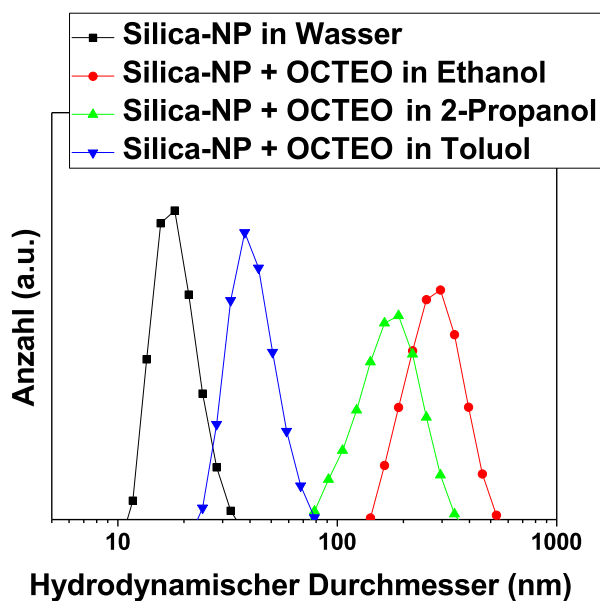


Abbildung 4.5. DLS-Messung von vollmodifizierten Silica-NP mit OCTEO dispergiert in verschiedenen Flüssigkeiten. Als Referenz: Unmodifizierte Silica-NP (Ausgangspartikel) dispergiert in Wasser. Die Abbildung wurde bereits veröffentlicht und wird hier in abgeänderter Form mit Erlaubnis von Elsevier wiederverwendet. Originalartikel: C. Stauch *et al.*, *J. Colloid Interface Sci.*, **2017**, 490, 401–409.

4.1.3. Zusammenfassung

Die kolloidalen Silica-NP wurden abgestuft mit OCTEO modifiziert. Es konnten für die in verschiedenen Flüssigkeiten dispergierten modifizierten Silica-NP eindeutige Unterschiede in Abhängigkeit vom Modifizierungsgrad der Nanopartikel beobachtet werden.

4.2. Nanostrukturierte Mikropartikel²

4.2.1. Synthese der nanostrukturierten Mikropartikel

Das Herstellungsprinzip der nanostrukturierten Mikropartikel aus Silica-NP und deren Zerfall in vereinzelte Nanopartikel ist in Abbildung 4.6 schematisch dargestellt. Die zu verschiedenen Graden mit OCTEO modifizierten Silica-NP in Dispersion wurden hierzu sprühgetrocknet, um so ein leicht zu handhabendes Mikropartikelpulver zu erhalten.

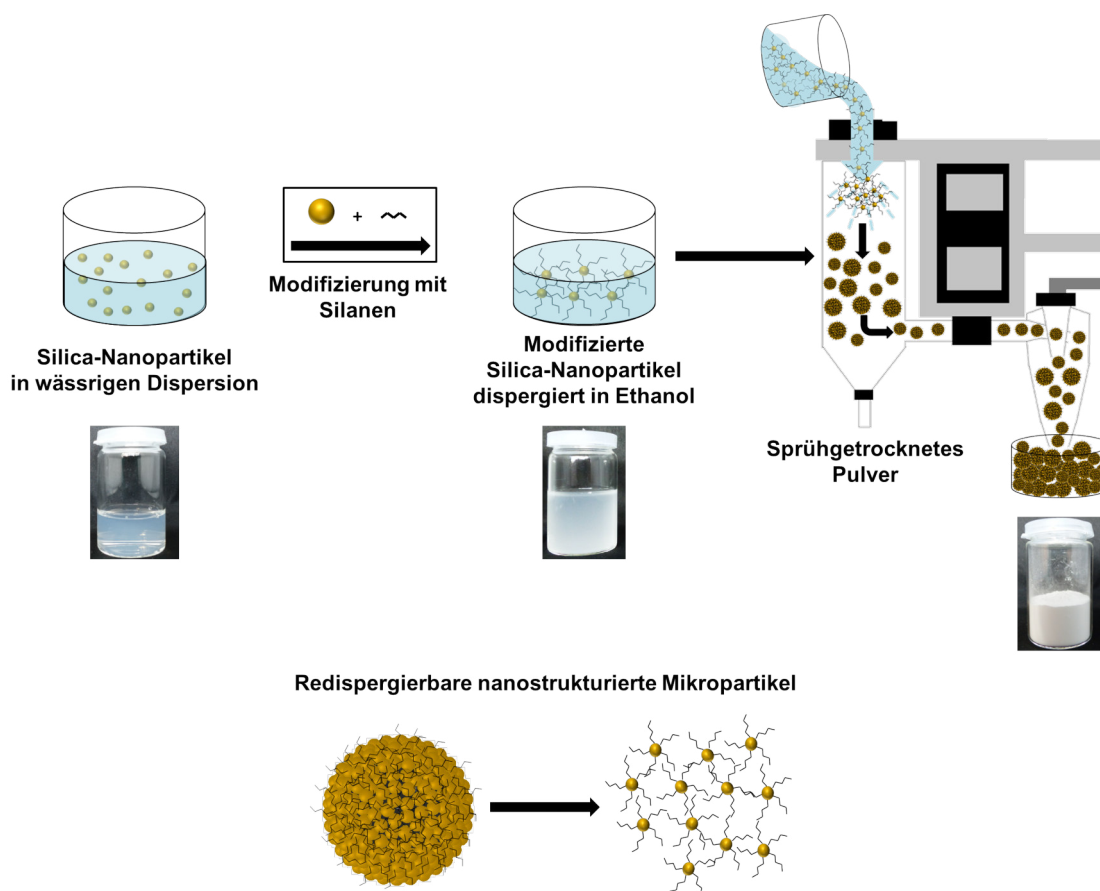


Abbildung 4.6. Schematische Darstellung der Synthese der nanostrukturierten Mikropartikel mittels Sprühtrocknung. Die Abbildung wurde bereits veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Elsevier wiederverwendet. Originalartikel: C. Stauch *et al.*, *J. Colloid Interface Sci.*, **2017**, 490, 401–409.

²Der Großteil dieses Kapitels wurde bereits in verschiedenen Publikationen veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Elsevier und Wiley-VCH übersetzt und wiederverwendet. Originalartikel: C. Stauch *et al.*, *J. Colloid Interface Sci.*, **2017**, 490, 401–409, C. Stauch *et al.*, *Part. Part. Syst. Charact.*, **2018**, 281, 1800328 und C. Stauch *et al.*, *Polym. Compos.*, **2018**, 48, 410.

4.2.2. Charakterisierung der nanostrukturierten Mikropartikel

Die sprühgetrockneten Mikropartikelpulver wurden mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) untersucht (Abbildung 4.7). Die Mikropartikel aus unmodifizierten Silica-NP (0) besitzen eine sehr glatte Oberfläche, während die vollmodifizierten Silica-NP (1) Mikropartikel mit einer rauen und weniger kompakten Oberfläche bilden. Dies kann als Indiz gewertet werden, dass es sich bei den unmodifizierten Partikeln um Aggregate handelt. Während des Sprühtrocknungsprozesses oder bei der Nachtrocknung kann es zur Kondensation der Silanolgruppen auf der Partikeloberfläche und somit zur Aggregation der Nanopartikel kommen. Im Gegensatz dazu agieren bei den vollmodifizierten Partikeln die Alkylgruppen des Silans als Abstandshalter und verhindern ein Aggregieren der Nanopartikel. Es entstehen lediglich Agglomerate, die bei einer ausreichenden mechanischen Belastung wieder in vereinzelte Nanopartikel dispergiert werden können. Bei den Mikropartikeln aus teilmodifizierten Silica-NP (1/10, 1/5, 1/3, 1/2, 2/3) handelt es sich wahrscheinlich um eine Mischung aus Aggregaten und Agglomeraten, wobei je nach Grad der Modifizierung der Anteil an Aggregaten (1/10, 1/5) oder Agglomeraten (1/2, 2/3) überwiegt. Dies waren zunächst allerdings nur Vermutungen, die anhand der REM-Aufnahmen nicht bewiesen werden konnten, weshalb weitere Analysemethoden zur Charakterisierung der Mikropartikelpulver hinzugezogen wurden.

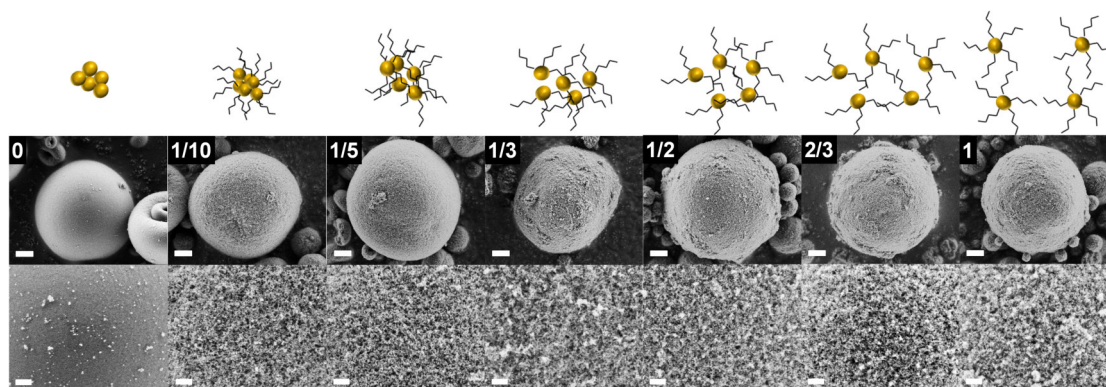


Abbildung 4.7. REM-Aufnahmen der sprühgetrockneten Silica-NP mit verschiedenen Modifizierungsgraden: unmodifizierte (0) Silica-NP, teilmodifizierte Silica-NP (1/10-modifiziert, 1/5-modifiziert, 1/3-modifiziert, 1/2-modifiziert, 2/3-modifiziert) und vollmodifizierte (1) Silica-NP bei zwei verschiedenen Vergrößerungen (obere Zeile: 1 µm; untere Zeile: 200 nm). Die Abbildung wurde bereits veröffentlicht und wird hier in abgeänderter Form mit Erlaubnis von Wiley-VCH wiederverwendet. Originalartikel: C. Stauch *et al.*, *Polym. Compos.*, **2018**, 48, 410.

Neben den REM-Aufnahmen wurden Indenter-Experimente durchgeführt, um das Verhalten der nanostrukturierten Mikropartikel unter mechanischer Belastung zu untersuchen (Abbildung 4.8). Werden die beiden Extreme unmodifiziert (0) und vollmodifiziert (1) verglichen, so sind deutliche Unterschiede zu beobachten. Die Mikropartikel aus unmodifizierten Silica-NP scheinen nicht nur visuell kompakter, es ist auch nicht möglich die Mikropartikel mit einer Wolfram-Spitze einzudrücken (Abbildung 4.8 a1-6).

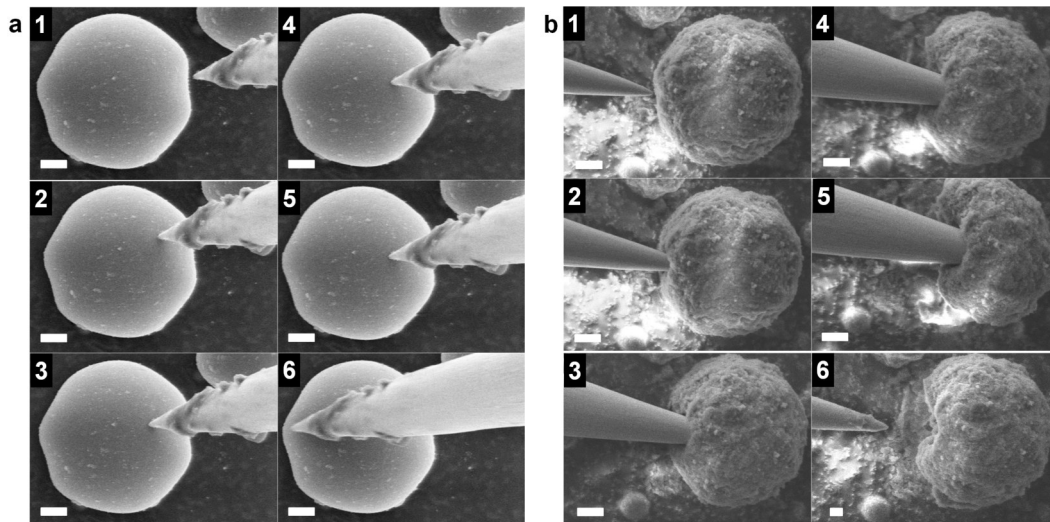


Abbildung 4.8. REM-Aufnahmen von Indenter-Experimenten mit nanostrukturierten Mikropartikeln bestehen aus unmodifizierten (a) und OCTEO-modifizierten Nanopartikeln. (Maßstabsbalken a1-6, b1-5: 2 μm ; Maßstabsbalken b6: 1 μm). Die Abbildung wurde bereits veröffentlicht und wird hier in abgeänderter Form mit Erlaubnis von Elsevier wiederverwendet. Originalartikel: C. Stauch *et al.*, *J. Colloid Interface Sci.*, **2017**, 490, 401–409. Die Indenter-Experimente wurden von W. Stracke durchgeführt.

Die von den Mikromanipulatoren aufgebraachte Kraft reichte nicht aus den Mikropartikel zu deformieren, und die Spitze rutschte immer wieder von der Partikeloberfläche ab. Dieses Ergebnis bestätigt den ersten visuellen Eindruck, dass die Oberfläche der aus unmodifizierten Silica-NP zusammengesetzten Mikropartikel sehr glatt und dicht gepackt ist. Im Gegensatz dazu kann bei den aus vollmodifizierten Silica-NP aufgebauten Mikropartikel unter mechanischer Belastung ein duktiler/plastisches Verhalten beobachtet werden (Abbildung 4.8 b1-6). Die Wolfram-Spitze ist in der Lage, den Mikropartikel so einzudrücken, dass er teilweise in vereinzelte Nanopartikel zerfällt (Abbildung 4.8 b4-6). Dies stützt die Annahme, dass die einzelnen Nanopartikel, aus denen der Mikropartikel aufgebaut ist, sehr lose gepackt sind und sich deshalb auch wieder voneinander trennen lassen. Die Ergebnisse können auch mit der DLVO-Theorie inter-

pretiert werden. Die kolloidalen Nanopartikel kommen sich beim Trocknungsprozess so nahe, dass sie nach der DLVO-Theorie in das globale/primäre Energieminimum gelangen und Aggregate ausbilden.^[76,77,336] Liegen die Nanopartikel als Aggregate vor, ist es sehr schwierig, diese wieder auseinanderzubrechen. Modifizierte Nanopartikel hingegen bilden Agglomerate. Durch die Alkylgruppen, die während des Trocknens als Abstandshalter wirken, überwiegen die abstoßenden Wechselwirkungen zwischen den Nanopartikeln, und somit befinden sie sich im sekundären Minimum. Agglomerate lassen sich somit unter mechanischer Belastung (Ultraschall, Scherkräfte beim Extrudieren oder Mischen) in einem geeigneten Dispergiermedium wieder in Primärpartikel vereinzeln.

Die intensitätsgewichtete Partikelgrößenverteilung der Mikropartikel wurde aus den Sedimentationsprofilen der HDP-Messungen in Methanol unter Verwendung der Anwendersoftware der LUM GmbH erhalten. Sie variiert für die zu verschiedenen Graden mit OCTEO modifizierten Silica-NP leicht (Abbildung 4.9).

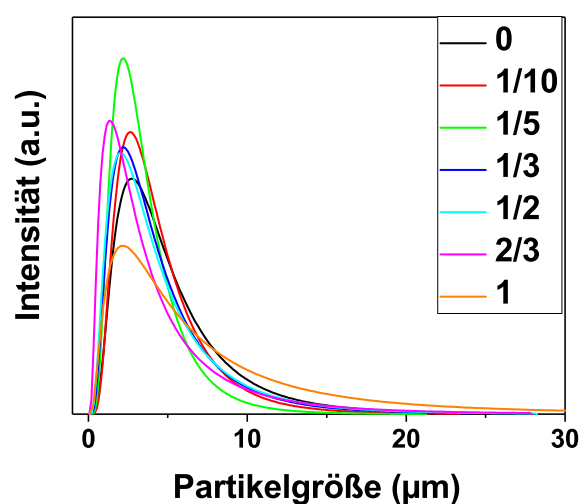


Abbildung 4.9. Intensitätsgewichtete Partikelgrößenverteilung der nanostrukturierten Mikropartikel bestehend aus Silica-NP mit verschiedenen Modifizierungsgraden: unmodifizierte (0) Silica-NP, teilmodifizierte Silica-NP (1/10-modifiziert, 1/5-modifiziert, 1/3-modifiziert, 1/2-modifiziert, 2/3-modifiziert) und vollmodifizierte (1) Silica-NP. Die Daten wurde aus den Sedimentationsprofilen der HDP-Messungen in Methanol unter Verwendung der Anwendersoftware der LUM GmbH erhalten.

Dies kann damit begründet werden, dass die Zusammensetzung des Dispersionsmediums der Sprühlösung verschieden war. Die unmodifizierten Silica-NP wurden aus einer wässrigen Dispersion, die teilmodifizierten aus einer wässrig-ethanolischen und die

vollmodifizierten Partikel aus einer ethanolischen Dispersion heraus versprüht. Da Ethanol mit 78 °C einen niedrigeren Siedepunkt als Wasser mit 100 °C hat, kommt es beim Sprühtrocknen zu unterschiedlichen Verdampfungsgeschwindigkeiten, die die Morphologie der Mikropartikel und somit auch die Größe beeinflussen. Erfolgt die Trocknung schnell genug, können Hohlkugeln ausgebildet werden,^[255,257] die zu tendenziell größeren Partikeln führen, da die im Tropfen vorhandenen Silica-NP nur die Schale des Mikropartikels ausbilden. Zusätzlich beeinflusst die Flüssigkeit die Tröpfchengröße, da beim Versprühen von Flüssigkeiten mit unterschiedlichen Oberflächenspannungen verschieden große Tröpfchen gebildet werden. Gleichzeitig könnte auch eine schlechtere Stabilisierung der Silica-NP im entsprechenden Dispersionsmedium einen Einfluss auf die Partikelgrößenverteilung haben. Die unmodifizierten Silica-NP sind in Wasser sehr gut stabilisiert, während die vollmodifizierten Silica-NP in Ethanol nur schlecht stabilisiert sind und wahrscheinlich Agglomerate bilden, was zu einer breiteren Partikelgrößenverteilung führen kann (Abbildung 4.9 orange Kurve). Weitere Einflussfaktoren auf die Partikelgrößenverteilung sind Temperatur, Durchflussgeschwindigkeit, Viskosität des Dispergiermediums sowie die Partikelkonzentration in der Dispersion.

In Tabelle 4.1 sind die $D(i,50)$ - und $D(i,90)$ -Werte der Mikropartikel aus verschiedenen modifizierten Silica-NP zusammengefasst. Die Mikropartikel liegen im Größenbereich von 3 - 10 μm . Die aus vollmodifizierten Silica-NP aufgebauten Mikropartikel haben eine breitere Größenverteilung (5 - 18 μm). Um größere Mikropartikel zu erzeugen, müssen entweder größere Ausgangspartikel (z. B. 100 nm) bei gleicher Gewichtskonzentration, eine höhere Durchflussgeschwindigkeit (z. B. 800 ml/h) oder eine höhere Partikelkonzentration in der Dispersion (z. B. 40 Gew.%) verwendet werden.

Tabelle 4.1. Intensitätsgewichtete Partikelgrößenverteilung der nanostrukturierten Mikropartikel, die aus zu verschiedenen Graden mit OCTEO modifizierten Silica-NP bestehen.

OCTEO-Bedeckung	$D(i,50)$ (μm)	$D(i,90)$ (μm)
0	4,2	10,0
1/10	3,6	8,1
1/5	3,0	6,4
1/3	3,6	9,0
1/2	3,5	9,6
2/3	3,0	9,8
1	5,2	17,9

Neben der Partikelgröße ist für viele Anwendungen die spezifische Oberfläche in m^2/g relevant. Die spezifische Oberfläche der Mikropartikel nimmt mit der Modifizierung der Silica-NP zunächst zu. Die höchsten Werte können für die aus teilmodifizierten Silica-NP (1/5 und 1/3) aufgebauten Mikropartikel erhalten werden. Dies könnte damit erklärt werden, dass die Alkylgruppen ein Kondensieren der Partikel während der Sprühtrocknung unterbinden und somit der Anteil an Mikroporen höher ist als bei den unmodifizierten Partikeln, die aggregiert vorliegen. Andererseits ist bei einer 1/5- und 1/3-Modifizierung der Anteil an Alkylgruppen aber nicht ausreichend, um die Poren vollständig zu bedecken und für die bei der BET-Messung verwendeten Stickstoff-Moleküle unzugänglich zu machen. Anders verhält es sich bei den 2/3- und vollmodifizierten Partikeln, bei denen fast die gesamte Oberfläche mit Octylgruppen bedeckt und somit für die Stickstoffmoleküle nicht mehr zugänglich ist.

Tabelle 4.2. Spezifische Oberfläche der Mikropartikel, die aus zu unterschiedlichen Graden mit OCTEO modifizierten Silica-NP aufgebaut sind.

OCTEO-Bedeckung	Spezifische Oberfläche (m^2/g)
0	94
1/10	129
1/5	142
1/3	138
1/2	130
2/3	117
1	80

Der Grad der Dispergierbarkeit ist stark abhängig von der Modifizierung der Silica-NP und damit auch von der Polarität der Partikel. Einen qualitativen Nachweis für die Modifizierung mit Silan (OCTEO) konnten die bis jetzt beschriebenen Charakterisierungsmethoden nicht liefern, weshalb Fourier-Transform-Infrarotspektrometer-Messungen (FTIR) gemacht wurden (Abbildung 4.10), die im Folgenden diskutiert werden. Im Vergleich zu den unmodifizierten Silica-NP können nach der Silanisierung neue Banden im Bereich von $3000 - 2800 \text{ cm}^{-1}$ beobachtet werden, die den Alkylgruppen von OCTEO zugeordnet werden können.^[92] Es handelt sich hierbei um CH_2 - und CH_3 -Streckschwingungen, die zum einen der asymmetrischen ($\nu_a\text{-CH}_3$)-Valenzschwingung der CH_3 -Gruppe bei 2958 cm^{-1} und zum andern den symmetrischen $\nu_s\text{-CH}_2$ - und $\nu_a\text{-CH}_2$ -Valenzschwingungen bei 2855 cm^{-1} bzw. 2925 cm^{-1} zugeordnet werden können.^[128] Mit zunehmenden Modifizierungsgrad kann eine Verschiebung der CH_2 -Banden von 2859 cm^{-1} zu 2855 cm^{-1} und

von 2928 cm^{-1} zu 2925 cm^{-1} beobachtet werden (Abbildung 4.10 b rote Markierung). Dieses Phänomen wird in der Literatur als „Rotverschiebung“ bezeichnet.^[128,129] Die „Rotverschiebung“ der CH_2 -Banden weist auf eine dichtere und kompaktere Oberflächenbelegung mit OCTEO hin. Auch die Banden der CH_2 -Gruppen sind mit zunehmender Silanmenge wesentlich ausgeprägter. Dies ist zum einen ein weiteres Indiz für die Anwesenheit von mehr Octylgruppen auf der Silica-NP-Oberflächen und zum anderen für eine dichtere und festere Packung der Octylgruppen. Die Bande im Bereich von $3750 - 3740\text{ cm}^{-1}$ kann der OH-Streckschwingung der isolierten Silanolgruppen zugeordnet werden.³ Mit zunehmender OCTEO-Bedeckung der Silica-NP nimmt die Bande ab, bis sie bei einer 1/2-Modifizierung komplett verschwindet. Dies kann als Indiz für eine kovalente Anbindung des Silans an die Partikeloberfläche gewertet werden.^[86] In Tabelle 4.3 sind weitere FTIR-Banden der nanostrukturierten Mikropartikel im Überblick.

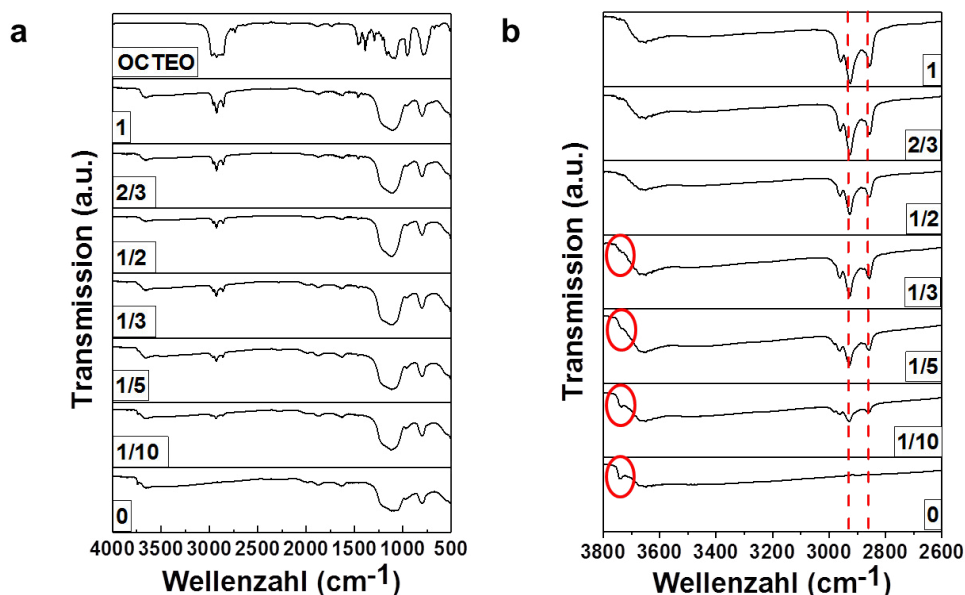


Abbildung 4.10. FTIR-Spektrum der zu verschiedenen Graden mit OCTEO modifizierten und sprühgetrockneten Silica-NP (0 , $1/10$, $1/5$, $1/3$, $1/2$, $2/3$, 1) (a). Die erfolgreiche Modifizierung der Silica-NP kann deutlich anhand der Intensitätszunahme der für OCTEO charakteristischen Banden zwischen 3000 und 2800 cm^{-1} beobachtet werden. Zusätzlich tritt eine „Rotverschiebung“ (rote Linien) mit zunehmender OCTEO-Modifizierung auf und die Schwingungsbande der isolierten Si-OH-Streckschwingung verschwindet (rote Kreise) (b). Die Abbildung wurde bereits veröffentlicht und wird hier in abgeänderter Form mit Erlaubnis von Wiley-VCH wiederverwendet. Originalartikel: C. Stauch *et al.*, *Polym. Compos.*, **2018**, 48, 410.

³Vergleiche^[337] Seite 94,^[42] Seite 22 f.^[43] Seite 639 und^[338].

Tabelle 4.3. Zuordnung der wichtigsten FTIR-Banden der nanostrukturierten Mikropartikel.

Wellenlänge	Zuordnung
799 cm^{-1}	O-Si-OH-Deformationsschwingung
1250 - 1000 cm^{-1}	Si-O-Si-Streckschwingung
1630 cm^{-1}	Wasser-Bande
1870 cm^{-1}	Oberton der O- H-Schwingungen
2854 cm^{-1} und 2960 cm^{-1}	C-H-Streckschwingung
3700 - 3550 cm^{-1}	O-H-Streckschwingung
3660 cm^{-1}	O-H-Streckschwingung der wasserstoffbrückengebundenen Silanolgruppen
3750 - 3740 cm^{-1}	O-H-Streckschwingung der isolierten Silanolgruppen

Über FTIR-Messungen konnte die Anwesenheit von organischen Bestandteilen auf der Silica-Oberfläche nachgewiesen werden. Für eine quantitative Untersuchung hinsichtlich der genauen Silanmenge auf den Silica-NP wurden thermogravimetrische Analysen (TGA) durchgeführt (Abbildung 4.11). Für alle modifizierten Partikel können zwei Zersetzungsstufen beobachtet werden. Der erste Masseverlust bei niedrigen Temperaturen bis 250 °C ist bedingt durch die Verdampfung von physikalisch adsorbiertem Wasser, während der zweite Masseverlust im Temperaturbereich von 250 - 900 °C aus der Kondensation der Silanolgruppen zu Siloxangruppen und der Zersetzung der organischen Anteile resultiert.^[12,13,92] Für die unmodifizierten Silica-NP kann ein Masseverlust durch Wasser bei niedrigen Temperaturen und der Masseverlust durch Kondensation der Silanolgruppen bei höheren Temperaturen beobachtet werden (Abbildung 4.11 schwarze Kurve).

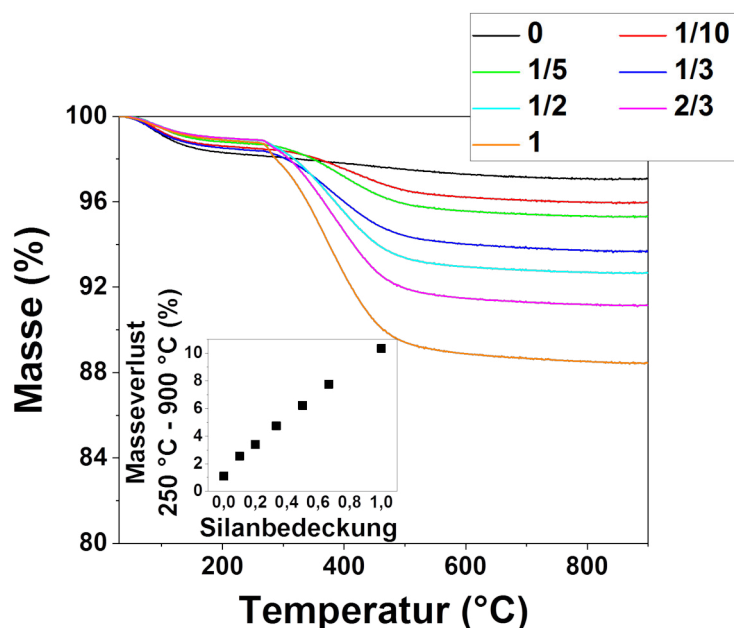


Abbildung 4.11. TG-Analyse der zu verschiedenen Graden mit OCTEO modifizierten und sprühgetrockneten Silica-NP (0, 1/10, 1/5, 1/3, 1/2, 2/3, 1). Der Masseverlust zwischen 250 und 900 °C kann auf die Zersetzung der Organik (OCTEO) zurückgeführt werden und zeigt einen klaren Trend mit zunehmender Silanbedeckung (Diagramm links unten). Die Abbildung wurde bereits veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Wiley-VCH wiederverwendet. Originalartikel: C. Stauch *et al.*, *Polym. Compos.*, **2018**, 48, 410.

Der Masseverlust der organischen Bestandteile nimmt mit der Menge an OCTEO zu. Basierend auf den Ergebnissen der TGA ist eine Quantifizierung der Belegungsdichte der Silica-NP mit OCTEO möglich (Tabelle 4.4 letzte Spalte). Der Massenverlust im Temperaturbereich zwischen 250 und 900 °C korreliert für die modifizierten Silica-NP gut mit den berechneten und während der Modifizierung eingesetzten OCTEO-Mengen. Wird die eingesetzte Silanmenge um 50 % verringert, so beträgt die Änderung des Masseverlustes ebenfalls etwa 50 %, was eine lineare Abhängigkeit andeutet (Abbildung 4.11 Inset links unten). Dieser Trend zeigt sich auch für die Belegungsdichte der Silica-NP mit OCTEO. Für die vollmodifizierten Partikel konnte eine Belegungsdichte der Silica-NP mit OCTEO von 0,72 mg/m² berechnet werden, während diese für 1/2 nur noch 0,38 mg/m² und für 1/5 0,16 mg/m² beträgt.

Tabelle 4.4. Masseverlust der zu verschiedenen Graden mit OCTEO modifizierten und sprühgetrockneten Silica-NP im Vergleich mit den eingesetzten Mengen an OCTEO sowie die Belegungsdichte der Partikel. Gewichtszusammensetzung aus den einzelnen TGA-Messungen (grau hinterlegter Bereich). Die Tabelle wurde bereits veröffentlicht und wird hier in abgeänderter und übersetzter Form mit Erlaubnis von Wiley-VCH wiederverwendet. Originalartikel: C. Stauch *et al.*, *Polym. Compos.*, **2018**, 48, 410.

OCTEO-Bedeckung	Wasser ¹ Gew.-%	Stark adsorbierte Substanzen ² Gew.-%	Rest Gew.-%	Eingesetzte Mengen org. Bestandteile Gew.-%	Belegungs- dichte ³ (mg/m ²)
0	1,8	1,1	97,1	0	0
1/10	1,4	2,6	96,0	1,2	0,11
1/5	1,3	3,4	95,3	2,4	0,16
1/3	1,6	4,7	93,7	3,8	0,26
1/2	1,1	6,2	92,7	5,4	0,38
2/3	1,1	7,8	91,1	7,0	0,50
1	1,2	10,4	88,4	9,6	0,72

¹ Masseverlust < 250 °C, resultiert aus dem Verdampfen des Wassers, welches an der Partikeloberfläche adsorbiert war.

² Masseverlust 250 - 900 °C, resultiert aus der Kondensation der Silanolgruppen und dem Verbrennen der Organik.

³ Für die Belegungsdichte der Nanopartikel mit OCTEO wurde der Massenverlust im Bereich von 150 - 600 °C betrachtet. Die Berechnung erfolgte nach Bissadi *et al.* [339]

Um weitere Informationen zur Oberflächenpolarität und zum Dispergierverhalten zu erhalten, wurden Dispergierbarkeitsuntersuchungen in verschiedenen Flüssigkeiten durchgeführt (Abbildung 4.12). In einer ersten Testreihe wurden die aus modifizierten und unmodifizierten Nanopartikeln aufgebauten Mikropartikelpulver in Wasser und Toluol gegeben und die entstandene Dispersion geschüttelt. Es zeigte sich, dass der Grad der Dispergierbarkeit stark vom Grad der Silanmodifikation und vom Typ des Lösungsmittels (kontinuierliche Phase) abhängt, in dem die Partikel dispergiert werden. Während vollständig (1) und teilmodifizierte Partikel (2/3, 1/2 und 1/3) nicht mehr in Wasser dispergiert werden können (die Mikropartikelpulver schwimmen auf der Wasseroberfläche), sind sie in Toluol dispergierbar (Abbildung 4.12 a,b obere Reihe). Dies kann durch die Zunahme der Hydrophobizität der primären Nanopartikel mit zunehmender Silanbedeckung erklärt werden. Anschließend wurden die Partikeldispersionen zusätzlich mit Ultraschall behandelt, um die Partikel mit unterschiedlichen Oberflächenmodifikationen unter mechanischer Belastung zu testen (Abbildung 4.12 a,b untere Reihe). Insbesondere die Mikropartikel, die aus teilmodifizierten Nanopartikeln aufgebaut sind, zeigen nach

der Ultraschallbehandlung ein anderes Verhalten als die Referenzfraktionen, die nur geschüttelt wurden. Im Falle der 1/3-modifizierten Nanopartikel kann das Pulver nach der Ultraschallbehandlung teilweise in Wasser dispergiert werden, da die Mikropartikel während der Ultraschallbehandlung zerfallen (wird in Kapitel 4.3 und 4.5 ausführlich diskutiert). Dies deutet darauf hin, dass sich die vereinzelt Nanopartikel hydrophiler verhalten als die Mikropartikel vor dem Zerfall, was auch aus Abbildung 4.3 a ersichtlich wird. Im Fall der 1/3-Modifizierung sollte 1/3 der Silica-NP-Oberfläche mit Octylgruppen und 2/3 mit Silanolgruppen bedeckt sein, weshalb sie ein hydrophiles Verhalten zeigen sollten. Darüber, wie sich die Octylgruppen auf der Oberfläche anlagern, ob es sich um Inseln handelt oder ob sie sich gleichmäßig verteilen, kann keine Aussage getroffen werden. Zudem ist es schwierig vorherzusagen, wie sich die teilmodifizierten (amphiphilen) Nanopartikel im Mikropartikel selbst anordnen.

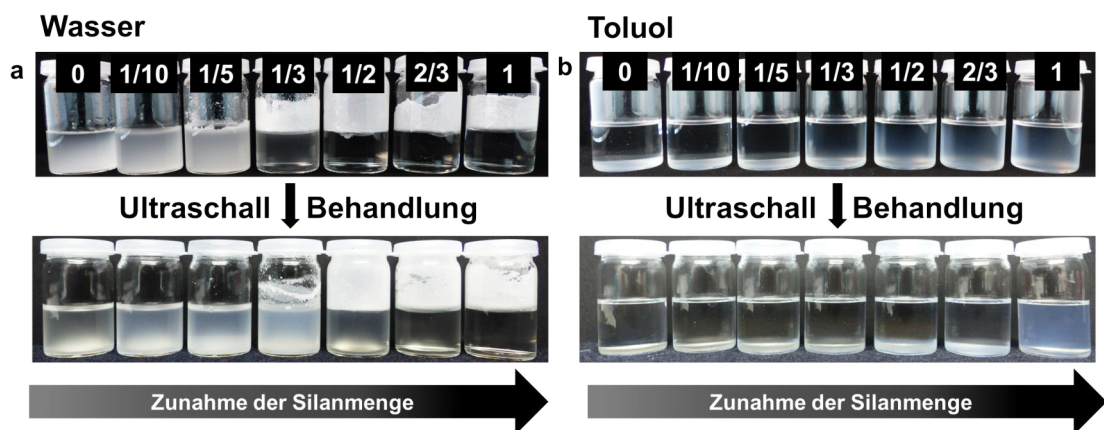


Abbildung 4.12. Sprühgetrocknete nanostrukturierte Mikropartikelpulver aufgebaut aus Silica-NP modifiziert mit OCTEO in abgestuften Modifizierungsgraden: Unmodifizierte (0) Silica-NP, teilmodifizierte Silica-NP (1/10-modifiziert, 1/5-modifiziert, 1/3-modifiziert, 1/2-modifiziert, 2/3-modifiziert) und vollmodifizierte (1) Silica-NP dispergiert in Wasser (a) und Toluol (b). Die Abbildung wurde bereits veröffentlicht und wird hier in abgeänderter Form mit Erlaubnis von Wiley-VCH wiederverwendet. Originalartikel: C. Stauch *et al.*, *Polym. Compos.*, **2018**, 48, 410.

Eine plausible Erklärung für die unterschiedlichen Ergebnisse zwischen den Dispersionen die geschüttelt wurden und den mit Ultraschall behandelten Dispersionen könnte sein, dass sich die Nanopartikel bei der Sprühtrocknung so anordnen, dass sich die Alkylketten bevorzugt nach außen orientieren. Dies hätte zur Folge, dass die Mikropartikel im Vergleich zu den Nanopartikeln einen stärker ausgeprägten hydrophoben Charakter besitzen. Zusätzlich ist im Fall der Mikropartikel die Fest-Flüssig-Grenzfläche (Mikropartikel-Dispergiermedium-Grenzfläche) klein im Vergleich zu der Summe der einzelnen Nanopar-

tikeln (bei denen die Flüssigkeit jede einzelne Nanopartikeloberfläche bedecken müsste). Daher wäre die Wechselwirkung der Partikeloberfläche mit der Flüssigkeit für die Nanopartikel deutlich höher, nachdem die Mikrostrukturierung aufgebrochen wurde, was zu einem hydrophileren Verhalten der Partikel führt.

Um das Dispergierverhalten der vollmodifizierten Nanopartikel noch einmal genauer zu untersuchen, wurde das Mikropartikelpulver (Abbildung 4.13 a) in verschiedene Flüssigkeiten gegeben und anschließend mit Ultraschall behandelt. Mit abnehmender Polarität der Flüssigkeit nimmt der Grad der Dispergierbarkeit der Partikel zu (Abbildung 4.13 b). Dies bestätigen auch die DLS-Messungen der Partikeldispersionen (Abbildung 4.13 c). Während sich die sprühgetrockneten vollmodifizierten Silica-NP in Ethanol und 2-Propanol nicht auf Primärpartikelgröße dispergieren lassen und wahrscheinlich als Agglomerate vorliegen, können sie in Toluol fast auf Primärpartikelgröße dispergiert werden. Vergleicht man die Ergebnisse mit Mikropartikelpulvern aus unmodifizierten Silica-NP, welche in Wasser gegeben und mit Ultraschall behandelt wurden, so kann anhand der starken Trübung klar erkannt werden, dass diese aggregiert bzw. agglomeriert vorliegen (Abbildung 4.13 d).

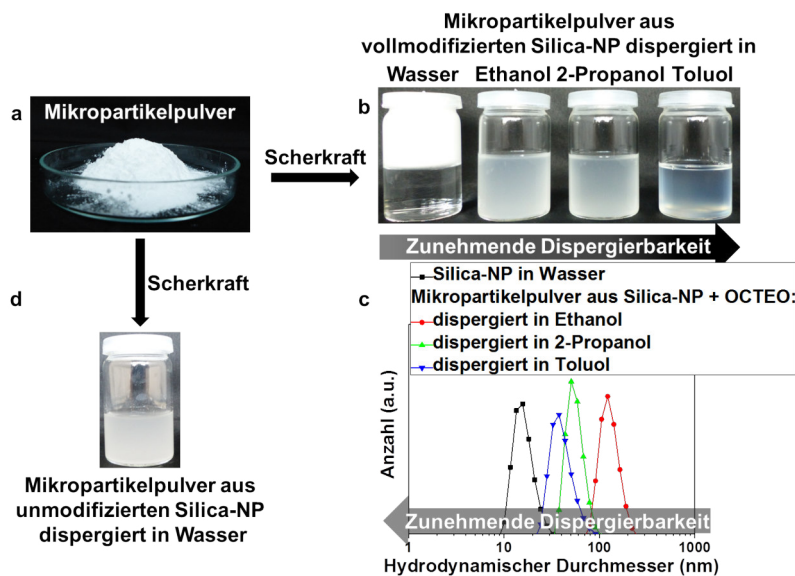


Abbildung 4.13. Mikropartikelpulver aus sprühgetrockneten Silica-NP (a). Sprühgetrocknete vollmodifizierte Silica-NP dispergiert in verschiedenen Flüssigkeiten und mit Ultraschall behandelt (b). DLS-Aufnahme der dispergierten vollmodifizierten Silica-NP mit unmodifizierten, nicht getrockneten Silica-NP dispergiert in Wasser als Referenz (c). Sprühgetrocknete unmodifizierte Silica-NP dispergiert in Wasser. Die Abbildung wurde bereits veröffentlicht und wird hier in abgeänderter Form mit Erlaubnis von Elsevier wiederverwendet. Originalartikel: C. Stauch *et al.*, *J. Colloid Interface Sci.*, **2017**, 490, 401–409.

Ergebnisse und Diskussion

Um die Oberflächeneigenschaften der nanostrukturierten Mikropartikel genauer zu untersuchen, wurden in einer zweiten Versuchsreihe Dispergierbarkeitsuntersuchungen in einem Zweiphasensystem durchgeführt (Abbildung 4.14). Zu diesem Zweck wurden die Partikel in ein Toluol-Wasser-Gemisch gegeben und mit Ultraschall behandelt. Auf den Fotos ist zu erkennen, dass vor allem die Mikropartikel, die aus teilmodifizierten Nanopartikeln aufgebaut sind ($1/2$, $1/3$ oder $1/5$), die Eigenschaft besitzen Emulsionen zu stabilisieren (Abbildung 4.14 mittlere Reihe).

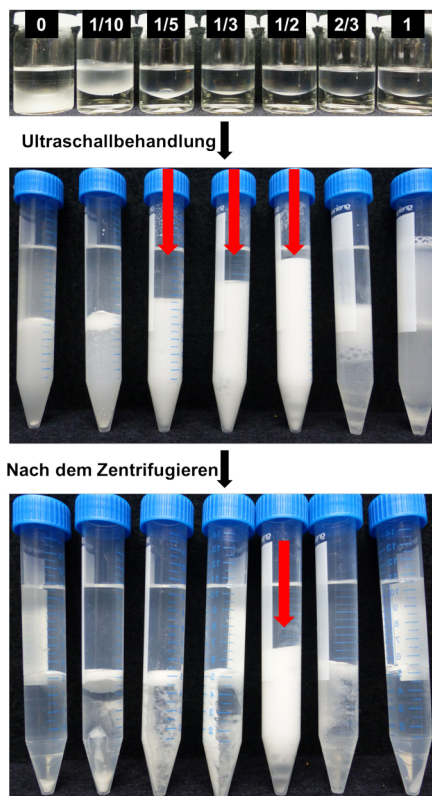


Abbildung 4.14. Nanostrukturierte Mikropartikelpulver aufgebaut aus Nanopartikeln mit unterschiedlichen Modifizierungsgraden (0, $1/10$, $1/5$, $1/3$, $1/2$, $2/3$, 1) dispergiert in einem Zweiphasensystem aus Wasser und Toluol (oberste Reihe), nach der Ultraschallbehandlung (mittlere Reihe) und nach dem Zentrifugieren (untere Reihe). w/o-Emulsionen sind durch rote Pfeile markiert. Die Abbildung wurde bereits veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Wiley-VCH wiederverwendet. Originalartikel: C. Stauch *et al.*, *Part. Part. Syst. Charact.*, **2018**, 281, 1800328.

Um die Stabilität dieser Emulsionen zu testen, wurden die Dispersionen zentrifugiert. Nur für Mikropartikel, die aus $1/2$ -modifizierten Nanopartikeln bestehen, sind die Emulsionen nach dem Zentrifugieren stabil. Dieses Ergebnis korreliert mit den Erkenntnissen von Binks und Lumsdon, dass leicht hydrophobe/hydrophile Partikel stabilere Emulsi-

nen bilden als stark hydrophobe/hydrophile Partikel.^[149] Die Untersuchung des Emulsionstyps zeigte, dass es sich um eine Wasser in Öl (w/o) Emulsion handelt. Auch dieses Ergebnis korreliert gut mit der Literatur, wonach w/o-Emulsionen hauptsächlich durch hydrophobere Partikel gebildet werden, während hydrophilere Partikel vorzugsweise o/w-Emulsionen stabilisieren.^[148,152]

Zusätzlich wurden Benetzbarkeitstests mit verschiedenen Wasser/Methanol-Mischungen (0:100, 25:75, 50:50, 75:50, 100:0) durchgeführt, um so die Oberflächenpolarität noch genauer zu charakterisieren (Tabelle 4.5). Die Benetzbarkeit aller Mikropartikelpulver nimmt mit zunehmendem Methanolgehalt zu, wobei die gering modifizierten oder unmodifizierten Partikel schneller benetzt werden können.

Tabelle 4.5. Quantitative Bestimmung der Benetzbarkeit von nanostrukturierten Mikropartikelpulvern, welche zu verschiedenen Graden mit OCTEO modifiziert sind, durch Beobachtung des Verhaltens in verschiedenen Mischungen aus Wasser/Methanol (H₂O/MeOH) und den reinen Flüssigkeiten. Es wurde die benötigte Zeit bestimmt, bis eine bestimmte Menge an Pulver vollständig durch die Flüssigkeit benetzt wurde. Die Tabelle wurde bereits veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Wiley-VCH übersetzt und wiederverwendet. Originalartikel: C. Stauch *et al.*, *Part. Part. Syst. Charact.*, **2018**, 281, 1800328.

OCTEO- bedeckung	Reines H ₂ O	H ₂ O/MeOH 75:25	H ₂ O/MeOH 50:50	H ₂ O/MeOH 25:75	Reines MeOH
0	144 sek	96 sek	31 sek	25 sek	10 sek
1/10	2340 sek	600 sek	158 sek	80 sek	56 sek
1/5	Tage	4560 sek	720 sek	100 sek	59 sek
1/3	Tage	Tage	Stunden	60 sek	50 sek
1/2	Tage	Tage	Stunden	110 sek ¹	81 sek
2/3	Tage	Tage	Tage	180 sek ¹	60 sek
1	Tage	Tage	Tage	Stunden ¹	85 sek

¹ Ein dünner Film bleibt auf der Oberfläche zurück.

In reinem Methanol können alle Mikropartikelpulver, die zu unterschiedlichen Graden mit OCTEO modifiziert wurden, vollständig benetzt werden. Allerdings dauert es Tage, hydrophobe (1) oder teilweise hydrophobe (1/3, 1/2, 2/3) Partikel in reinem Wasser zu benetzen. Dieses Verhalten für Silica-NP, die mit Alkylgruppen modifiziert sind, wurde bereits von Li *et al.*^[147] und Binks und Lumsdon^[149] beschrieben. Je hydrophiler die Partikel sind, desto besser ist das Benetzungsverhalten in Wasser/Methanol. Diese Aussage lässt sich für jedes Wasser:Methanol-Verhältnis bestätigen.

Obwohl die Dispergierbarkeitsuntersuchungen nur qualitative Ergebnisse liefern, sind sie ein wichtiger Beitrag für eine umfassende Charakterisierung der nanostrukturierten

Mikropartikel und von hoher Praxisrelevanz. Da sich die Nanopartikel in jedem Batch gleich verhalten, kann qualitativ davon ausgegangen werden, dass innerhalb einer Charge zumindest global eine Homogenität erreicht wurde. Dies ist ein erster Hinweis darauf, dass es sich bei den teilmodifizierten Partikeln (1/3) nicht um eine Mischung aus voll- und unmodifizierten Partikeln handelt, sondern das auf der Oberfläche der teilmodifizierten Silica-NP sowohl Hydroxygruppen als auch Alkylgruppen vorhanden sind.

Um über die qualitativen Eindrücke hinaus auch quantitative Ergebnisse zu bekommen, wurde eine HDP-Analyse durchgeführt. Dazu wurden die Mikropartikelpulver in einer Reihe definierter Flüssigkeiten mit bekanntem HSP (blaue Tetraeder und rote Würfel in Abbildung 4.15) dispergiert und mittels AC gemessen.

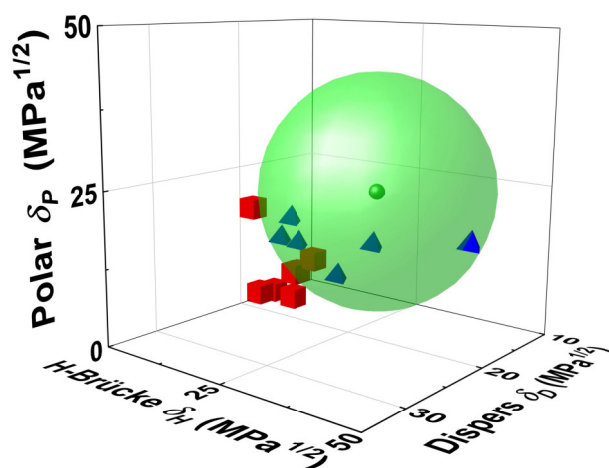


Abbildung 4.15. Hansen-Dispergierbarkeitsparameter (HDP) Kugel der unmodifizierten nanostrukturierten Mikropartikel abgeleitet von der HSPiP-Software. Die große grüne Kugel steht für den Dispergierbarkeitsbereich der Silica-Partikel, deren Lage durch die kleine grüne Kugel im Zentrum der großen Kugel angegeben wird. Die blauen Tetraeder geben die Positionen von als gut eingestuften Flüssigkeiten an, während die roten Würfel die Positionen von Flüssigkeiten angeben, welche als schlecht eingestuft wurden. Die Abbildung wurde bereits veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Wiley-VCH wiederverwendet. Originalartikel: C. Stauch *et al.*, *Part. Part. Syst. Charact.*, **2018**, 281, 1800328. Die HDP-Messungen und Auswertung wurde von S. Süß durchgeführt.

Die Messungen wurden anschließend so ausgewertet, dass die Flüssigkeiten einer Reihe von der besten zur schlechtesten Flüssigkeit zugeordnet werden konnten. Basierend auf einer standardisierten Methode, die von Süß *et al.* entwickelt wurde,^[157] konnte eine Einteilung der Flüssigkeiten erhalten werden, indem sie schrittweise als „gut“ bewertet wurden. Durch die Suche nach dem minimalen „Sprung“ der HDP der untersuchten Mikropartikel im 3D Hansen-Raum als Unterscheidungsmerkmal für „gut“ (blaues Te-

traeder) und „schlecht“ (roter Würfel) konnte eine 0/1-Bewertung, 1 für „gut“ und 0 für „schlecht“, erhalten werden. Das letztlich erhaltene HDP-Diagramm, welches über die HSPiP-Software (engl. Hansen Solubility Parameters in Practice) berechnet wurde, ist beispielhaft für die aus unmodifizierten Silica-NP aufgebauten Mikropartikel in Abbildung 4.15 gezeigt. Die blauen Tetraeder innerhalb und die roten Würfel außerhalb der grünen transparenten Dispergierbarkeitskugel kennzeichnen die gut und schlecht bewerteten Flüssigkeiten. Die kleine grüne Kugel im Zentrum des Hansen-Raums repräsentiert die HDP-Koordinaten der nanostrukturierten Mikropartikel, die aus unmodifizierten Silica-NP sind. Die drei Beiträge aus den HDP und der Radius der Kugel wurden bestimmt: $\delta_D = 15,5 \text{ MPa}^{0,5}$, $\delta_P = 22,7 \text{ MPa}^{0,5}$, $\delta_H = 23,40 \text{ MPa}^{0,5}$ und $R = 19,9 \text{ MPa}^{0,5}$. Für die Mikropartikel aus unmodifizierten Silica-NP wird ein relativ geringer disperser Beitrag, dafür aber ein hoher polarer und H-Brücken-Beitrag erhalten. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den erwarteten Werten für diese Oberflächenfunktionalität, da es sich hier um Silica-NP mit hydrophilen Silanolgruppen auf der Partikeloberfläche handelt. Anschließend wurden die Mikropartikel aus den OCTEO modifizierten Silica-NP untersucht. Es können drei verschiedene Bereiche für die unterschiedlichen Modifizierungsgrade identifiziert werden, die aus den bewerteten Flüssigkeiten aus der Flüssigkeitsliste in Tabelle 7.5 im Experimententeil hervorgehen. Für Mikropartikel aus Silica-NP mit einem Modifizierungsgrad von 0 und 1/10 wurden die Flüssigkeiten 3, 6, 9, 10, 12, 13 als gut bewertet, für 1/5, 1/3, 1/2 und 2/3 die Flüssigkeiten 3, 10, 12 und schließlich für 7/10, 4/5, 9/10 und 1 die Flüssigkeiten 3, 5, 6, 9, 10, 12. Obwohl sich die absolute relative Sedimentationszeit (RST, engl.: relative sedimentation time) schrittweise ändert, was dadurch bedingt ist, dass die gut bewerteten Flüssigkeiten innerhalb der Bereiche I, II und III relativ konstant sind, ändern sich die resultierenden HDP nicht. Entsprechend zeigt Abbildung 4.16 die Entwicklung der einzelnen HDP-Beiträge: dispers (Abbildung 4.16 a), polar (Abbildung 4.16 b) und H-Brücke (Abbildung 4.16 c) mit zunehmender Silanbedeckung für die verschiedenen Regionen (I, II und III). Der disperse Beitrag nimmt zunächst zu, gefolgt von einem Plateau, und nimmt ab einer Silanbedeckung von 7/10 wieder ab. Dies kann durch die Abnahme der OH-Gruppen auf der Partikeloberfläche mit zunehmender Silanbedeckung erklärt werden. Der disperse Anteil für die OCTEO modifizierten Partikel mit einer Silanbedeckung von 7/10 - 1 ist sehr niedrig. Dies ist zunächst eine unerwartete Entwicklung, welche durch das komplexe Zusammenspiel von Oberflächenliganden an partikulären Grenzflächen verursacht und bis jetzt nicht ausreichend verstanden wird. Im Rahmen dieser Dissertation war eine Untersuchung auf molekularer Ebene nicht möglich, da hier der Fokus auf der Quantifizierung der Partikeloberflächeneigenschaften lag.

Für δ_P und δ_H in Abbildung 4.16 b und Abbildung 4.16 c werden sowohl für den polaren als auch für den H-Brücken-Beitrag hohe Werte für unmodifizierte (0) und 1/10-modifizierte Partikel gemessen. Dies ist auf die OH-Gruppen auf der Partikeloberfläche zurückzuführen, die bei einer 1/10-Modifizierung dominieren, im Vergleich zu den wenigen Alkylgruppen. Ausgehend von einer Silanbedeckung von 1/5 nehmen die polaren und H-Brücken-Beiträge ab, was auf den zunehmenden Einfluss der Alkylgruppen und die daraus resultierende Abnahme an Silanolgruppen hindeutet. Beginnend von 7/10 bis zur vollständigen Modifizierung der Partikel mit OCTEO nimmt der Beitrag der H-Brücken stark ab, während der polare Beitrag unverändert bleibt. Aufgrund der Abnahme von Silanolgruppen durch die zunehmende OCTEO-Modifizierung sind mehr Kohlenstoffmoleküle auf der Partikeloberfläche und die Partikel somit weniger polar. Dies führt zu einer allgemeinen Abnahme der polaren und H-Brücken-Beiträge. Warum in der Region III der polare Beitrag nicht beeinflusst wird, während der H-Brücken-Beitrag signifikant reduziert wird, kann ohne weitere detaillierte Information auf molekularer Ebene nicht erklärt werden, was im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich war.

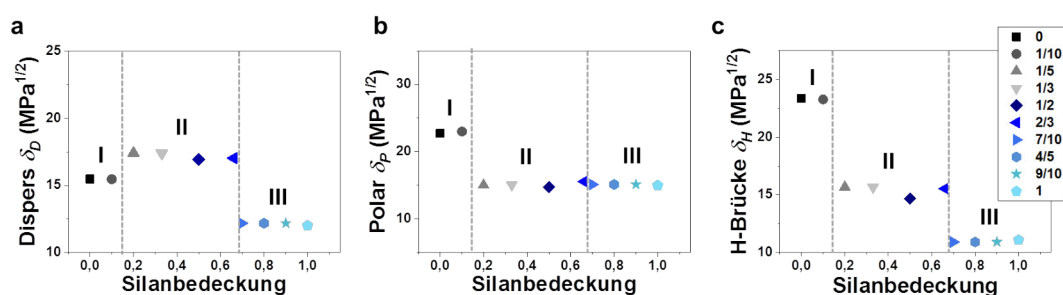


Abbildung 4.16. Entwicklung der einzelnen HDP-Beiträge in Abhängigkeit von der OCTEO-Oberflächenbedeckung der Silica-NP. Die Abbildung wurde bereits veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Wiley-VCH wiederverwendet. Originalartikel: C. Stauch *et al.*, *Part. Part. Syst. Charact.*, **2018**, 281, 1800328. Die HDP-Messungen und Auswertung wurde von S. Süß durchgeführt.

Aus Abbildung 4.16 können zwei Erkenntnisse gewonnen werden. Erstens, es gibt drei Hauptregionen I - III, bei denen deutliche Veränderungen der HDP der Mikropartikel beobachtet werden können. Zweitens müsste für eine detailliertere Charakterisierung der Änderungen innerhalb von I - III eine erweiterte Flüssigkeitsliste für die entsprechenden Bereiche verwendet werden, oder eine zusätzliche Methode, die es ermöglicht die schrittweisen Änderungen zu verfolgen.

In einem nächsten Schritt wurde der Hildebrand-Parameter δ als Summe der einzelnen HDP-Beiträge als Referenzgröße berechnet (Gleichung 2.5).^[157] Im Fall von Molekülen ist δ die Verdampfungswärme relativ zum Molekülvolumen, das mit der Integralsumme aller Wechselwirkungen verknüpft ist. Im Falle von Partikeln gibt es jedoch keine klare Definition. Die Entwicklung von δ sollte dem analogen Trend folgen, da die Polarität in Abbildung 4.17 in Abhängigkeit von der Silanbedeckung aufgetragen wurde. Wie erwartet, ist δ in Region I für die unmodifizierte und 1/10-modifizierte Partikel sehr groß und nimmt mit zunehmender Silanbedeckung ab. Für die Region II (1/5 - 2/3 modifizierte Proben) kann ein Plateau beobachtet werden, gefolgt von einer erneuten Abnahme in Region III (7/10 - 1).

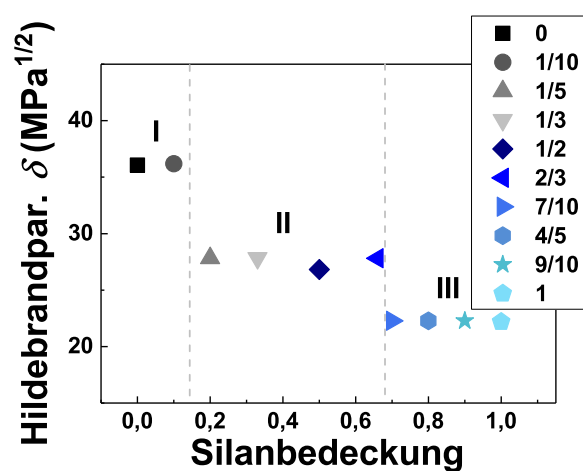


Abbildung 4.17. Entwicklung des Hildebrandparameter in Abhängigkeit der OCTEO-Oberflächenbedeckung der Silica-NP. Die Abbildung wurde bereits veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Wiley-VCH wiederverwendet. Originalartikel: C. Stauch *et al.*, *Part. Part. Syst. Charact.*, **2018**, 281, 1800328. Die HP-Messungen und Auswertungen wurden von S. Süß durchgeführt.

Somit liefern die Ergebnisse erste quantitative Erkenntnisse, die die Stärke der Analyse-methode zeigen. Um jedoch die schrittweise Veränderung der Oberflächenpolarität noch detaillierter zu untersuchen und damit die HDP-Ergebnisse mit einer anderen Methode zu kombinieren, wurden die nanostrukturierten Mikropartikel mit einem solvatochromen Farbstoff, dem Reichardt-Farbstoff (RD) untersucht.

Der RD ist ein sehr nützlicher Indikator, um die Oberflächenbeschaffenheit von Silica-Partikeln zu untersuchen^[189] und kann daher mit den HDP-Ergebnissen verglichen und korreliert werden. Neben den Silica-Partikeln können auch andere Partikelsysteme mit diesem Verfahren untersucht werden, wobei es Limitierungen gibt. Der RD kann nicht für

magnetische Partikel verwendet werden, da die Farbe durch den magnetischen Charakter der Partikel gequenchet und somit zerstört wird. Die Wahl einer geeigneten Flüssigkeit für den Adsorptionsvorgang des Farbstoffs auf die Partikeloberfläche ist sehr wichtig. RD hat in sehr polaren Flüssigkeiten wie Methanol eine gute Löslichkeit, was dazu führt, dass die Farbstoffmoleküle möglicherweise nicht vollständig auf die Silica-NP adsorbieren, da sie bevorzugt gelöst in der Flüssigkeit verbleiben. Um den Einfluss von Flüssigkeiten mit verschiedenen Polaritäten auf den $E_T(30)$ -Wert der Silica-NP näher zu untersuchen, wurde eine leicht unpolare Flüssigkeit, Dichlormethan (DCM), und die unpolaren Flüssigkeiten n-Okтан und Toluol verglichen. In DCM ist der RD im Gegensatz zu n-Okтан, in dem der RD nicht gelöst werden kann, sehr gut löslich. Somit kann in n-Okтан der Farbstoff nicht auf die Partikeloberfläche adsorbiert werden, da dies eine minimale Löslichkeit des Farbstoffs in der Flüssigkeit voraussetzt. Mit DCM als Lösemittel kann der RD fast vollständig auf den hydrophileren Mikropartikeln (0, 1/3) adsorbiert werden, wohingegen ein Rest des ungebundenen Farbstoffs im Überstand der hydrophoberen Partikel (2/3, 1) nach dem Zentrifugieren verbleibt. Die hydrophilen Partikel bieten dem Farbstoff mit den Silanolgruppen auf der Partikeloberfläche eine polarere Umgebung, weshalb er auf die Partikel adsorbiert. In Toluol lässt sich der RD weniger gut lösen, was zur Folge hat, dass der RD verstärkt auf die Oberfläche der zu verschiedenen Graden mit OCTEO modifizierten Silica-NP adsorbiert. Dies kann auch durch die visuelle Bewertung des Überstandes nach dem Zentrifugieren der Silica-NP nach dem Adsorptionsprozess bestätigt werden: Für alle Modifizierungsgrade ist der Überstand farblos, weshalb Toluol als Lösemittel gewählt wurde, um den RD auf die Silica-NP zu adsorbieren. Die aus zu unterschiedlichen Graden mit OCTEO modifizierten Silica-NP aufgebauten Mikropartikelpulver wurden mit der RD-Toluol-Lösung gemischt und der RD so auf die Partikeloberfläche adsorbiert (Abbildung 4.18 a). Auf vollmodifizierte Silica-Partikel (1) adsorbierter RD erscheint blau und wird violett für die teilmodifizierten Partikel (1/10, 1/5, 1/3, 1/2, 2/3). Im Fall der unmodifizierten Partikel (0) hat die Dispersion eine rote Farbe, die mit einer hypsochromen Verschiebung (Blauverschiebung) bei zunehmender Hydrophilie erklärt werden kann und ein typisches Merkmal der negativen Solvatochromie ist.

Die Ergebnisse korrelieren gut mit den Ergebnissen der oben beschriebenen Dispergierbarkeitsuntersuchungen sowie mit den HDP-Untersuchungen, bei denen auch drei Hauptregionen identifiziert werden konnten. Wie erwartet nimmt der Grad der Polarität der Mikropartikel mit zunehmender Silanbedeckung ab. Um den $E_T(30)$ -Wert der Mikropartikel als quantitatives Maß für die Polarität zu berechnen, wurde die $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergangsenergie des adsorbierten Farbstoffs mittels UV/Vis-Spektroskopie mit diffuser Reflexion

gemessen. Dazu wurden die Partikel vorsichtig getrocknet (Abbildung 4.18 b). Die Farben des adsorbierten Farbstoffs auf der Partikeloberfläche werden nach dem Trocknen heller und änderten sich von rot zu orange für die unmodifizierten Partikel, von violett zu rosa für die teilmodifizierten Partikel und von blau zu dunkelviolett für die vollständig modifizierten Partikel. Dies ist auf die Abwesenheit von Toluol zurückzuführen. Bei einer visuellen Bewertung der Mikropartikel scheint der Trocknungsprozess zu einer leicht hypsochromen Verschiebung zu führen, die so interpretiert werden kann, dass der elektronische Grundzustand für getrocknete Partikel besser stabilisiert ist als für Partikel, die in einer unpolaren Flüssigkeit wie Toluol dispergiert sind.

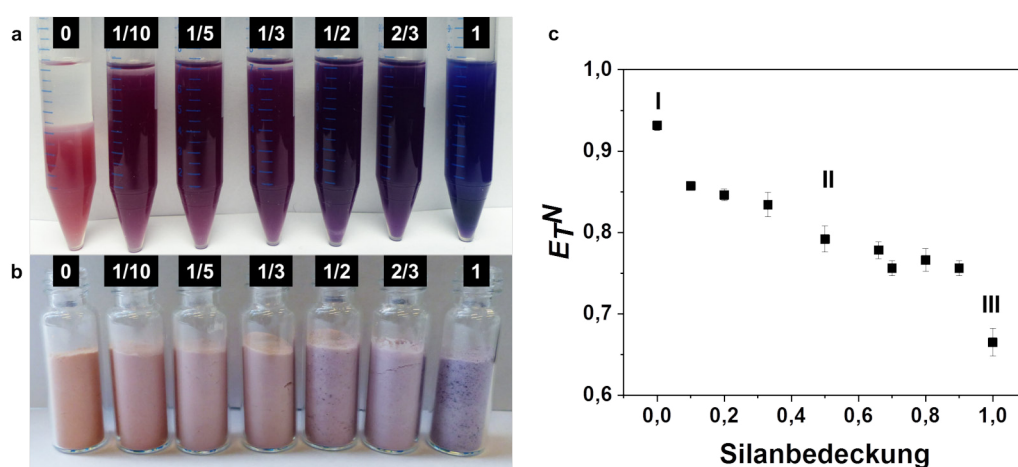


Abbildung 4.18. Foto (a) zeigt sprühgetrocknete Silica-NP, welche zu verschiedenen Graden (0, 1/10, 1/5, 1/3, 1/2, 2/3, 1) mit OCTEO modifiziert wurden, dispergiert in Toluol mit Reichardt-Farbstoff. Foto (b) zeigt die Silica-NP nach dem Entfernen des Lösemittels und Trocknung im Ofen. Foto (c) zeigt den Einfluss der Silanbedeckung auf den mittels UV-Vis Spektroskopie ermittelten Polaritätsparameter E_T^N . Die Abbildung wurde bereits veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Wiley-VCH wiederverwendet. Originalartikel: C. Stauch *et al.*, *Part. Part. Syst. Charact.*, **2018**, 281, 1800328.

Die berechneten $E_T(30)$ -Werte und E_T^N -Werte nehmen mit zunehmender Silanbedeckung der Silica-NP ab (Tabelle 4.6). Um eine Abhängigkeit der $E_T(30)$ -Werte und E_T^N -Werte vom Dispersionsmedium der Partikel auszuschließen, wurde zusätzlich zu Toluol DCM als Flüssigkeit für die Adsorption des Farbstoffs auf die Partikeloberfläche verwendet. Die Ergebnisse in Tabelle 4.6 zeigen für beide Flüssigkeiten ähnliche Werte und somit eine Unabhängigkeit vom Dispersionsmedium. Zusätzlich korreliert der E_T^N -Wert von 0,93 für unmodifizierte Partikel mit Ergebnissen aus der Literatur, die einen Wert von 0,96 angeben.^[189–191] Ähnlich wie bei den HDP konnten hier drei verschiedene Regio-

Ergebnisse und Diskussion

nen beobachtet werden: zwei einzelne Regionen für die beiden Extreme (unmodifizierte (0) und vollmodifizierte (1) Partikel) und eine dritte Region für die teilmodifizierten Silica-NP (1/10 - 9/10) (Abbildung 4.18 c). Dieser Trend könnte mit der Anordnung der Alkylgruppen des Silans auf der Oberfläche der Silica-NP erklärt werden. Zunächst entstehen kleine Inseln von Alkylgruppen, die mit zunehmender Silanmenge („linear“) wachsen, bis die Oberfläche des Silica-NP vollständig mit Silan bedeckt ist (Abbildung 4.19 zeigt ein Schema für diese Entwicklung). Es wird angenommen, dass der RD mit den Silanolgruppen der Silica-NP zwischen den Inseln aus Alkylgruppen wechselwirkt, was mit Vergrößerung der Insel-Bereiche zunehmend schwieriger wird.

Tabelle 4.6. $E_T(30)$ - und E_T^N -Werte für die Mikropartikel bestehend aus Silica-NP, die zu unterschiedlichen Graden mit OCTEO modifiziert sind. Adsorption des Farbstoffs auf die Partikel in Toluol (ungefüllte Spalte) und DCM (graue Spalten). Die Abbildung wurde bereits veröffentlicht und wird hier in abgeänderter Form mit Erlaubnis von Wiley-VCH wiederverwendet. Originalartikel: C. Stauch *et al.*, *Part. Part. Syst. Charact.*, **2018**, 281, 1800328.

OCTEO-Bedeckung	$E_T(30)$ (kcal/mol)	E_T^N (-)	$E_T(30)$ (kcal/mol)	E_T^N (-)
0	60,8	0,93	61,1	0,94
1/10	58,5	0,86		
1/5	58,1	0,85		
1/3	57,8	0,84	57,9	0,84
1/2	56,4	0,79		
2/3	56,0	0,78	55,0	0,75
7/10	55,3	0,76		
5/5	55,6	0,77		
9/10	55,3	0,76		
1	52,3	0,67	52,2	0,66

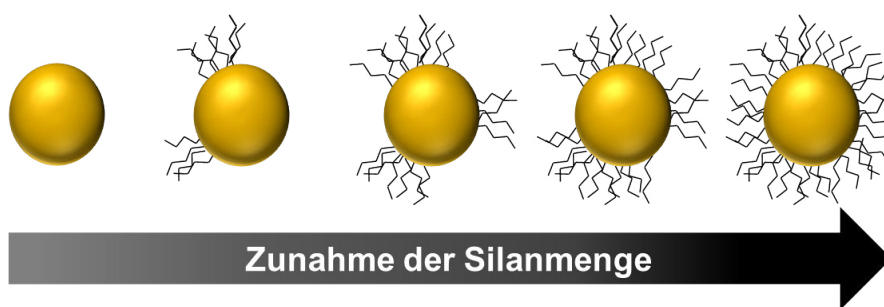


Abbildung 4.19. Modellhafter Vorschlag für eine mögliche Anordnung der Alkylgruppen auf der Silica-NP-Oberfläche mit zunehmender Silanmenge. Die Abbildung wurde bereits veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Wiley-VCH wiederverwendet. Originalartikel: C. Stauch *et al.*, *Part. Part. Syst. Charact.*, **2018**, 281, 1800328.

Schließlich können beim Vergleich der E_T^N -Werte mit den Werten des Masseverlustes zwischen 250 °C und 900 °C aufgetragen gegen die Silanbedeckung zwei ähnliche Kurvenformen beobachtet werden (Abbildung 4.20). Die beiden Kurven nehmen nahezu linear ab, wobei für die E_T^N -Werte die beiden Extreme voll- und unmodifiziert nicht in den Kurvenverlauf passen. Diese nahezu lineare Veränderung kann auf die Zunahme der Alkylgruppen und die damit verbundene Abnahme der Silanolgruppen auf der Partikeloberfläche zurückgeführt werden.

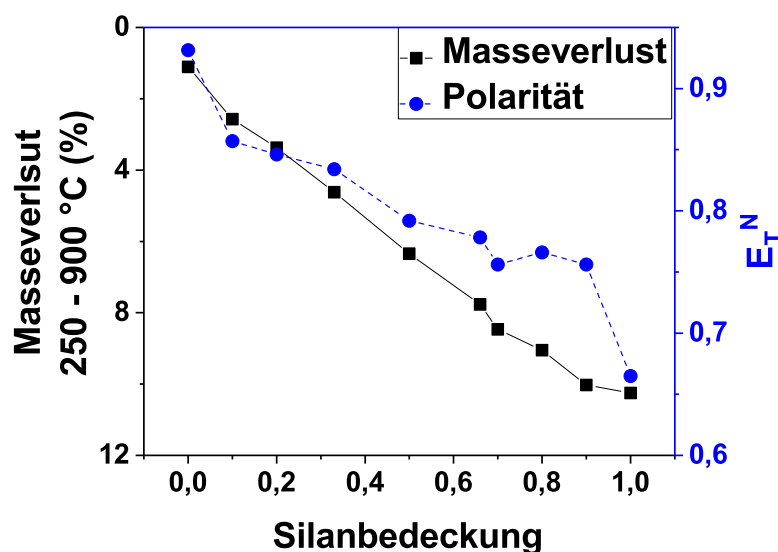


Abbildung 4.20. Masseverlust zwischen 250 - 900 °C und der E_T^N -Wert in Abhängigkeit der Silanbedeckung. Die Abbildung wurde bereits veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Wiley-VCH wiederverwendet. Originalartikel: C. Stauch *et al.*, *Part. Part. Syst. Charact.*, **2018**, 281, 1800328.

4.2.3. Hydrophile nanostrukturierte Mikropartikel

Um den hier dargestellten Ansatz zur Herstellung von nanostrukturierten Mikropartikeln aus Nanopartikeln mit gezielt einstellbaren Oberflächeneigenschaften auf polare und somit hydrophile Systeme zu erweitern, wurden die Silica-NP mit Melpers[®] modifiziert. Da die Physisorption im Alkalischen durchgeführt wurde, liegen die Carboxylatgruppen des Bürstenpolymers deprotoniert vor, was zu einer elektrostatischen Abstoßung des negativ geladenen Backbone und der Silica-Oberfläche führt. Es können somit nur die PEG-Seitenketten über H-Brücken an die Partikeloberfläche adsorbieren.^[111]

Die REM-Aufnahmen der sprühgetrockneten Mikropartikel zeigen eine sehr raue Oberfläche, die sich stark von den Mikropartikeln aus unmodifizierten Silica-NP unterscheidet (Abbildung 4.21). Die einzelnen Partikel scheinen nicht durch Kondensation der Silanolgruppen auf der Partikeloberfläche aggregiert zu sein, sondern liegen vielmehr in einem losen Verbund vor. Ob es sich bei den nanostrukturierten Mikropartikeln aus mit Melpers[®] modifizierten Silica-NP um Agglomerate oder Aggregate handelt, lässt sich anhand der REM-Aufnahmen nicht sagen.

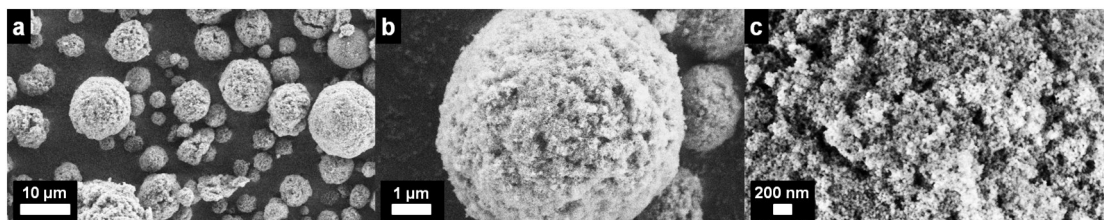


Abbildung 4.21. REM-Aufnahmen von nanostrukturierten Mikropartikeln aufgebaut aus Silica-NP modifiziert mit Melpers[®] bei drei verschiedenen Vergrößerungen. Die Abbildung wurde bereits veröffentlicht und wird hier in abgeänderter Form mit Erlaubnis von Elsevier wiederverwendet. Originalartikel: C. Stauch *et al.*, *J. Colloid Interface Sci.*, **2017**, 490, 401–409.

Zur weiteren Charakterisierung wurden FTIR-Messungen der Partikel gemacht (Abbildung 4.22 a). Im Vergleich zu den Banden der Silica-NP gibt es eine neue Bande bei 2922 cm^{-1} . Diese kann der CH_2 -Streckschwingung zugeordnet werden und ist durch die Adsorption von Melpers[®] bedingt. Die Bande im Bereich $2361 - 2238\text{ cm}^{-1}$ stammt von der asymmetrischen Valenzschwingung von CO_2 und ist ein Artefakt der Probenpräparation. Die spezifischen Banden für Silica sind in Tabelle 4.3 aufgeführt. Für Melpers[®] können neben der CH_2 -Streckschwingung charakteristische Banden für die OH-Streckschwingung bei 3300 cm^{-1} , eine breite Bande für die C=O-Streckschwingung im Bereich von $1720 - 1500\text{ cm}^{-1}$ und die C-O-C-Streckschwingung bei 1108 cm^{-1} beobachtet werden.^[340,341] Zusätzlich wurden Dispergierbarkeitsuntersuchungen in Kombination mit DLS-Messungen gemacht (Abbildung 4.22 b,c). Die Mikropartikelpulver lassen sich in Wasser nach einer Behandlung mit Ultraschall fast wieder auf Primärpartikelgröße dispergieren. Im Vergleich zu den Ausgangspartikeln nimmt der hydrodynamische Durchmesser mit der Adsorption von Melpers[®] auf die Partikeloberfläche zu, während die nach der Sprühtrocknung dispergierten Silica-NP einen noch etwas größeren hydrodynamischen Durchmesser besitzen. Mögliche Begründungen hierfür könnten sein, dass es trotz der Modifizierung vereinzelt zur Aggregation von wenigen Silica-NP kommt, oder dass sich die Silica-NP durch den PCE, welcher über die PEG-Seitenketten in der Lage ist, mehrere Partikel durch Adsorption zu binden, so nah beieinander anlagern, dass sie als ein Partikel erscheinen und entsprechend vermessen werden.

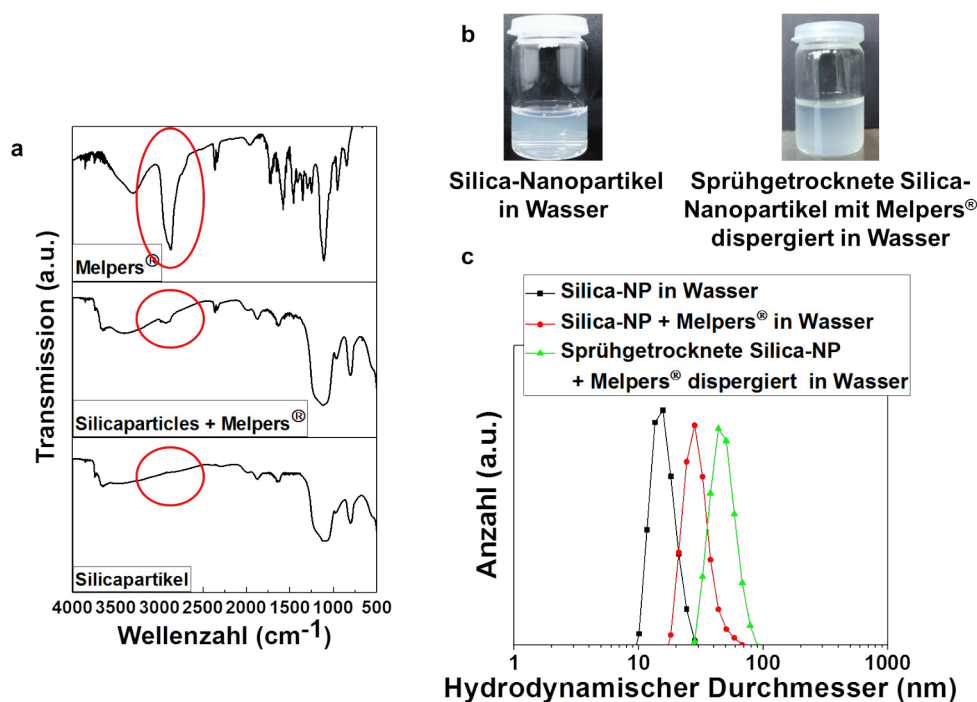


Abbildung 4.22. FTIR-Spektren von Melpers[®], Silica-NP modifiziert mit Melpers[®] und unmodifizierten Silica-NP (a) (Charakteristische Melpers[®]-Banden: rote Kreise). Vergleich von Silica-NP in Wasser (Ausgangspartikel) mit sprühgetrockneten Silica-NP, welche mit Melpers[®] modifiziert wurden, dispergiert in Wasser mittels visueller Betrachtung (b) und Bestimmung des hydrodynamischen Durchmessers mittels DLS-Messungen (c). Die Abbildung wurde bereits veröffentlicht und wird hier in abgeänderter Form mit Erlaubnis von Elsevier wiederverwendet. Originalartikel: C. Stauch *et al.*, *J. Colloid Interface Sci.*, **2017**, 490, 401–409.

4.2.4. Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden die Oberflächeneigenschaften der nanostrukturierten Mikropartikel mit verschiedenen Analysemethoden untersucht, um ein detailliertes Verständnis des Oberflächencharakters der Silica-NP zu bekommen. Mithilfe von FTIR- und TG-Messungen konnte die Anwesenheit und Menge von Silan auf den Partikeln bestimmt werden. Es zeigte sich ein klarer Trend für die zu verschiedenen Graden mit OCTEO modifizierten Silica-NP. Mit zunehmender Silanmenge nahm sowohl die Intensität der FTIR-Bande für die CH_2 - und CH_3 -Streckschwingung als auch der Masseverlust zu. Die Dispergierbarkeitsuntersuchungen bestätigten diesen ersten Trend. Je höher der Modifizierungsgrad der Nanopartikel, desto hydrophober verhielten sich die Mikropartikel aufgrund der Octylreste auf der Partikeloberfläche. Die vollmodifizierten Partikel konnten nur in Toluol dispergiert werden, während sie in Wasser aufschwammen. Mit der

komplexeren Analysemethode HDP und mithilfe des RD konnten quantitative Ergebnisse für die Oberflächenpolarität der Partikel erhalten werden. Auch hier zeigten sich klare Trends in Abhängigkeit von der Silanbedeckung. Zuletzt konnte gezeigt werden, dass die Silica-NP auch mit einem hydrophilen Liganden Melpers[®] modifiziert werden können.

4.3. Untersuchung des Zerfalls der nanostrukturierten Mikropartikel in Abhängigkeit der Modifizierung⁴

Nachdem im vorangegangenen Kapitel die Synthese und Charakterisierung der nanostrukturierten Mikropartikel gezeigt werden konnten, soll in diesem Kapitel näher darauf eingegangen werden, ob es sich bei den während der Sprühtrocknung entstandenen Mikropartikeln um Agglomerate oder Aggregate handelt. Die Oberflächenmodifizierung der Nanopartikel bestimmt maßgeblich, ob sich Agglomerate oder Aggregate im Mikropartikel bilden und die Mikropartikel in vereinzelte Nanopartikel oder Aggregate dispergiert werden können. Hierfür wurde das System der Modifizierung von Silica-Partikeln auf Eisenoxid-NP übertragen, um mithilfe der magnetischen Eigenschaften Aussagen über die Partikel-Partikel-Wechselwirkungen zwischen den Nanopartikeln bzw. den Aggregats- oder Agglomerationsgrad der Nanopartikel im Mikropartikel treffen zu können.

4.3.1. Systemübertragung der nanostrukturierten Mikropartikel auf Eisenoxid-Nanopartikel

Die Modifizierung und Synthese der nanostrukturierten Mikropartikel aus Eisenoxid-NP ist in Abbildung 4.23 gezeigt. Da es sich bei den hier verwendeten Eisenoxid-NP um säurestabilisierte Partikel handelte, wurde die Silanisierung im Sauren durchgeführt und die Dispersion vor dem Waschschrift neutralisiert und anschließend sprühetrocknet. In Abbildung 4.24 sind REM-Aufnahmen der zu verschiedenen Graden mit OCTEO modifizierten nanostrukturierten Mikropartikel zu sehen. Ähnlich zu den Mikropartikeln aus Silica-NP besitzen die aus unmodifizierten Eisenoxid-NP aufgebauten Mikropartikel ein kompakteres Aussehen als die vollständig mit OCTEO modifizierten. Jedoch lässt

⁴Teile dieses Kapitels wurde bereits in der Masterarbeit von Stephan Späth und der daraus resultierenden Publikation veröffentlicht und werden hier mit Erlaubnis von Elsevier übersetzt und wiederverwendet. Originalartikel: C. Stauch *et al.*, *J. Colloid Interface Sci.*, **2017**, 505, 605-614.

sich anhand dieser REM-Aufnahmen keine Aussage darüber treffen, ob es sich bei den Mikropartikeln um Agglomerats- oder Aggregatsstrukturen handelt und ob sich diese entsprechend wieder in einzelne Nanopartikel oder kleinere undefinierte Aggregate dispergieren lassen.

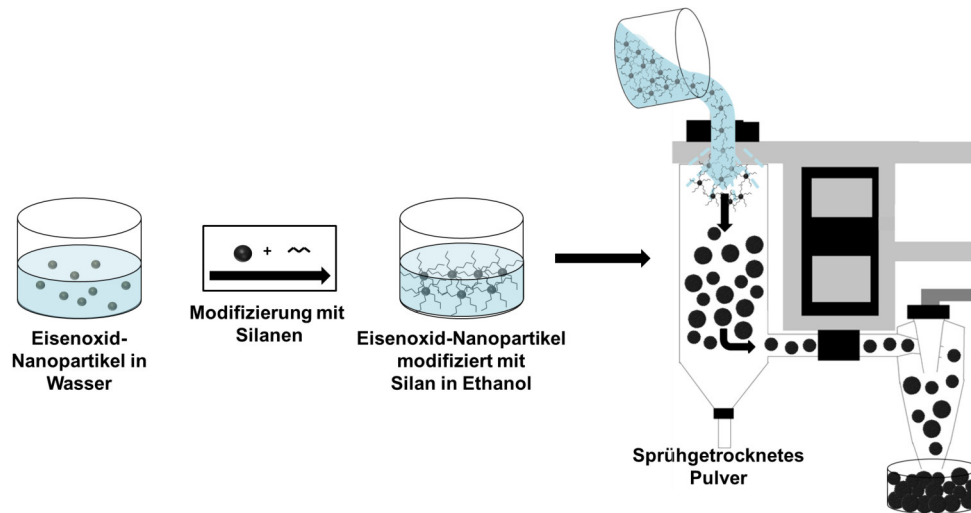


Abbildung 4.23. Schematische Darstellung des Prozesses zur Herstellung von nanostrukturierten Mikropartikeln aus Eisenoxid-NP. Die Abbildung wurde bereits veröffentlicht und wird hier in abgeänderter Form mit Erlaubnis von Elsevier wiederverwendet. Originalartikel: C. Stauch *et al.*, *J. Colloid Interface Sci.*, **2017**, 505, 605-614.

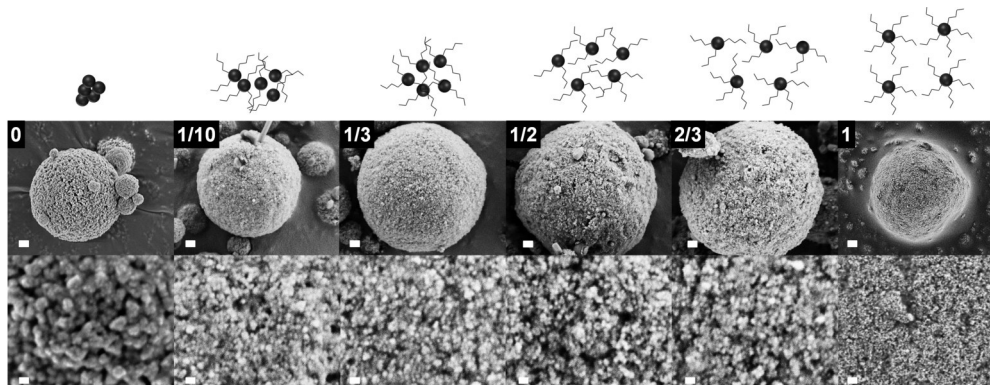


Abbildung 4.24. REM-Aufnahmen der sprühtrockneten Eisenoxid-NP mit verschiedenen Modifizierungsgraden: unmodifizierte (0) Eisenoxid-NP, teilmodifizierte Eisenoxid-NP (1/10-modifiziert, 1/5 modifiziert, 1/3-modifiziert, 1/2-modifiziert, 2/3-modifiziert) und vollmodifizierte (1) Eisenoxid-NP bei zwei verschiedenen Vergrößerungen (Maßstabsbalken obere Zeile: 1 µm; Maßstabsbalken untere Zeile: 200 nm). Die Abbildung wurde bereits veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Elsevier wiederverwendet. Originalartikel: C. Stumm *et al.*, *Mater. Today Commun.*, **2018**, 16, 174-177.

Um die Oberflächenmodifizierung der Mikropartikel nachzuweisen, wurden FTIR-Messungen gemacht (Abbildung 4.25). Die charakteristischen Banden für die unmodifizierten, teilmodifizierten und vollmodifizierten magnetischen Mikropartikel liegen in der Region von $590 - 3400 \text{ cm}^{-1}$. Die wichtigsten Banden sowie die entsprechende Zuordnung der verschiedenen Gruppenfrequenzen sind in Tabelle 4.7 aufgeführt. Die breite Bande bei 3400 cm^{-1} ist der O-H Streckschwingung zuzuordnen.^[90,342-344] Sie kann bei allen Modifizierungsgraden beobachtet werden, wobei sie bei den weniger modifizierten Partikeln (1/10, 0) aufgrund der verbleibenden OH-Gruppen auf der Oberfläche ausgeprägter ist.

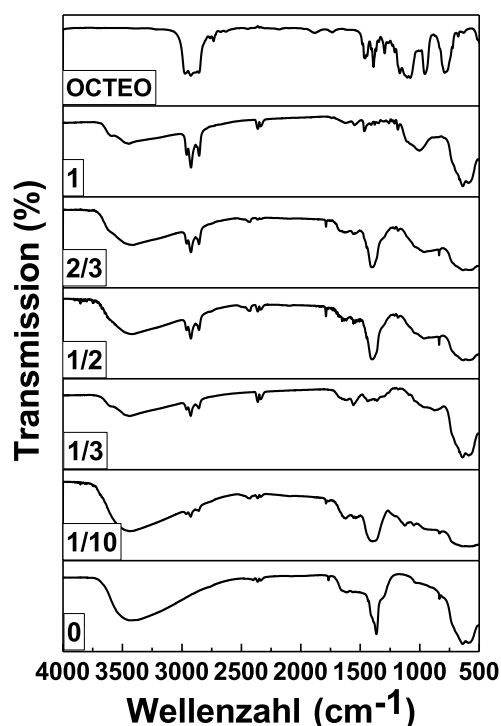


Abbildung 4.25. FTIR-Spektrum der zu verschiedenen Graden mit OCTEO modifizierten Eisenoxid-NP (0, 1/10, 1/5, 1/3, 1/2, 2/3, 1) (a). Die erfolgreiche Modifizierung der Eisenoxid-NP kann deutlich anhand der Intensitätszunahme der für OCTEO charakteristischen Banden zwischen 3000 und 2800 cm^{-1} beobachtet werden.

Die für den Nachweis der OCTEO-Modifizierung relevanten C-H-Streckschwingungen liegen im Bereich von $2960 - 2854 \text{ cm}^{-1}$. Sie können den im Octylrest enthaltenen CH_2 - und CH_3 -Gruppen zugeordnet werden und sind bei den aus vollmodifizierten Nanoparti-

keln aufgebauten Mikropartikeln am ausgeprägtesten.^[90,100,101] Eine weitere Bande, die dem Octylsilan zugeordnet werden kann, liegt bei 1000 cm^{-1} . Hierbei handelt es sich um die Si-O-Bande, die sowohl aus der kovalenten Bindung des Silans an die Partikel resultieren kann als auch vom Silan selbst stammen kann. Die Banden bei 1360 cm^{-1} und 1766 cm^{-1} können der N-O-Streckschwingung zugeordnet werden.^[345-347] Da es sich bei den hier verwendeten Eisenoxid-NP um ein mit Salpetersäure stabilisiertes Ferrofluid handelt, können noch Reste der Säure vorhanden sein, die durch den Waschprozess nicht entfernt werden konnten. Die für Eisenoxid-Partikel typische Fe-O-Banden bei 590 bzw. 636 cm^{-1} kann bei allen Partikeln beobachtet werden.^[100,101]

Tabelle 4.7. Zuordnung der wichtigsten FTIR-Banden. Die Tabelle wurde bereits veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Elsevier wiederverwendet. Originalartikel: C. Stauch *et al.*, *J. Colloid Interface Sci.*, **2017**, 505, 605-614.

Wellenlänge	Zuordnung
590 cm^{-1} und 636 cm^{-1}	Fe-O-Bande
1000 cm^{-1}	Si-O-Bande
1360 cm^{-1} und 1766 cm^{-1}	N-O-Streckschwingung
2335 cm^{-1} und 2360 cm^{-1}	CO ₂ -Bande
	(Bedingt durch die Probenpräparation)
2854 cm^{-1} und 2960 cm^{-1}	C-H-Streckschwingung
3400 cm^{-1}	O-H-Streckschwingung

Zusätzlich zu den FTIR-Messungen wurden Dispergierbarkeitsuntersuchungen in verschiedenen Flüssigkeiten durchgeführt. Exemplarisch ist in Abbildung 4.26 im linken Foto ein Ferrofluid zu sehen, in welchem unmodifizierte Eisenoxid-NP eine stabile wässrige Dispersion bilden.

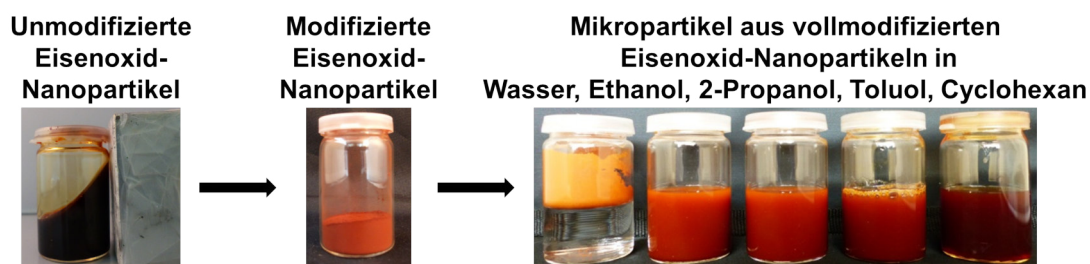


Abbildung 4.26. Unmodifizierte säurestabilisierte Eisenoxid-NP in einer wässrigen Dispersion, die anschließend modifiziert und sprühgetrocknet wurden. Das entstandene Mikropartikelpulver wurde anschließend in verschiedenen Flüssigkeiten dispergiert.

Die Nanopartikel wurden vollständig mit OCTEO modifiziert und sprühgetrocknet (Foto Mitte). Anschließend wurden die nanostrukturierten Mikropartikel in verschiedenen Flüssigkeiten dispergiert (Foto rechts). Während sich die Partikel nicht mehr in Wasser dispergieren lassen (Pulver schwimmt auf der Wasseroberfläche), können sie in einer hydrophoben Flüssigkeit wie Cyclohexan dispergiert werden. Wie auch schon bei den Silica-NP führt die Modifizierung mit OCTEO zu einer Hydrophobierung der Partikeloberfläche und somit zu einem hydrophoben Verhalten der Partikel (Abbildung 4.13).

4.3.2. Untersuchung des Agglomerations- bzw. Aggregationsgrades der Eisenoxid-Nanopartikel im Mikropartikel

Die Bestimmung des Agglomerations- bzw. Aggregationsgrades ist vor allem für trockene Systeme wie Partikelpulver oder Partikel in Kompositen schwierig. Für Partikel in einer Flüssigkeit gibt es eine Vielzahl an Charakterisierungsmethoden, wie Laserstreuungsverfahren, analytische Ultrazentrifugation und viele mehr. Für superparamagnetische Nanopartikel in Kompositen kann der Dispergiergrad der Nanopartikel in einer Silica-Matrix mittels magnetischer Zero-Field-Cooled-/Field-Cooled-Messung (ZFC/FC) bestimmt werden.^[348] Mithilfe der ZFC-/FC-Messungen^[349–351], die mit einem Vibrating Sample Magnetometer (VSM) durchgeführt werden, kann der Grad der Dipol-Dipol-Wechselwirkung von superparamagnetischen Nanopartikeln bestimmt werden. Dabei wird eine entmagnetisierte Probe aus Eisenoxid-NP auf eine Temperatur von wenigen Kelvin abgekühlt. Anschließend wird die Probe einem schwachen externen Magnetfeld ausgesetzt und auf Raumtemperatur (RT) erwärmt. Typischerweise kann eine Zunahme der Magnetisierung der Probe von null bis zu der sogenannten Blocking-Temperatur T_B beobachtet werden, bei der die Magnetisierung ihr Maximum erreicht, bevor sie mit zunehmender Temperatur wieder fällt. T_B ist der Punkt, an dem die Magnetisierungsrichtung der Partikel aufgrund der thermischen Energie frei fluktuieren kann und somit die Gesamtmagnetisierung wieder abnimmt. Die Abnahme der Magnetisierung mit zunehmender Temperatur ist charakteristisch für den Superparamagnetismus.

Voraussetzung für superparamagnetische Eigenschaften von Nanopartikeln ist, dass diese so klein sind, dass sie nur noch aus einer magnetischen Domäne aufgebaut sind. Bei diesen Eindomänenpartikeln kann eine Änderung der Magnetisierungsrichtung folglich nur noch durch die Rotation des magnetischen Moments aller magnetisch koppelnder Atome eines Nanopartikels erreicht werden, weshalb die Eindomänenpartikel eine feste Magnetisierungsrichtung und eine Energiebarriere (Anisotropiebarriere) aufweisen. Um

die Magnetisierungsrichtung zu ändern, muss die Anisotropiebarriere, welche von einer materialabhängigen Anisotropieenergie pro Volumen und dem Partikelvolumen und damit direkt von der Größe der Nanopartikel abhängt, überwunden werden. Für sehr kleine Partikel kann die Barriere so klein werden, dass die thermische Energie ausreicht, um die Magnetisierungsrichtung frei fluktuieren zu lassen.^[49]

Ist RT erreicht, wird die Probe wieder unter Anlegen eines schwachen externen Feldes abgekühlt. Dies führt zu einem Einfrieren der magnetischen Dipole aller Nanopartikel in eine Richtung bei sehr geringen Temperaturen. Die erste Kurve, die beim Aufheizen auf Raumtemperatur erhalten wird, wird als Zero-Field-Cooled-Kurve (ZFC) bezeichnet und die zweite Kurve, die beim anschließende Abkühlen erhalten wird, als Field-Cooled-Kurve (FC). Die Temperatur, bei der es zu einer Auftrennung der sich bin dahin überlagernden ZFC- und FC-Kurven kommt, wird als irreversible Temperatur T_{ir} bezeichnet und tritt bei höheren Temperaturen als T_B auf. Die Differenz Δ zwischen T_B und T_{ir} ($\Delta T_{ir,B}$) kann auf verschiedene Weisen interpretiert werden: Für Nanopartikel mit einer breiten Größenverteilung der Primärpartikel ist $\Delta T_{ir,B}$ ein Maß für die Breite der Partikelverteilung.^[332,333,352] T_{ir} ist hier die Temperatur, ab der die größten Nanopartikel frei fluktuieren können.^[353-356] Die Differenz kann aber auch als qualitative Bestimmung für die Größe und Größenverteilung von koppelnden Agglomeraten der magnetischen Nanopartikel in einem (Komposit-)System interpretiert werden. Bei sehr stark miteinander wechselwirkenden/koppelnden Nanopartikeln kann es sich um Aggregate handeln.^[49]

Die in diesem Kapitel verwendeten nanostrukturierten Mikropartikel lassen sich in vier Gruppen einteilen: Mikropartikel aus unmodifizierten (0), teilmodifizierten (1/10, 1/3, 1/2, 2/3) und vollmodifizierten (1) Eisenoxid-NP sowie Mikropartikel, die zu 50 Gew.-% aus unmodifizierten Eisenoxid-NP und zu 50 Gew.-% aus vollmodifizierten Eisenoxid-NP (0&1) bestehen. Letzteres System soll als Referenz zu den teilmodifizierten Partikeln dienen. Bei einer Teilmodifizierung kann das Silan entweder statistisch über alle Nanopartikel verteilt sein oder es kann Nanopartikel geben, die vollmodifiziert sind, und welche, die unmodifiziert sind. Mithilfe der Dispergierbarkeitsuntersuchungen konnten erste Hinweise darauf erhalten werden, dass sich alle Partikel ähnlich verhalten und es sich nicht um eine Mischung aus voll- und unmodifizierte Partikel handelt.

Da aber anhand der REM-Aufnahmen, der FTIR-Messungen und auch der Dispergierbarkeitsuntersuchungen keine konkreten Aussagen über den Agglomerations- bzw. Aggregationsgrad der Nanopartikel im Mikropartikel gemacht werden konnten, wurden die verschiedenen Mikropartikel (0, 1/10, 1/3, 1/2, 2/3, 1) zunächst mittels Magnetisierungsmessungen untersucht. Bei 300 K besitzt keines der Partikelsysteme eine magnetische Remanenz, was auf Suprerparamagnetismus hinweist (Abbildung 4.27).

Im Gegensatz dazu gibt es bei einer Temperatur von 80 K Unterschiede zwischen den einzelnen Partikelsystemen (Abbildung 4.28). Bei 80 K ist es möglich, die freie Orientierungs-/Rotationsfähigkeit der magnetischen Momente der Nanopartikel, aufgrund der nicht ausreichenden thermischen Energie zum Überwinden ihrer magnetischen Anisotropiebarriere, einzufrieren. Eine kleine, aber erkennbare Hysterese kann für die Mikropartikel aus unmodifizierten und teilmodifizierten Eisenoxid-NP beobachtet werden. Die Mikropartikel aus vollmodifizierten Eisenoxid-NP weisen keine Hysterese auf. Das deutet darauf hin, dass, sofern die Nanopartikel nicht vollständig mit OCTEO modifiziert sind, die Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen den magnetischen Nanopartikeln ein freies Rotieren der magnetischen Momente verhindern. Dies führt zur Bildung einer Hysterese, und die Partikel besitzen eine magnetische Remanenz.

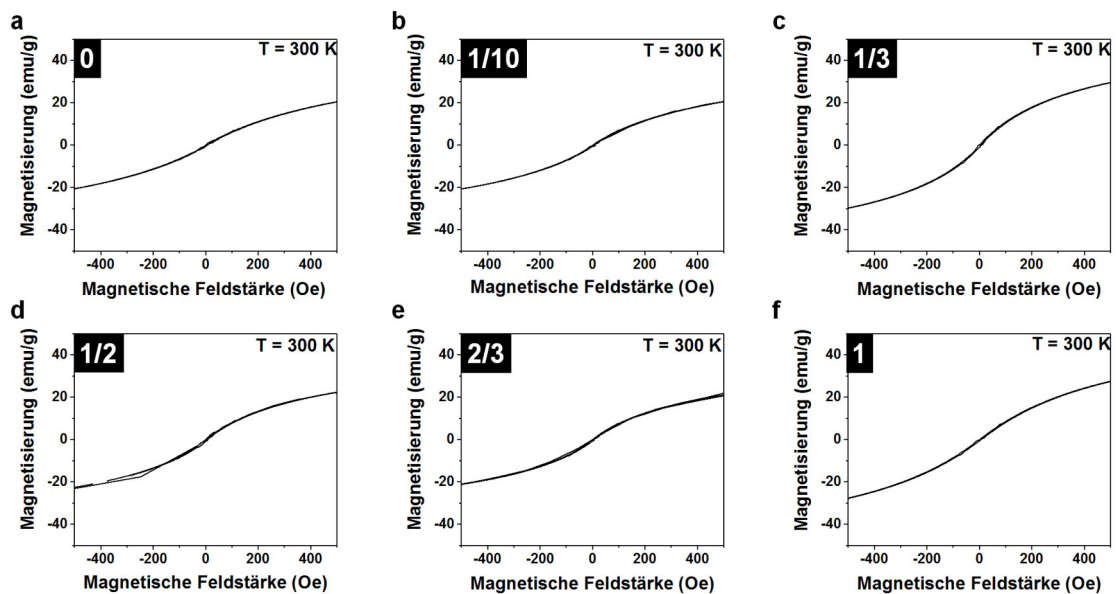


Abbildung 4.27. Magnetisierungskurven der nanostrukturierten Mikropartikel bestehend aus Eisenoxid-NP mit verschiedenen Modifizierungsgraden (unmodifiziert (0) (a), teilmodifiziert (1/10 (b), 1/3 (c), 1/2 (d), 2/3 (e)) und vollmodifiziert (1) (f)) bei 300 K. Die Abbildung wurde bereits veröffentlicht und wird hier in abgeänderter Form mit Erlaubnis von Elsevier wiederverwendet. Originalartikel: C. Stauch *et al.*, *J. Colloid Interface Sci.*, **2017**, 505, 605-614.

Eine präzisere Bewertung konnte mithilfe der ZFC-/FC-Messungen durchgeführt werden (Abbildung 4.29). Mit zunehmender Oberflächenmodifizierung der Nanopartikel (0, 1/10, 1/3, 1/2, 2/3, 1) nimmt T_B ab. T_B deutet den Beginn von superparamagnetischem Verhalten an und ist sowohl von der Größe der Nanopartikel^[352,354,355] als auch von der magnetischen Dipol-Dipol-Wechselwirkung eines Nanopartikel-Ensembles^[357-359] abhän-

Fig. Da in dieser Arbeit immer dieselbe Charge an Eisenoxid-NP für die Herstellung der verschiedenen Mikropartikel verwendet wurde, kann davon ausgegangen werden, dass die Partikelgrößenverteilung der Eisenoxid-NP konstant ist. Daher ist T_B ein Maß für den Grad der magnetischen Dipol-Dipol-Wechselwirkung, welche mit dem Partikel-Partikel-Abstand der einzelnen Nanopartikel im Mikropartikel korreliert. Je näher sich die Nanopartikel zueinander befinden, desto größer ist T_B .

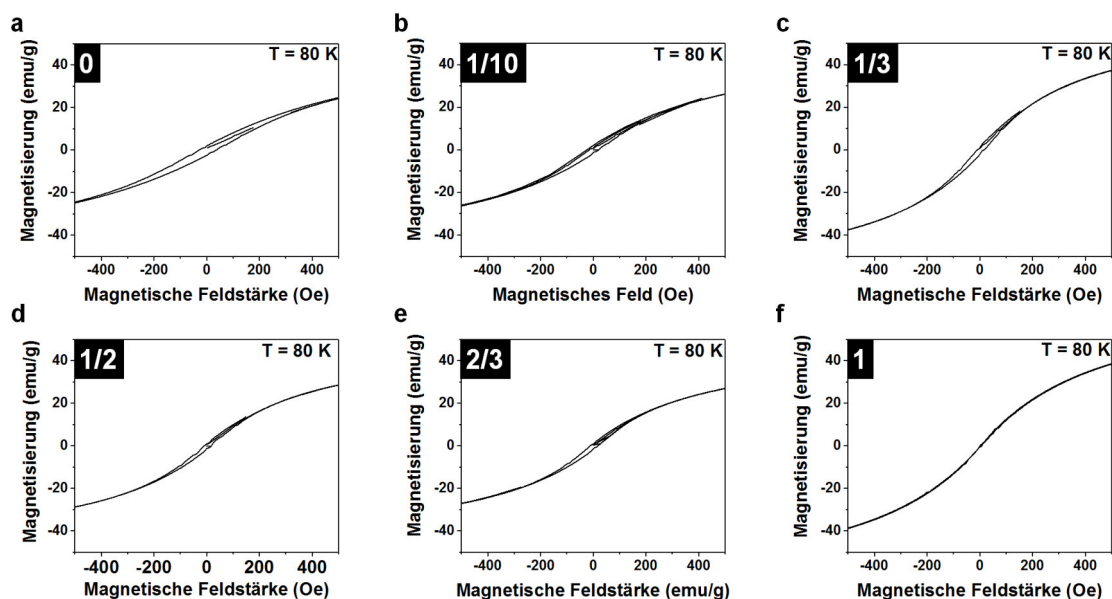


Abbildung 4.28. Magnetisierungskurven der nanostrukturierten Mikropartikel bestehend aus Eisenoxid-NP mit verschiedenen Modifizierungsgraden (unmodifiziert (0) (a), teilmodifiziert (1/10 (b), 1/3 (c), 1/2 (d), 2/3 (e)) und vollmodifiziert (1) (f)) bei 80 K. Die Kurven a-e zeigen eine Hysterese. Die Abbildung wurde bereits veröffentlicht und wird hier in abgeänderter Form mit Erlaubnis von Elsevier wiederverwendet. Originalartikel: C. Stauch *et al.*, *J. Colloid Interface Sci.*, **2017**, 505, 605-614.

Die unmodifizierten Eisenoxid-NP (0) mit einer T_B von 290 ± 10 K besitzen eine starke Dipol-Dipol-Wechselwirkung und liegen dementsprechend aggregiert vor. Im Gegensatz dazu zeigen die vollmodifizierten Eisenoxid-NP (1) mit einer T_B von 120 ± 10 K schon viel früher ein superparamagnetisches Verhalten, welches auf die sehr schwache Dipol-Dipol-Wechselwirkung der einzelnen Nanopartikel zurückzuführen ist. Die Nanopartikel im Mikropartikel können aufgrund der Alkylgruppen als relativ weit auseinander liegend und somit als Agglomerate betrachtet werden. Die T_B der teilmodifizierten Nanopartikel (1/10, $T_B = 215 \pm 10$ K; 1/3, $T_B = 208 \pm 10$ K; 1/2, $T_B = 210 \pm 10$ K; 2/3, $T_B = 195 \pm 10$ K;) liegen dazwischen. Während der T_B -Wert für 1/3 und 1/2 sehr

ähnlich ist, nimmt der Wert für $2/3$ etwas ab. Dies ist in guter Übereinstimmung mit einer zu erwartenden Abnahme bei zunehmendem Modifizierungsgrad und dem damit verbundenen zunehmenden Abstand zwischen den einzelnen Nanopartikeln. Es handelt sich hierbei mit hoher Wahrscheinlichkeit um eine Mischung aus Aggregaten und Agglomeraten.

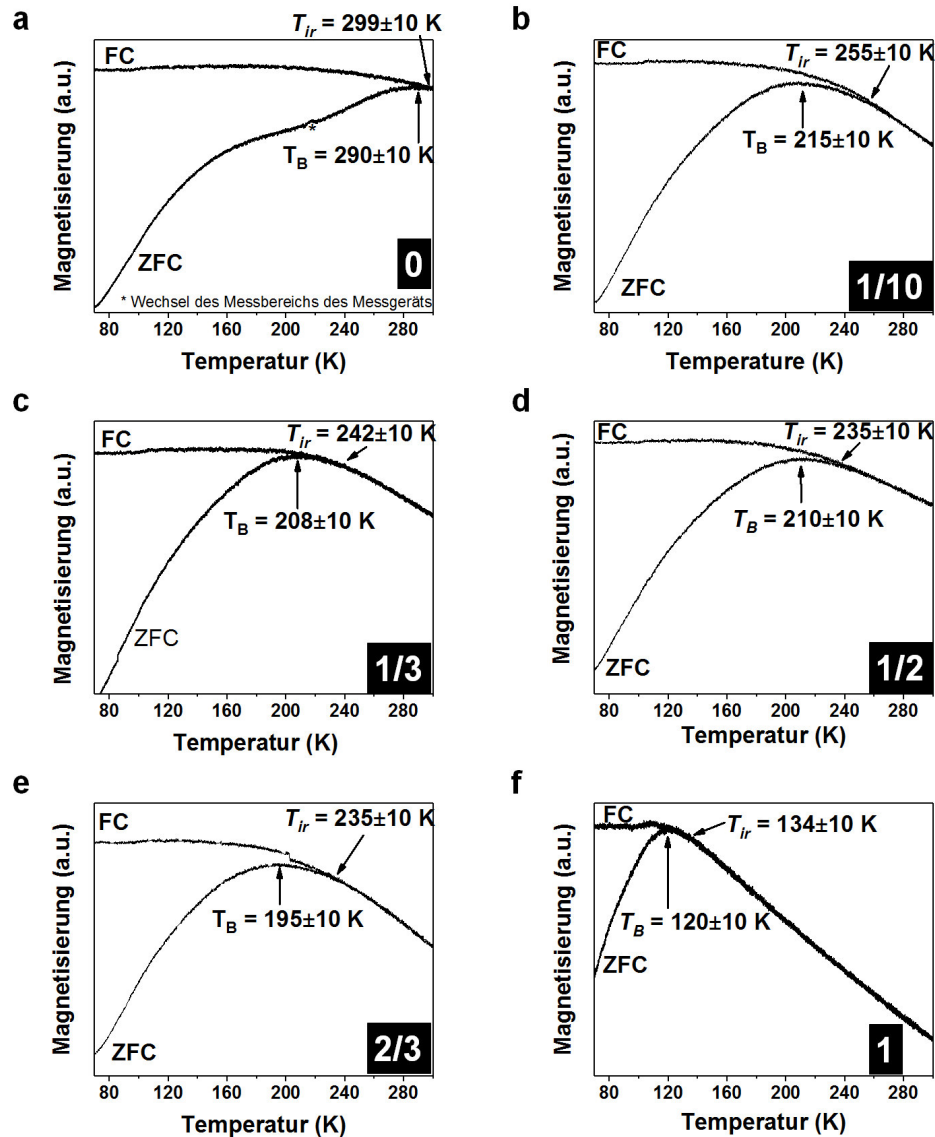


Abbildung 4.29. ZFC-/FC-Messungen der verschiedenen Mikropartikel (unmodifiziert (0) (a), teilmodifiziert (1/10) (b), 1/3 (c), 1/2 (d), 2/3 (e) und vollmodifiziert (1) (f)). Die Abbildung wurde bereits veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Elsevier wiederverwendet. Originalartikel: C. Stauch *et al.*, *J. Colloid Interface Sci.*, 2017, 505, 605-614.

In Abbildung 4.30 sind die Magnetisierungskurven bei 300 K und 80 K sowie die ZFC-/FC-Messung für die Mikropartikel aus un- und vollmodifizierten Nanopartikeln (0&1) dargestellt. Wie auch die anderen Mikropartikelsysteme besitzt das Mischsystem (0&1) bei 300 K keine magnetische Remanenz, hat aber wie die un- und teilmodifizierten Nanopartikel bei 80 K eine Hysterese. Der T_B (147 ± 10 K) liegt zwischen dem der vollmodifizierten (1) und 2/3-modifizierten Nanopartikel.

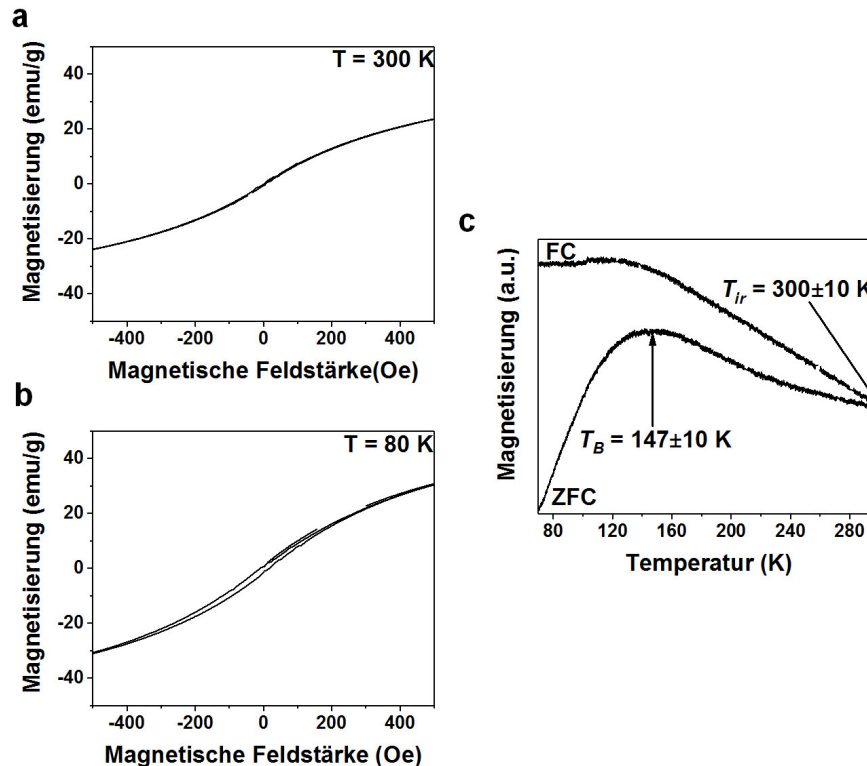


Abbildung 4.30. Magnetisierungskurven der nanostrukturierten Mikropartikel bestehend aus mit OCTEO modifizierten und unmodifizierten Eisenoxid-NP (0&1) bei 300 K und 80 K. ZFC- und FC-Messung der Mikropartikel. Die Abbildung wurde bereits veröffentlicht und wird hier in abgeänderter Form mit Erlaubnis von Elsevier wiederverwendet. Originalartikel: C. Stauch *et al.*, *J. Colloid Interface Sci.*, **2017**, 505, 605-614.

Darüber hinaus kann für das Mischsystem eine beachtliche Aufspaltung zwischen T_B und T_{ir} beobachtet werden ($\Delta T_{ir,B} = 153$ K). Die Breite der Aufspaltung zwischen T_B und T_{ir} kann als Maß für die Polydispersität der Nanopartikel interpretiert werden.^[332,333,352] Da jedoch die Nanopartikel aller betrachteter Systeme vor der Modifizierung die gleiche Größenverteilung besitzen^[56], muss die Breite der Aufspaltung zwischen T_B und T_{ir} anders interpretiert werden. Interessanterweise ist die Aufspaltung für das un- (0) und

vollmodifizierte (1) System ($\Delta T_{ir,B} = 9$ K und 14 K) relativ gering. Für die teilmodifizierten Systeme (1/10, 1/3, 1/2, 2/3) liegen die Werte für $\Delta T_{ir,B}$ in einem Bereich von 25 - 40 K und sind somit höher als die für den un- und vollmodifizierten Fall. Es lässt sich jedoch kein klarer Trend in Abhängigkeit des Modifizierungsgrades erkennen.

In Tabelle 4.8 sind alle Werte für T_B , T_{ir} und $\Delta T_{ir,B}$ für die verschiedenen Mikropartikelsysteme zusammengefasst. Für 0, 1/3 und 1 wurden die ZFC-/FC-Messungen wiederholt und ähnliche Werte erhalten. $\Delta T_{ir,B}$ für das Mischsystem aus un- und vollmodifizierten Nanopartikeln (0&1) liegt deutlich über dem der anderen Partikelsysteme. Es kann hier davon ausgegangen werden, dass die unmodifizierten Nanopartikel große Aggregate im Mikropartikel ausbilden, während die vollmodifizierten eher Agglomerate formen, die wieder aufgebrochen werden können. Somit ist in diesem System eine Vielzahl an Agglomerats-/Aggregatsstrukturen vorhanden, die von einzelnen Nanopartikeln bis hin zu großen Aggregaten reicht. Folglich kann die Breite der Aufspaltung von T_B und T_{ir} verwendet werden, um die Breite der Größenverteilung der Aggregate in einem Partikelsystem zu beurteilen.

Tabelle 4.8. Überblick über die T_B -, T_{ir} - und $\Delta T_{ir,B}$ -Werte der verschiedenen Partikelsysteme. Reproduktion der Messergebnisse mit dem selben Mikropartikelpulver (graue Spalten). Die Abbildung wurde bereits veröffentlicht und wird hier in abgeänderter Form mit Erlaubnis von Elsevier wiederverwendet. Originalartikel: C. Stauch *et al.*, *J. Colloid Interface Sci.*, **2017**, 505, 605-614.

OCTEO-Bedeckung	T_B	T_{ir}	$\Delta T_{ir,B}$	T_B	T_{ir}	$\Delta T_{ir,B}$
0	290±10 K	299±10 K	9 K	299±10 K	299±10 K	0 K
1/10	215±10 K	255±10 K	40 K			
1/3	208±10 K	242±10 K	34 K	202±10 K	236±10 K	34 K
1/2	210±10 K	235±10 K	25 K			
2/3	195±10 K	235±10 K	40 K			
1	120±10 K	134±10 K	14 K	122±10 K	145±10 K	23 K
0&1	147±10 K	300±10 K	153 K			

Mit diesen Erkenntnissen lässt sich auch die Frage nach der Verteilung des Silans auf den einzelnen Nanopartikeln bei den teilmodifizierten Systemen diskutieren. Es wurde angenommen, dass eine reduzierte Menge an Silan zu teilweise modifizierten Nanopartikeln führt, wobei der Grad der Teilmodifizierung einer bestimmten statistischen Verteilung entspricht. Allerdings ist es auch vorstellbar, dass ein Teil der Nanopartikel vollmodifiziert und ein anderer Teil unmodifiziert vorliegt. Die Dispergierbarkeitsuntersuchungen

in Kapitel 4.2.2 liefern erste Hinweise darauf, dass sich das Silan bei den teilmodifizierten Partikeln statistisch auf alle Partikel verteilt und es sich nicht um eine Mischung aus voll- und unmodifizierte Partikel handelt. Grundsätzlich ist es jedoch sehr schwierig, diese Frage mit analytischen Methoden zu beantworten, da es normalerweise nicht möglich ist, die Modifizierung der Nanopartikel in einem System mit unterschiedlichen Oberflächengruppen im Detail zu untersuchen. Mithilfe von magnetischen Messungen, wie den ZFC-/FC-Messungen, können jedoch Aussagen zum Modifizierungsgrad der einzelnen Nanopartikel gemacht werden. Im Vergleich zum Mischsystem aus un- und vollmodifizierten Nanopartikeln haben die teilmodifizierten Partikel 1/2 und 1/3 eine wesentlich geringere Aufspaltung ($\Delta T_{ir,B} = 25$ K für 1/2 und 34 K für 1/3) (Abbildung 4.31).

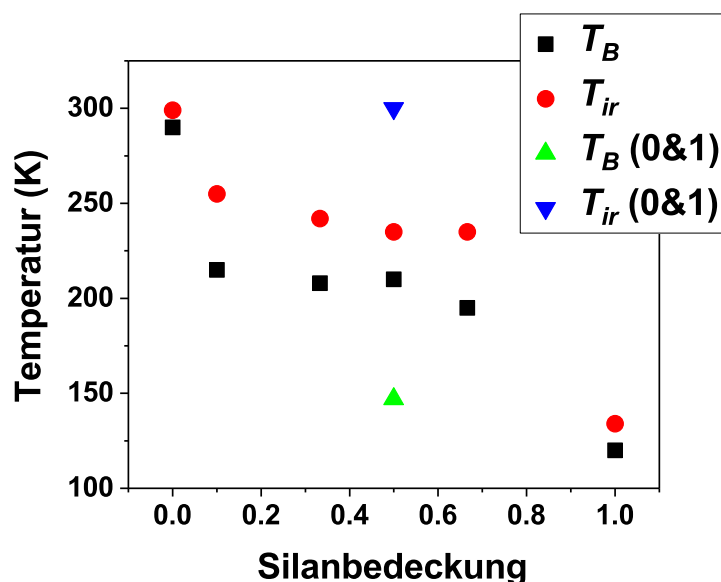


Abbildung 4.31. T_B - und T_{ir} -Werte der verschiedenen Mikropartikel (0 - 1 und 0&1) aufgetragen gegen die Silanbedeckung der Eisenoxid-NP.

Würde es sich bei den teilmodifizierten Partikeln 1/2 und 1/3 ebenfalls um un- und vollmodifizierte Nanopartikel handeln, wäre ein ähnlicher Wert für $\Delta T_{ir,B}$ zu erwarten, vor allem für das 1/2-System. Deshalb kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei den teilmodifizierten Partikeln 1/2 und 1/3 um Cluster/Aggregate ähnlicher Größe handelt. Daraus kann geschlossen werden, dass sich die teilmodifizierten Partikel in Bezug auf den Modifizierungsgrad sehr ähnlich sind, natürlich unter Berücksichtigung einer statistischen Abweichung. Bei den teilmodifizierten Systemen 1/10 und 2/3 können etwas höhere Werte für $\Delta T_{ir,B}$ (40 K) beobachtet werden (Abbildung 4.31).

Dies hängt wahrscheinlich mit einer weniger homogenen Verteilung des Silans auf der Nanopartikeloberfläche zusammen. Bei sehr geringen oder sehr hohen Silanmengen wird es unwahrscheinlicher, dass sich das Silan gleichmäßig verteilen kann, und somit gibt es Nanopartikel mit wesentlich mehr Silan und welche mit weniger Silan.

4.3.3. Untersuchung des Zerfalls der nanostrukturierten Mikropartikel und des damit verbundenen Aggregationsgrades der Nanopartikel in einer polymeren Matrix

Werden Nanopartikel als verstärkende Füllstoffe in polymeren Matrices eingesetzt, ist es essentiell, dass die Partikel in der Matrix gut dispergiert und somit gut verteilt sind. Weiterhin ist es für den verstärkenden Effekt entscheidend, ob die Füllstoffe als einzelne Nanopartikel, als Agglomerate oder als größere Aggregate vorliegen. Normalerweise werden diese Informationen für neuartige Partikelsysteme, wie dem hier eingeführten Mikropartikelsystem, erst erhalten, wenn die mechanischen Eigenschaften der entstandenen Komposite untersucht werden. Der Einsatz von Eisenoxid-NP bietet erstmals die Möglichkeit, den Agglomerations-/Aggregationsgrad anhand von ZFC-FC-Messungen zu bestimmen und Voraussagen im Hinblick auf die mechanischen Eigenschaften zu treffen. Obwohl es auch in diesem System kleine Einschränkungen gibt, sollte es mit T_B , T_{ir} und $\Delta T_{ir,B}$ möglich sein, den Grad der Dispergierung/des Zerfalls in einzelne Nanopartikel oder Aggregate in einer geeigneten Matrix vorherzusagen. Die Zerfallsprodukte der zu verschiedenen Graden mit OCTEO modifizierten nanostrukturierten Mikropartikel, basierend auf den ZFC-/FC-Messungen, sind schematisch in Abbildung 4.32 illustriert. Um den Agglomerations-/Aggregationsgrad der verschiedenen Partikelsysteme und somit auch die ZFC-/FC-Messungen zu bewerten und mit dem mechanischen Verhalten zu korrelieren, wurden die nanostrukturierten Mikropartikelpulver zusammen mit einem Vernetzter und einem Katalysator in PDMS gegeben. Die entstandenen Komposite wurden anschließend mittels REM untersucht (Abbildung 4.33). Exemplarisch für die teilmodifizierten Systeme wurde die 1/3-Modifizierung verwendet. Die mechanische Belastung/Scherung, die während des Einmischens der Eisenoxid-NP in die PDMS-Matrix auftritt, wurde als ausreichend angesehen, um die Agglomerate in einzelne Nanopartikel zu dispergieren, während die Aggregate weitestgehend intakt bleiben sollten.

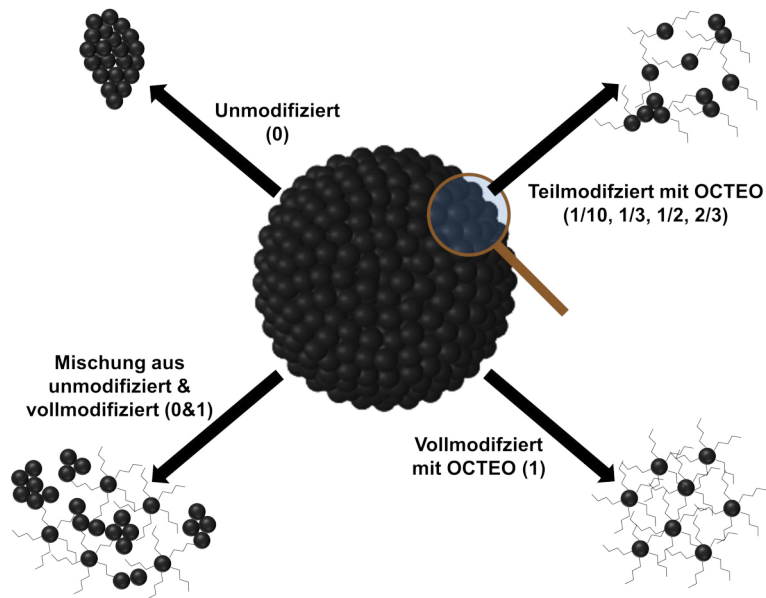


Abbildung 4.32. Schematische Darstellung eines nanostrukturierten Mikropartikels aus Eisenoxid-NP, der je nach Modifizierungsgrad (vollmodifiziert (1), teilmodifiziert (2/3, 1/2, 1/3, 1/10), unmodifiziert (0) und eine Mischung aus unmodifiziert und vollmodifiziert (0&1)) der Nanopartikel in die hier gezeigten Einheiten zerfallen kann. Der Zerfall kann mithilfe von Ultraschalleinwirkung in einer geeigneten Flüssigkeiten oder bei der Einarbeitung der Mikropartikel in eine polymere Matrix stattfinden. Die Abbildung wurde bereits veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Elsevier wiederverwendet. Originalartikel: C. Stauch *et al.*, *J. Colloid Interface Sci.*, **2017**, 505, 605-614.

Aus den REM-Aufnahmen wird offensichtlich, dass im Fall des vollmodifizierten Systems (1) die Mikropartikel in vereinzelte Nanopartikel dispergiert werden können (Abbildung 4.33 c1,2). Im Gegensatz dazu bleiben die Mikropartikel des unmodifizierten Systems (0) intakt (Abbildung 4.33 a1,2) und brechen bei der REM-Präparation aus den dünnen Kompositsschnitten, was die sichtbaren Krater in den REM-Aufnahmen erklärt. Ein dazwischenliegendes Verhalten, bei dem die Mikropartikel teilweise zerfallen sind, aber in großen Teilen noch als Aggregate vorliegen, kann für die teilmodifizierten Partikel (1/3) und das Mischsystem (0&1) beobachtet werden.

Da der visuelle Eindruck nur ungenau ist, wurden zusätzliche magnetische Messungen durchgeführt (Abbildung 4.34 und Abbildung 4.35). Die Magnetisierungskurven bei 80 K und 300 K zeigen einen ähnlichen Verlauf wie die Pulverproben. Bei 300 K weist keines der vier Systeme eine magnetische Remanenz auf, während bei 80 K bei allen Systemen außer bei dem vollmodifizierten eine Hysterese beobachtet werden kann. Im Gegensatz zu den Pulverproben besitzen die Kompositproben eine wesentlich geringere Sättigungsmagnetisierung. Der Grund dafür ist, dass die PDMS-Matrix selbst nicht magnetisch ist

und somit auch keinen Beitrag zur Sättigungsmagnetisierung liefert. In den gemessenen Proben ist deshalb im Vergleich zu den reinen Pulverproben wesentlich weniger magnetisches Material vorhanden (20 Gew.-% für 1/3, 1, 0&1 und 10 Gew.-% für 0), woraus eine niedrigere Sättigungsmagnetisierung resultiert.

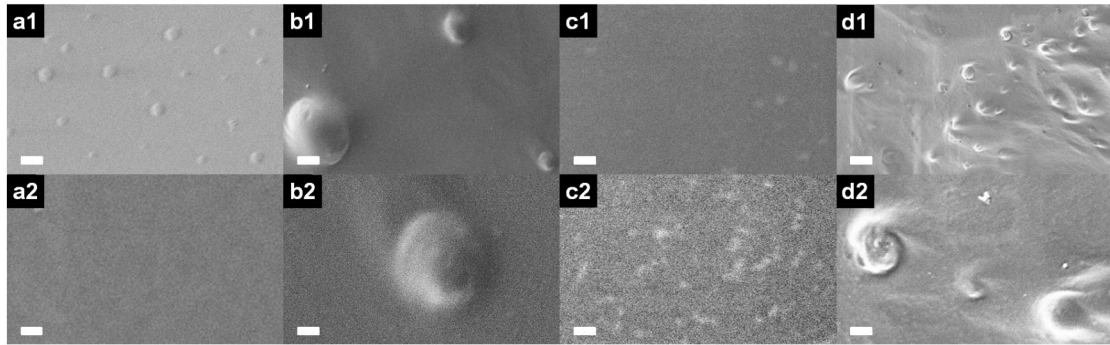


Abbildung 4.33. REM-Aufnahmen der nanostrukturierten Mikropartikel aus Eisenoxid-NP mit verschiedenen Modifizierungsgraden (unmodifizierte (0) (a), teilmodifiziert (1/3) (b), vollmodifiziert (1) (c) und einer Mischung aus unmodifiziert und vollmodifiziert (0&1) (d)) eingearbeitet in PDMS bei zwei verschiedenen Vergrößerungen (Maßstabsbalken obere Zeile: 1 µm; Maßstabsbalken untere Zeile: 200 nm). Die Abbildung wurde bereits veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Elsevier wiederverwendet. Originalartikel: C. Stauch *et al.*, *J. Colloid Interface Sci.*, **2017**, 505, 605-614.

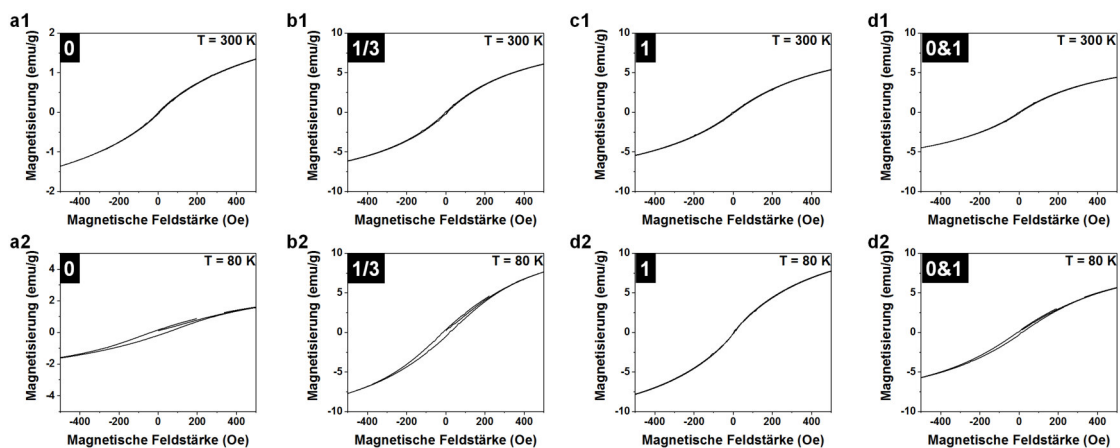


Abbildung 4.34. Magnetisierungskurven der nanostrukturierten Mikropartikel bestehend aus Eisenoxid-NP mit verschiedenen Modifizierungsgraden (unmodifiziert (0) (a), teilmodifiziert 1/3 (c), vollmodifiziert (1) und einer Mischung aus unmodifiziert und vollmodifiziert (0&1) (f)) in PDMS bei 300 K (obere Zeile) und 80 K (untere Zeile). Die Abbildung wurde bereits veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Elsevier wiederverwendet. Originalartikel: C. Stauch *et al.*, *J. Colloid Interface Sci.*, **2017**, 505, 605-614.

Wie auch schon bei den Pulverproben besitzt das unmodifizierte System (0) eine hohe T_B (284 ± 10 K), was auf starke Wechselwirkungen der magnetischen Momente in den Partikeln zurückzuführen ist (Tabelle 4.9). Die magnetische Messung bestätigt somit zum einen den visuellen Eindruck aus den REM-Aufnahmen, dass es sich um Aggregate handelt, und zum anderen bestätigt sie die Vorhersage, die anhand der Ergebnisse aus den Pulverproben gemacht wurde. Auch für die anderen Systeme (1/3, 1, 0&1) lassen sich sowohl die Erkenntnisse aus den REM-Aufnahmen als auch die Vorhersage mittels Pulverproben mithilfe von T_B , T_{ir} und $\Delta T_{ir,B}$ bestätigen (Tabelle 4.9).

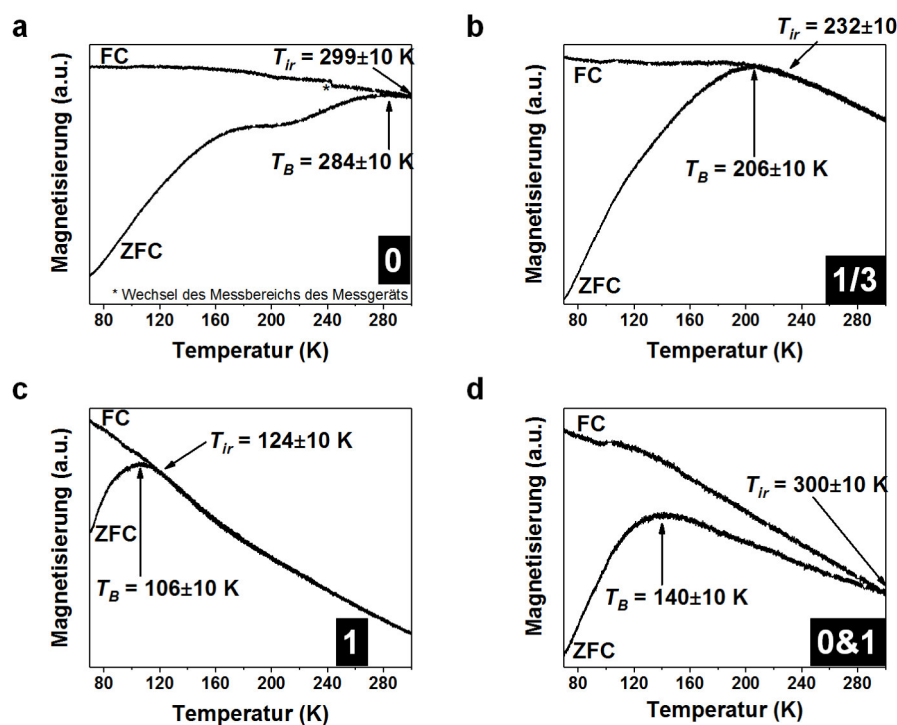


Abbildung 4.35. ZFC-/FC-Messungen der PDMS-Komposite mit Mikropartikelpulver aus Eisenoxid-NP mit verschiedenen Modifizierungsgraden (unmodifiziert (0) (a), teilmodifiziert (1/3) (b) und vollmodifiziert (1) (c)). Die Abbildung wurde bereits veröffentlicht und wird hier in abgeänderter Form mit Erlaubnis von Elsevier wiederverwendet. Originalartikel: C. Stauch *et al.*, *J. Colloid Interface Sci.*, **2017**, 505, 605-614.

Bei den vollmodifizierten Partikeln (1) handelt es sich sehr wahrscheinlich um Agglomerate ($T_B = 106 \pm 10$ K), welche sich unter einer ausreichenden mechanischen Belastung auf Primärpartikelgröße dispergieren lassen, während es sich bei dem teilmodifizierten System (1/3) ($T_B = 206 \pm 10$ K) um eine Mischung aus Agglomeraten und kleineren Aggregaten mit einer kleinen Größenverteilung handelt. Beim Mischsystem (0&1) kann

davon ausgegangen werden, dass es Bereiche gibt, in denen die Eisenoxid-NP als große Aggregate mit einer sehr breiten Größenverteilung vorliegen, und Bereiche, in denen die Partikel als Agglomerate vorliegen und wieder dispergiert werden können. Auch für die Komposite ist der Unterschied für $\Delta T_{ir,B}$ zwischen den teilmodifizierten Partikeln ($\Delta T_{ir,B} = 26$ K) und dem Mischsystem ($\Delta T_{ir,B} = 160$ K) sehr deutlich (Tabelle 4.9).

Tabelle 4.9. Überblick über die T_B -, T_{ir} - und $\Delta T_{ir,B}$ -Werte der verschiedenen Partikeltypen in PDMS. Reproduktion der Messergebnisse mit dem selben Komposit (graue Spalten). Die Tabelle wurde bereits veröffentlicht und wird hier in abgeänderter Form mit Erlaubnis von Elsevier wiederverwendet. Originalartikel: C. Stauch *et al.*, *J. Colloid Interface Sci.*, **2017**, 505, 605-614.

OCTEO-Bedeckung	T_B	T_{ir}	$\Delta T_{ir,B}$	T_B	T_{ir}	$\Delta T_{ir,B}$
0	284±10 K	299±10 K	15 K	290±10 K	299±10 K	9 K
1/3	206±10 K	232±10 K	26 K	202±10 K	236±10 K	34 K
1	106±10 K	124±10 K	18 K	110±10 K	130±10 K	20 K
0&1	140±10 K	300±10 K	160 K			

4.3.4. Zusammenfassung

In diesem Unterkapitel wurde gezeigt, dass das System zur Modifizierung von Silica-Partikeln erfolgreich auf Eisenoxid-NP übertragen werden kann und nanostrukturierte Mikropartikelpulver aus zu unterschiedlichen Graden (0, 1/10, 1/3, 1/2, 2/3, 1) mit OCTEO modifizierten Nanopartikeln mittels Sprühtrocknung hergestellt werden können. Es zeigte sich, dass das Dispergierverhalten der Mikropartikel (Desintegration in Primärpartikel) von den Aggregaten, die in kleinen Untereinheiten im Mikropartikel vorherrschen, abhängig ist. Diese aggregierten Untereinheiten konnten über den Modifizierungsgrad der Eisenoxid-NP mit einem Silan (OCTEO) kontrolliert/eingestellt werden. Mithilfe von magnetischen Charakterisierungsmethoden wie den ZFC-/FC-Messungen konnten Aussagen zum Agglomerations-/Aggregationsgrad bzw. Modifizierungsgrad der Eisenoxid-NP im Mikropartikel gemacht werden und somit Voraussagen über die Redispersierbarkeit des Partikelpulvers.

4.4. Einstellbarer Zerfall nanostrukturierter Mikropartikel in Kern-Satellit-Partikel⁵

In Kapitel 4.3 konnte gezeigt werden, dass die nanostrukturierten Mikropartikel je nach Modifizierungsgrad und Dispergiermedium (zum Beispiel Flüssigkeit) in vereinzelte Nanopartikel oder Aggregate dispergiert werden können. Für viele Anwendungen ist es hilfreich/wünschenswert, dass die Nanopartikel eine einstellbare Aggregatstruktur/Sekundärstruktur aufweisen. Um komplexe Strukturen gezielt zu erzeugen, können verschiedene Verfahren wie das Selbstassemblierungsverfahren verwendet werden.^[207,248,249] Diese Verfahren sind in der Regel aufwendig und nicht skalierbar. In diesem Kapitel sollten als Alternative komplexe Strukturen/Suprapartikel mittels Sprühtrocknung hergestellt werden. Dafür wurden nanostrukturierte Mikropartikelpulver ähnlich wie im Kapitel 4.2 erzeugt, jedoch mit dem Unterschied, dass sie aus einer Kern-Satellit-Struktur aufgebaut sind. Die Kern-Satellit-Struktur besteht aus größeren Nanopartikeln, die als Kern fungieren und von kleineren Nanopartikeln (Satelliten) umgeben sind. Diese Suprapartikel sind sehr ähnlich zu den Partikeln von Maas *et al.*^[207], die Nanopartikel verschiedener Größe Bottom-up über elektrostatische Selbstassemblierung zu Kern-Satellit-Partikeln anordneten. Im Unterschied hierzu entstehen die Kern-Satellit-Partikel nicht in der Dispersion, sondern während des Sprühtrocknungsprozesses. Mit diesem Syntheseansatz sollte es möglich sein, große Mengen an Pulver, bis hin in den 100 g Bereich herzustellen. Die Herausforderung in diesem Kapitel bestand darin, die Synthese so zu gestalten, dass die Mikropartikelpulver in einer geeigneten Matrix/Flüssigkeit so kontrolliert zerfallen, dass Kern-Satellit-Nanopartikel entstehen.

4.4.1. Synthese und Charakterisierung der Mikropartikel bestehend aus Kern-Satellit-Partikeln

Um Kern-Satellit-Partikel (große Partikel umgeben von kleinen Partikeln) aus nanostrukturierten Mikropartikeln herzustellen, wurden in einem ersten Ansatz kleine (20 nm) Silica-NP mit großen (100 nm) Silica-NP in einem bestimmten Verhältnis zusammen zu einem Mikropartikelpulver versprüht (Abbildung 4.36 a). Das Prinzip, dass mittels Sprühtrocknung Mikropartikel mit einer hierarchischen Struktur hergestellt

⁵Der Großteil dieses Kapitels wurde bereits veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Wiley-VCH übersetzt und wiederverwendet. Originalartikel: C. Stauch *et al.*, *Part. Part. Syst. Charact.*, **2018**, 40, 1800096. Die TEM- und RTEM-Aufnahmen, die EDX-Spektren sowie die Flüssigkeitszellen-TEM-Aufnahmen wurden von Christopher Hobbs und Dr. Aleksey Shmeliov gemacht.

werden können, wurde im Jahr 2015 schon von Zellmer *et al.* gezeigt.^[253] Werden die großen und kleinen Silica-NP in einem Gewichtsverhältnis von 90:10 kombiniert, so kann eine Kern-Satellit-Struktur auf der Oberfläche des Mikropartikels erhalten werden (Abbildung 4.36 b1,2). Die Mikropartikel besitzen, wie die aus unmodifizierten Silica-NP aufgebauten Mikropartikel aus Kapitel 4.2, eine glatte Oberfläche, was darauf hindeutet, dass es sich um Aggregate handelt, die sich nicht mehr in vereinzelte Nanopartikel und somit auch nicht in Kern-Satellit-Partikel dispergieren lassen. Diese Vermutung bestätigt sich nach der Ultraschallbehandlung der Mikropartikel im wässrigen Medium (Abbildung 4.36 b3).

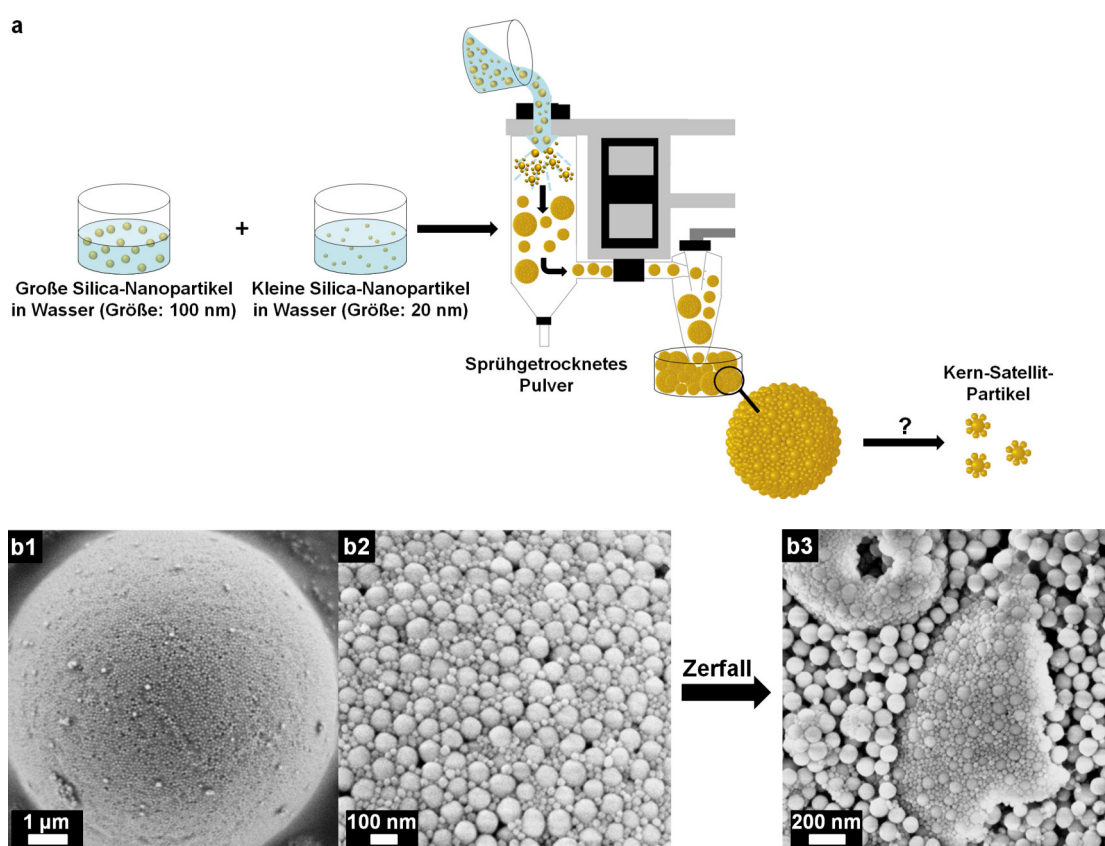


Abbildung 4.36. Schematische Darstellung eines möglichen Herstellungsprozesses von nanostrukturierten Mikropartikeln mit integrierter Kern-Satellit-Struktur, bestehend aus kleinen und großen Silica-NP (große Partikel umgeben von kleinen Partikeln) (a). REM-Aufnahmen der sprühtrockneten nanostrukturierten Mikropartikel mit integrierter Kern-Satellit-Struktur (kleine Partikel: 20 nm; große Partikel: 100 nm) bei zwei Vergrößerungen (b1,2). Die REM-Aufnahme b3 zeigt das Ergebnis nach der Ultraschallbehandlung dieser Partikel im wässrigen Medium. Die Abbildung wurde bereits veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Wiley-VCH wiederverwendet. Originalartikel: C. Stauch *et al.*, *Part. Part. Syst. Charact.*, **2018**, 40, 1800096.

Wie in Kapitel 4.2 beschrieben, hängt das Zerfallsverhalten der Mikropartikel stark von der Modifizierung der Nanopartikel ab. Hydrophobe Silane, die zur Oberflächenmodifizierung der Nanopartikel verwendet werden, können als Spacer zwischen den einzelnen Nanopartikeln fungieren und so die Aggregation der Partikel verhindern. Deshalb wurden in einem weiteren Ansatz die kleinen Silica-NP mit 1/3 OCTEO modifiziert. Aufgrund der verbleibenden Silanolgruppen auf der Oberfläche sind die kleinen Silica-NP in der Lage, mit den großen Silica-NP zu wechselwirken, um so die Kern-Satellit-Struktur auszubilden. Gleichzeitig können die Octylgruppen an der Oberfläche als Abstandhalter zwischen den Satellitpartikeln wirken und so eine Aggregation der Partikel verhindern. Im Gegensatz zu den Mikropartikeln aus unmodifizierten kleinen und großen Silica-NP besitzen die Mikropartikel aus modifizierten kleinen Silica-NP und unmodifizierten großen Silica-NP eine raue Oberfläche (Abbildung 4.37 a1). Zudem zeigen die vergrößerten REM-Aufnahmen in Abbildung 4.37 a2 keine Kern-Satellit-Struktur, stattdessen sind eher getrennte Bereiche erkennbar, in denen sich die kleinen modifizierten Partikel und die großen unmodifizierten Partikel anlagern. Werden diese Mikropartikel mit Ultraschall behandelt, können Aggregate und zusätzlich vereinzelt Nanopartikel erhalten werden, jedoch keine Kern-Satellit-Partikel (Abbildung 4.37 a3). Da es mit den unmodifizierten Silica-NP gelungen war, auf der Mikropartikeloberfläche Kern-Satellit-Strukturen zu erzeugen, und die Mikropartikel aus modifizierten und unmodifizierten Silica-NP zumindest teilweise wieder in vereinzelt Nanopartikel zerfallen sind, wurde in einem weiteren Ansatz der Anteil an Spacerpartikel auf 50 Gew.-% erhöht. Die anderen 50 Gew.-% wurden im Verhältnis von 45:5 zwischen den unmodifizierten großen und kleinen Partikeln aufgeteilt, aus denen die Kern-Satellit-Partikel entstehen sollten. Die entstandenen Mikropartikel weisen ebenfalls eine raue Oberfläche auf, jedoch ist bei vergrößerten Aufnahmen zu erkennen, dass es wieder nur eine geringe Vermischung der verschieden großen Partikel gibt und keine Kern-Satellit-Strukturen entstehen (Abbildung 4.37 b1,2). Dies kann auf die verschiedenen Polaritäten der Silica-NP zurückgeführt werden. Während die unmodifizierten Nanopartikel hydrophil sind und sich gut in Wasser dispergieren lassen, aber nur bedingt gut in Ethanol, lassen sich die mit OCTEO modifizierten Silica-NP gut in Ethanol und nicht in Wasser dispergieren (siehe Abbildung 4.12 a). Werden die hydrophilen Silica-NP mit den teilmodifizierten Silica-NP in einem wässrig-ethanolischen Medium gemischt, aggregieren die Primärpartikel und separieren sich während des Sprühtrocknungsprozesses. Auch hier war es wieder nicht möglich, die Mikropartikel in gezielt einstellbare Unterstrukturen zerfallen zu lassen (Abbildung 4.37 b3).

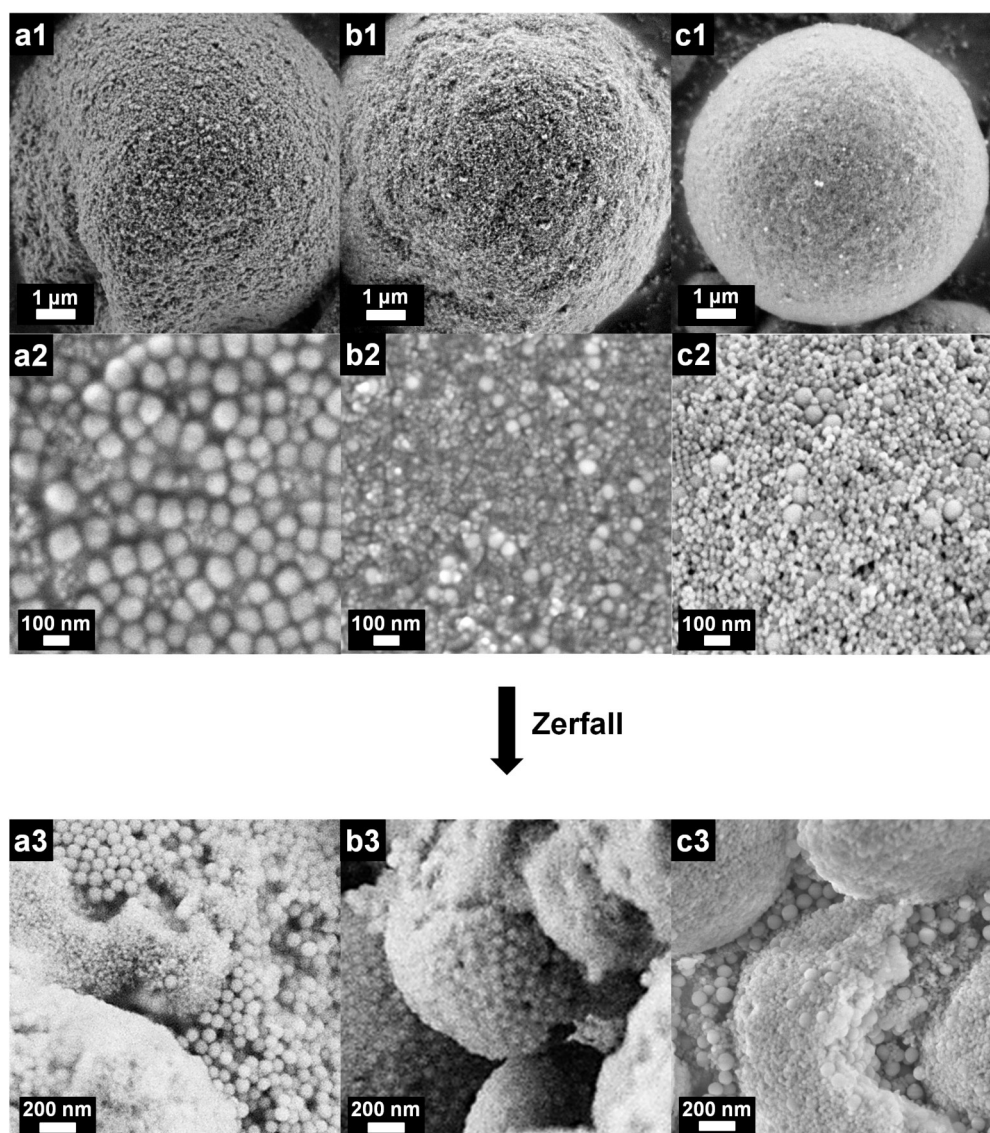


Abbildung 4.37. REM-Aufnahmen der sprühgetrockneten nanostrukturierten Mikropartikel bestehend aus Silica-NP mit verschiedenen Partikelgrößen: 100 nm unmodifizierte Silica-NP und 20 nm Silica-NP modifiziert zu 1/3 mit OCTEO im Gewichtsverhältnis 90:10 (100 nm blank : 20 nm OCTEO) (a1,2); 100 nm und 20 nm unmodifizierte Silica-NP und 20 nm Silica-NP modifiziert zu 1/3 mit OCTEO im Gewichtsverhältnis 45:5:50 (100 nm blank : 20 nm blank : 20 nm OCTEO)(b1,2); 100 nm und 20 nm Silica-NP sprühgetrocknet mit 20 nm Partikeln modifiziert mit Melpers[®] im Gewichtsverhältnis 45:5:50 (100 nm blank : 20 nm blank : 20 nm Mel) (c1,2). Die REM-Aufnahmen a3,b3,c3 zeigen die Redispersierungsergebnisse der nanostrukturierten Mikropartikel nach der Ultraschallbehandlung in einem Wasser/Toluol-Gemisch. Die Abbildung wurde bereits veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Wiley-VCH wiederverwendet. Originalartikel: C. Stauch *et al.*, *Part. Part. Syst. Charact.*, **2018**, 40, 1800096.

Um eine Separation der Primärpartikel aufgrund der Polarität während des Sprühtrocknungsprozesses zu verhindern, wurden die kleinen Silica-NP mit Melpers® (Mel) modifiziert und im demselben Gewichtsverhältnis (45:5:50) versprüht. Der Mikropartikel, welcher exemplarisch in Abbildung 4.37 c1,2 dargestellt ist, besitzt eine wesentlich glattere Oberfläche, und vereinzelt sind Kern-Satellit-Strukturen auf der Oberfläche zu erkennen. Jedoch führt auch hier die Ultraschallbehandlung nicht zu den gewünschten Kern-Satellit-Partikeln (Abbildung 4.37 c3). Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass die kleinen modifizierten Partikel, die als Spacer fungieren sollen, nicht homogen im Mikropartikel verteilt sind, sondern sich während des Sprühtrocknungsprozesses vor allem an der Mikropartikeloberfläche anlagern (Abbildung 4.38).

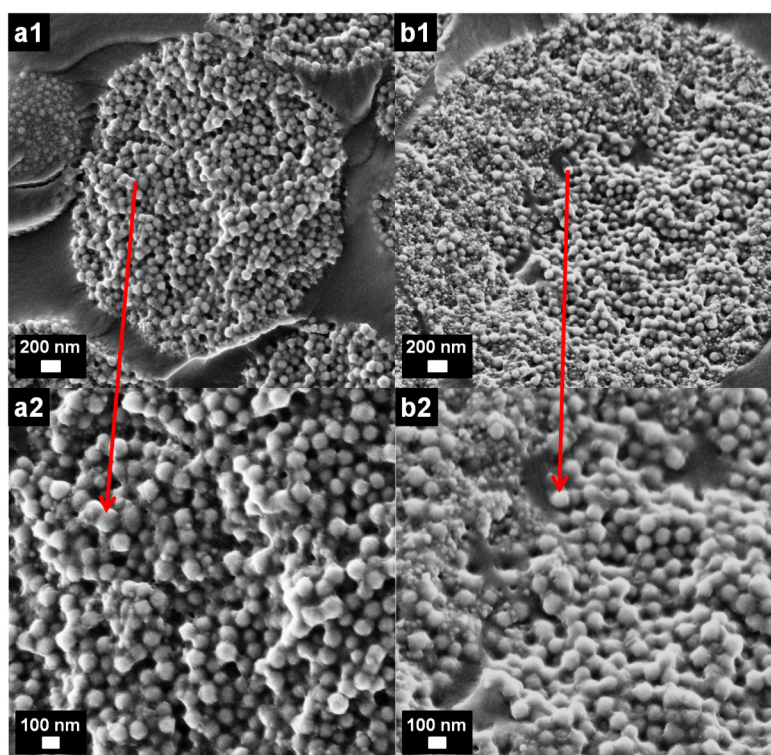


Abbildung 4.38. REM-Aufnahmen von Querschnitten der nanostrukturierten Mikropartikel. Bilder a1,2 zeigen unmodifizierte Silica-NP mit einer Größe von 100 nm und 20 nm im Gewichtsverhältnis 90:10 (100 nm blank : 20 nm blank) bei zwei Vergrößerungen. b1,2 zeigen 100 nm und 20 nm unmodifizierte Silica-NP gemischt mit 20 nm Silica-NP modifiziert mit Melpers® im Gewichtsverhältnis 45:5:50 (100 nm blank : 20 nm blank : 20 nm MEL). Die Abbildung wurde bereits veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Wiley-VCH wiederverwendet. Originalartikel: C. Stauch *et al.*, *Part. Part. Syst. Charact.*, **2018**, 40, 1800096.

Die Ursache für die oberflächliche Anlagerung der kleineren Partikelfraktion ist, dass sich während des Verdampfungsprozesses ein Meniskusbereich an der Grenzfläche des Flüssigkeitstropfens zur Gasphase ausbildet. Die Flüssigkeitsverdampfung von diesem Meniskusbereich induziert Kapillarströmungen, die eine Selbstassemblierung der kolloidalen Nanopartikel in dichtest gepackte Anordnung verursachen.^[360] Zunächst sind alle Nanopartikel homogen im Flüssigkeitströpfchen verteilt und bewegen sich aufgrund des thermophoretischen Effekts in Richtung des Meniskusbereichs.^[232,265] Kleine Partikel werden stärker von der Brownsche-Molekularbewegung beeinflusst als die großen Nanopartikel und sind somit beweglicher. Deshalb können sie den Meniskusbereich schneller erreichen und sich dort anordnen, während die großen Partikel sich in den dazwischenliegenden Bereichen anordnen.^[273] Die kleineren Nanopartikel werden auch deutlich stärker durch den thermophoretischen Effekt beeinflusst, der eine Anlagerung am Rand des Tropfens und somit in der Meniskusregion begünstigt.^[255]

Da keiner dieser Ansätze, bei denen die kleinen modifizierten Silica-NP als Spacer eingesetzt wurden, erfolgreich war, wurde die Synthesestrategie zur Herstellung der Kern-Satellit-Partikel mittels Sprühtrocknung verändert und die großen Silica-NP modifiziert. Es wurden erneut drei verschiedene Primärpartikeltypen verwendet:

1. Kleine Nanopartikel (Größe im Bereich von 15-20 nm) als Satelliten
2. Große Nanopartikel (Größe ungefähr 100 nm) als Kerne
3. Große mit Melpers[®] modifizierte Nanopartikel (Größe ungefähr 100 nm) als Spacer. Diese Spacer sollten idealerweise die aus 1 und 2 gebildeten Kern-Satellit-Partikel umgeben und bei Ultraschalleinwirkung/Krafteinwirkung dazu führen, dass der Mikropartikel vollständig zerfällt. Gleichzeitig können sie selbst kleine Nanopartikel durch Adsorption an sich binden und somit als zusätzlicher Kern fungieren.

Für eine erfolgreiche Synthese der nanostrukturierten Mikropartikel mit integrierten Kern-Satellit-Partikeln ist entscheidend, dass sich die Primärpartikel in der kurzen Zeit der Trocknung im Tropfen so anordnen, dass sich Kern-Satellit-Strukturen ausbilden, die von den Spacerpartikeln umgeben sind (Abbildung 4.39). Abhängig vom Gewichtsverhältnis können die nanostrukturierten Mikropartikelpulver in Kern-Satellit-Partikel und große Silica-NP dispergiert werden. Der Ansatz zur Herstellung der Kern-Satellit-Partikel ist in Abbildung 4.39 nur für Silica-NP gezeigt. Um die Eigenschaften der Kern-Satellit-Partikel zu erweitern und das System universeller zu gestalten, wurden neben den Silica-NP auch Eisenoxid-NP (superparamagnetische Nanopartikel^[56]) als Satelliten

verwendet. In Abbildung 4.40 sind REM-Aufnahmen der nanostrukturierten Mikropartikel aus reinen Silica-NP und aus einer Mischung aus Silica-NP und Eisenoxid-NP bei zwei verschiedenen Vergrößerungen dargestellt. Die Zusammensetzung der Primärpartikel wurde so gewählt, dass das Gewichtsverhältnis von großen zu den kleinen Nanopartikeln wieder 90:10 (70 Gew.-% große modifizierte Nanopartikel, 20 Gew.-% große unmodifizierte Nanopartikel und 10 Gew.-% kleine unmodifizierte Nanopartikel) betrug. Da es sich in diesem Fall um ausschließlich hydrophile Nanopartikel handelte, die sich gut in Wasser dispergieren ließen und eine homogene Dispersion bildeten, konnten sich die Partikel während der Sprühtrocknung so anlagern, dass auf der Mikropartikeloberfläche Kern-Satellit-Strukturen entstanden sind (Abbildung 4.40 a2,b2).

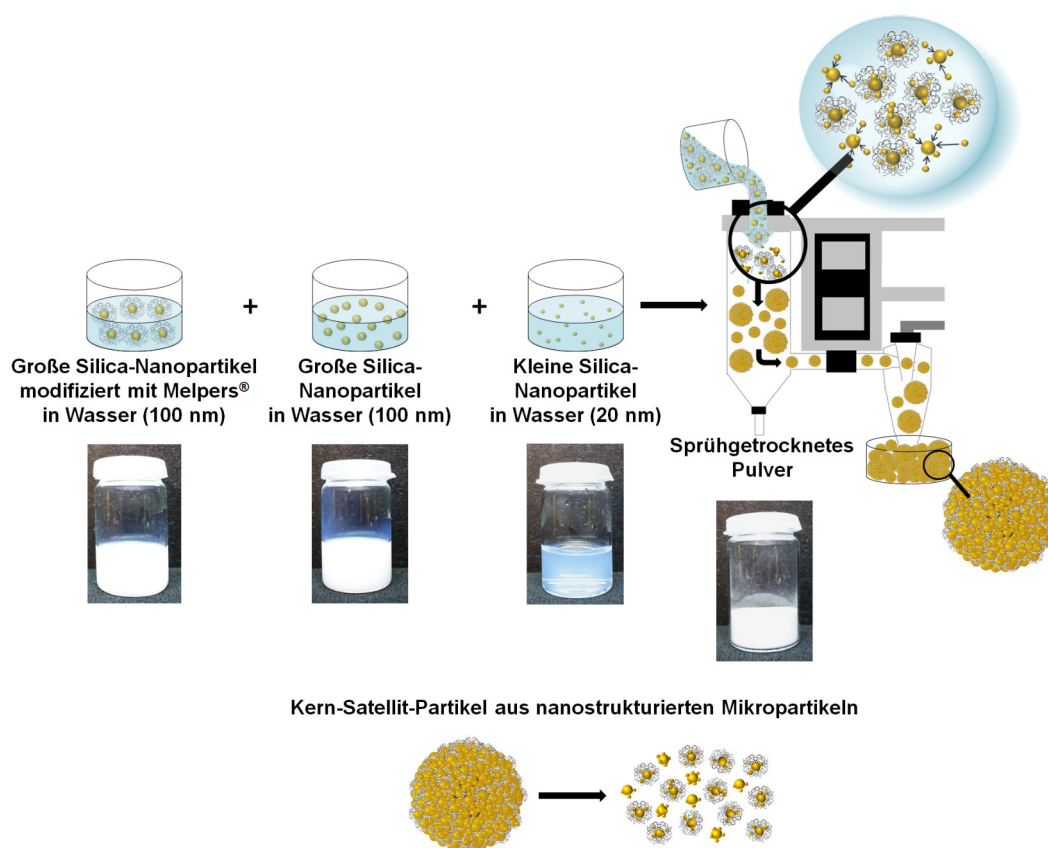


Abbildung 4.39. Schematische Darstellung des Herstellungsprozesses von Kern-Satellit-Partikeln aus nanostrukturierten Mikropartikeln bestehend aus 100 nm und 20 nm unmodifizierte Silica-NP und aus 100 nm Silica-NP modifiziert mit Melpers®. Abhängig vom Gewichtsverhältnis und der Modifizierung der großen Nanopartikel können die nanostrukturierten Mikropartikel in Kern-Satellit-Partikel dispergiert werden. Die Abbildung wurde bereits veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Wiley-VCH wiederverwendet. Originalartikel: C. Stauch *et al.*, *Part. Part. Syst. Charact.*, **2018**, 40, 1800096.

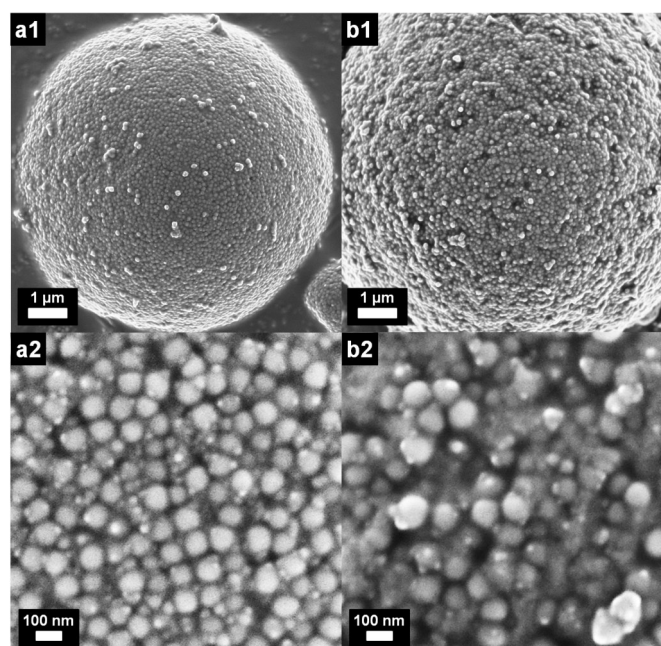


Abbildung 4.40. REM-Aufnahmen der sprühtrockneten Mikropartikel bestehend aus 100 nm Silica-NP modifiziert mit Melpers® und 100 nm sowie 20 nm unmodifizierte Silica-NP im Gewichtsverhältnis 70:20:10 (100 nm Mel : 100 nm blank : 20 nm blank) bei zwei Vergrößerungen (a1,2). Die gleiche Partikelzusammensetzung wurden mit 15 nm unmodifizierten Eisenoxid-NP anstatt der 20 nm unmodifizierten Silica-NP sprühtrocknet (b1,2). Die Abbildung wurde bereits veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Wiley-VCH wiederverwendet. Originalartikel: C. Stauch *et al.*, *Part. Part. Syst. Charact.*, **2018**, 40, 1800096.

Darüber hinaus ist auch die Verteilung der verschiedenen großen Nanopartikel im Mikropartikel eine andere (Abbildung 4.41). Während sich die kleinen Nanopartikel in Abbildung 4.38 fast ausschließlich an der Partikeloberfläche und somit im Randbereich des Mikropartikels angeordnet haben, konnte diesmal eine homogene Verteilung der kleinen Nanopartikel über den ganzen Mikropartikel erreicht werden. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, dass die Spacerpartikel aufgrund ihrer Modifizierung mit Melpers® in der Lage sind, kleine Nanopartikel adsorptiv zu binden und so über den ganzen Mikropartikel zu verteilen (Abbildung 4.41 a2,b2). Bei der adsorptiven Bindung handelt es sich um eine physikalische Adsorption, bei der die PEG-Seitenketten über H-Brücken mit den Silanolgruppen auf der Partikeloberfläche wechselwirken.^[111] Die kleinen Nanopartikel werden aufgrund ihrer Größe und somit stärkeren Wechselwirkung mit den PEG-Seitenketten des PCEs bevorzugt adsorbiert im Vergleich zu den großen unmodifizierten Nanopartikeln.

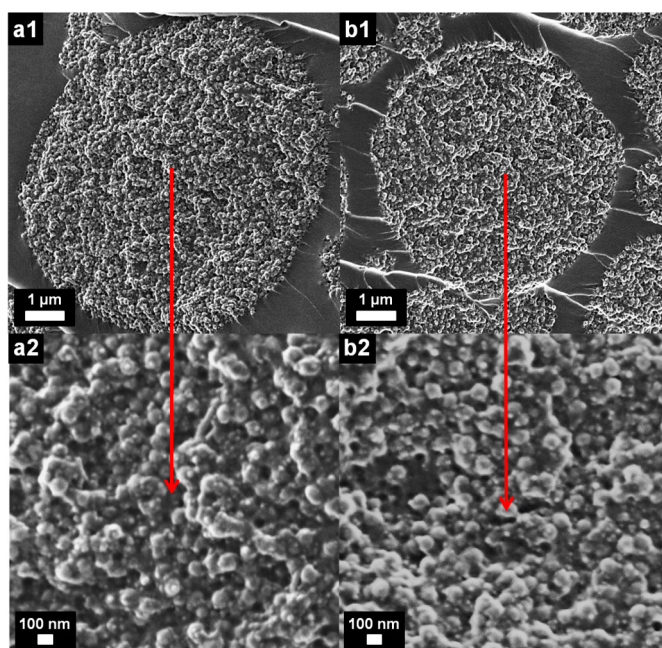


Abbildung 4.41. REM-Aufnahmen von Querschnitten der nanostrukturierten Mikropartikel. Bilder a1,2 zeigen 100 nm Silica-NP modifiziert mit Melpers® und 100 nm sowie 20 nm unmodifizierte Silica-NP im Gewichtsverhältnis 70:20:10 (100 nm Mel : 100 nm blank : 20 nm blank) bei zwei Vergrößerungen (a1,2). Die gleiche Partikelzusammensetzung wurde mit 15 nm unmodifizierten Eisenoxid-NP anstatt der 20 nm unmodifizierten Silica-NP sprühtrocknet (b1,2). Die Abbildung wurde bereits veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Wiley-VCH wiederverwendet. Originalartikel: C. Stauch *et al.*, *Part. Part. Syst. Charact.*, **2018**, 40, 1800096.

Die homogene Verteilung der Ausgangspartikel ist auch entscheidend dafür, dass sich die nanostrukturierten Mikropartikel unter mechanischer Belastung, wie Ultraschall, in Kern-Satellit-Partikel dispergieren lassen. In Abbildung 4.42 sind REM- (obere Zeile) und TEM-Aufnahmen (untere Zeile) der dispergierten Kern-Satellit-Partikel aus reinen Silica-NP (a1,2) und Silica-NP mit Eisenoxid-NP (b1,2) abgebildet. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich jeweils mehrere Satellitpartikel auf einem Kernpartikel anlagern. Neben den isolierten Kern-Satellit-Partikeln lassen sich aber auch Agglomerate aus Kern-Satellit-Partikeln auf den Aufnahmen finden, was auf den Trocknungsprozess bei der Präparation aus der wässrigen Partikeldispersion zurückzuführen ist. Kernpartikel ohne Satelliten können in den Aufnahmen nicht gesehen werden, was darauf schließen lässt, dass sowohl die mit Melpers® modifizierten als auch die unmodifizierten großen Nanopartikel als Kern fungieren. Da es sich hier um REM- und TEM-Aufnahmen handelt, ist es jedoch nicht möglich, eine Aussage über die komplette Probe (Partikelpulver) zu treffen, da mit mikroskopischen Verfahren nur ein kleiner Ausschnitt einer Probe untersucht werden kann.

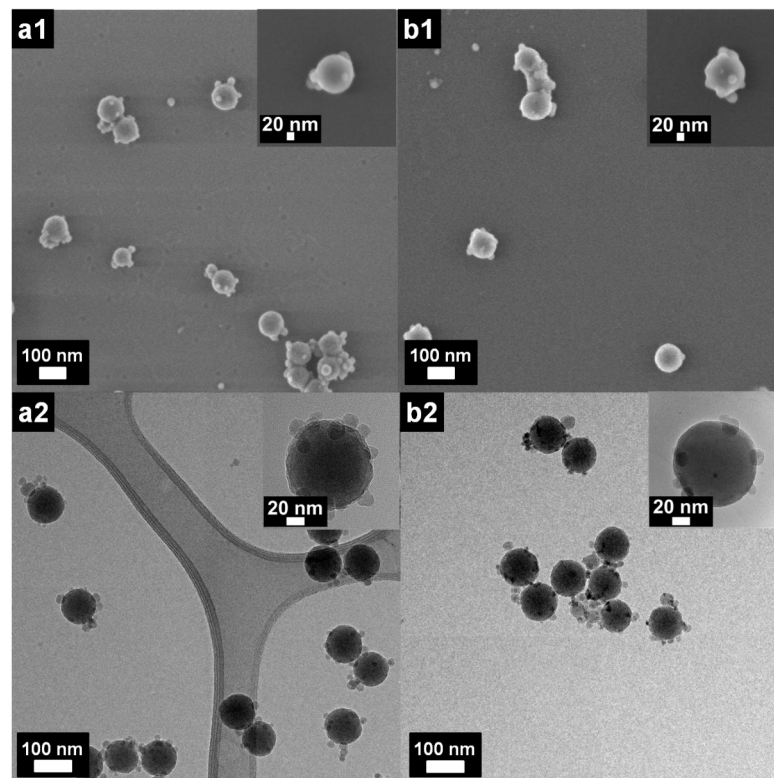


Abbildung 4.42. REM-Aufnahmen von isolierten Kern-Satellit-Partikeln in Wasser nach der Ultraschallbehandlung der nanostrukturierten Mikropartikel. Kern-Satellit-Partikel aus Silica-NP (a1) und aus großen Silica-NP (100 nm) als Kern mit kleinen Eisenoxid-NP (15 nm) als Satelliten (b1). TEM-Aufnahmen der isolierten Kern-Satellit-Partikel (a2,b2). Die Abbildung wurde bereits veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Wiley-VCH wiederverwendet. Originalartikel: C. Stauch *et al.*, *Part. Part. Syst. Charact.*, **2018**, 40, 1800096.

Um die Elementverteilung der Kern-Satellit-Partikel aus Silica-NP und Eisenoxid-NP ortsaufgelöst zu untersuchen, wurde Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) im Rastertransmissionselektronenmikroskop (RTEM) durchgeführt (Abbildung 4.43). Sowohl im EDX-Spektrum für die Kern-Satellit-Partikel als auch in den EDX-Spektren der einzelnen Elementkomponenten sind deutlich die Peaks für Eisen, Silicium und Sauerstoff zu erkennen.

Zusätzlich wurden DLS-Messungen gemacht (Abbildung 4.44), die ebenfalls die erfolgreiche Dispergierung der Mikropartikel in Kern-Satellit-Partikel bestätigen. Der Hydrodynamische Durchmesser der Kern-Satellit-Partikel ist um wenige nm größer als der der großen Silica-NP, was auf die zusätzlichen Satellitpartikel zurückzuführen sein könnte.

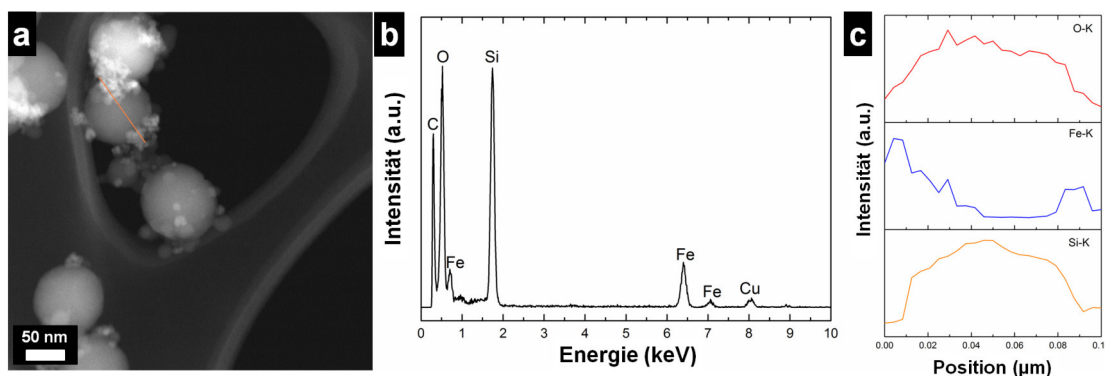


Abbildung 4.43. RTTEM-Aufnahme der Kern-Satellit-Partikel bestehend aus 15 nm unmodifizierten Eisenoxid-NP, 100 nm unmodifizierten Silica-NP und 100 nm Silica-NP modifiziert mit Melpers® (a). EDX-Spektrum der Kern-Satellit-Partikel (b) und EDX-Spektren der einzelnen Elementkomponenten (c). Die Abbildung wurde bereits veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Wiley-VCH wiederverwendet. Originalartikel: C. Stauch *et al.*, *Part. Part. Syst. Charact.*, **2018**, 40, 1800096.

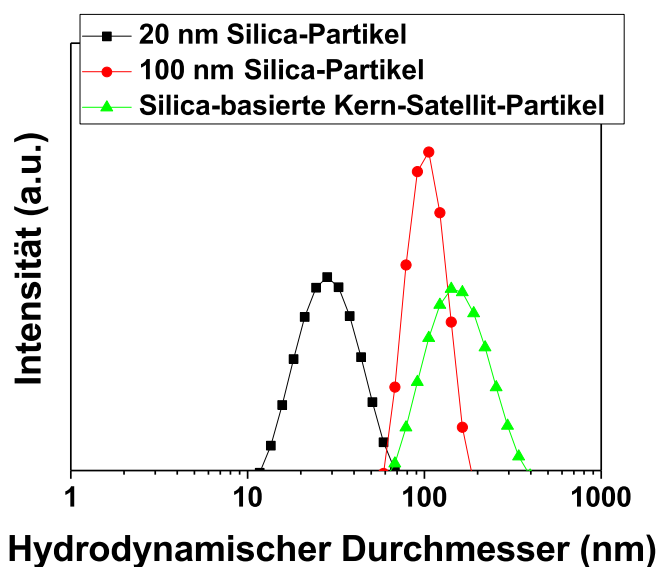


Abbildung 4.44. DLS-Messungen der 20 nm und 100 nm großen kolloidalen Silica-NP, die als Ausgangspartikel für die Kern-Satellit-Partikel verwendet wurden, und der Kern-Satellit-Partikel (70:20:10, 100 nm Mel : 100 nm blank : 20 nm blank), die nach der Ultraschallbehandlung der nanostrukturierten Mikropartikel mit integrierter Kern-Satellit-Struktur erhalten wurden. Die Abbildung wurde bereits veröffentlicht und wird hier in abgeänderter Form mit Erlaubnis von Wiley-VCH wiederverwendet. Originalartikel: C. Stauch *et al.*, *Part. Part. Syst. Charact.*, **2018**, 40, 1800096.

Der Ansatz zur Herstellung der Kern-Satellit-Partikel, der in dieser Arbeit gezeigt wird, ist entscheidend vom Gewichtsverhältnis der verschiedenen Nanopartikel zueinander abhängig. Um das geeignete Verhältnis von kleinen zu großen Partikeln bzw. von den Kernpartikeln zu den Spacerpartikeln, die auch als Kern fungieren können, zu evaluieren, wurden verschiedene Zusammensetzungen untersucht. Die entstandenen nanostrukturierten Mikropartikel sind in den REM-Aufnahmen in Abbildung 4.45 (Zeilen 1 und 2) zu sehen. Auf der Partikeloberfläche sind bei allen Zusammensetzungen (Gewichtsverhältnis von Spacerpartikeln zu Kernpartikeln zu Satellitpartikeln, 70:20:10 (a), 60:30:10 (b), 60:20:20 (c), 70:10:20 (d)) Kern-Satellit-Strukturen zu erkennen, was ein erster Hinweis für eine gelungene Synthese ist. Um festzustellen, ob sich die Mikropartikel in Kern-Satellit-Partikel dispergieren lassen, wurden die Partikel in einer wässrigen Dispersion mit Ultraschall behandelt. Die TEM-Aufnahmen in Abbildung 4.45 (Zeilen 3 und 4) zeigen, dass bei allen Zusammensetzungen Kern-Satellit-Partikel entstanden sind. Werden jedoch die einzelnen Kern-Satellit-Partikel verglichen, so fällt auf, dass die Anzahl an Satelliten auf den Kernpartikeln sehr unterschiedlich ist. Um eine umfassendere Aussage über die entstandenen Kern-Satellit-Partikel treffen zu können, wurden zusätzliche TEM-Aufnahmen zu den hier gezeigten für die Beurteilung herangezogen. Bei den Kern-Satellit-Partikeln mit einem höheren Anteil an Satellitpartikeln (Abbildung 4.45 c,d) sind viele lose Satellitpartikel, die nicht an einen Kernpartikel gebunden sind, vorhanden. Zusätzlich befinden sich auch mehr Satelliten an einem Kernpartikel, welche zum Teil längere Ketten ausbilden (Abbildung 4.45 d4). Ob diese Partikel-Ketten aneinander gebunden sind, oder es sich hierbei um einen Trocknungseffekt handelt, lässt sich anhand der TEM-Aufnahmen nicht sagen. Bei zunehmendem Anteil an Kernpartikeln und abnehmendem Anteil an Spacerpartikeln sind ebenfalls eine Vielzahl der Satellitpartikel nicht gebunden und liegen lose vor (Abbildung 4.45 b3). Eine mögliche Erklärung hierfür ist, dass die PEG-Seitenketten des PCEs im Vergleich zu den reinen Kernpartikeln in der Lage sind, mehr Satellitpartikel zu binden. Die kleinen Satellitpartikel können über H-Brücken adsorptiv an die PEG-Seitenketten des Carboxylatethers binden. Eine Wechselwirkung zwischen der Silica-Oberfläche und dem im Alkalischen negativ polarisierten Backbone kann aufgrund der elektrostatischen Abstoßung ausgeschlossen werden.^[111] Im Fall der Kernpartikel sind die Satellitpartikel direkt an die Partikeloberfläche gebunden und formen stabile Aggregate.

Werden 70 Gew.-% Spacerpartikel mit 20 Gew.-% Kernpartikeln und 10 Gew.-% Satellitpartikeln gemischt, wird die geeignete Zusammensetzung für die Herstellung von Kern-Satellit-Partikeln erhalten (Abbildung 4.45 a). Dabei ist das Gewichtsverhältnis zwischen den großen und kleinen Nanopartikeln der entscheidende Parameter.

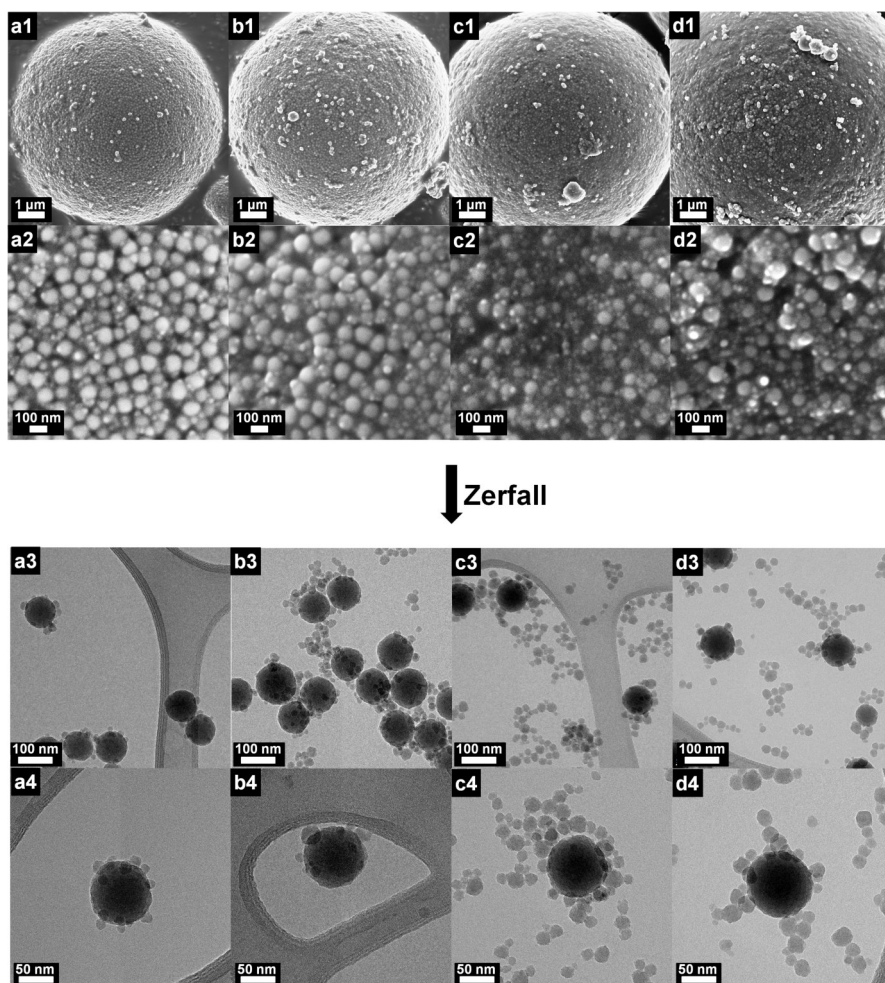


Abbildung 4.45. REM-Aufnahmen der sprühgetrockneten Mikropartikel bestehend aus 100 nm Melpers[®] modifizierten Silica-NP und unmodifizierten 100 nm sowie 20 nm Silica-NP in verschiedenen Gewichtsverhältnissen 70:20:10 (a1,2), 60:30:10 (b1,2), 60:20:20 (c1,2) und 70:10:20 (d1,2) (100 nm Mel : 100 nm blank : 20 nm blank) bei zwei verschiedenen Vergrößerungen (zunehmende Vergrößerung in der Spalte von oben nach unten). Die nach dem Zerfall der nanostrukturierten Mikropartikel in Wasser erhaltenen kolloidalen Kern-Satellit-Partikel sind in den TEM-Aufnahmen in Reihe 3 (geringe Vergrößerung) und Reihe 4 (große Vergrößerung) zu sehen. Die Abbildung wurde bereits veröffentlicht und wird hier in abgeänderter Form mit Erlaubnis von Wiley-VCH wiederverwendet. Originalartikel: C. Stauch *et al.*, *Part. Part. Syst. Charact.*, **2018**, 40, 1800096.

Werden ausschließlich Spacerpartikel und Satellitpartikel im Gewichtsverhältnis von 90:10 verwendet, so entstehen ebenfalls Kern-Satellit-Partikel (Abbildung 4.46 c,d). Im Vergleich zu den Partikeln mit Kernpartikeln fällt auf, dass die Satellitpartikel wieder zur

Kettenbildung neigen und untereinander Aggregate bilden. Auch hier ist der geeignete Anteil an kleinen Nanopartikeln 10 Gew.-% und somit der entscheidende Parameter, um Kern-Satellit-Partikel zu erzeugen. Dieses Ergebnis korreliert mit den Ergebnissen von Zellmer *et al.*, die mithilfe von unterschiedlich großen Nanopartikeln eine Blumenstruktur auf der Mikropartikeloberfläche erzeugen, wobei die Dispergierung der Partikel in Unter-/Sekundärstrukturen nicht untersucht wurde.^[253]

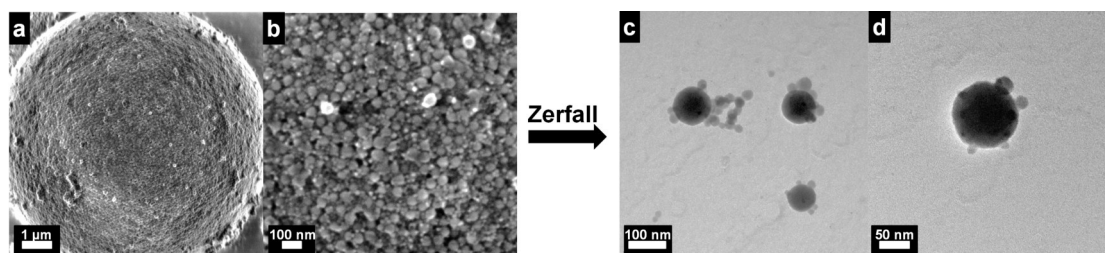


Abbildung 4.46. REM-Aufnahmen von sprühgetrockneten nanostrukturierten Mikropartikeln bestehend aus 100 nm Silica-NP modifiziert mit Melpers[®] und 20 nm unmodifizierte Silica-NP bei zwei verschiedenen Vergrößerungen (a,b), welche nach der Ultraschallbehandlung in Kern-Satellit-Partikel zerfallen (c,d). Die Abbildung wurde bereits veröffentlicht und wird hier in abgeänderter Form mit Erlaubnis von Wiley-VCH wiederverwendet. Originalartikel: C. Stauch *et al.*, *Part. Part. Syst. Charact.*, **2018**, 40, 1800096.

Neben der Zusammensetzung der einzelnen Nanopartikel ist der Sprühtrocknungsprozess maßgeblich für das Entstehen von Kern-Satellit-Strukturen verantwortlich. Bei der Anordnung der Nanopartikel im Flüssigkeitstropfen überlagern sich verschiedene physikalische Kräfte, die die Morphologie des entstehenden Mikropartikels beeinflussen und somit auch den Zerfall in Kern-Satellit-Partikel. Dieser Einfluss wird besonders deutlich, wenn das in Abbildung 4.47 durchgeführte Experiment betrachtet wird. Hier wurden wieder 70 Gew.-% Spacerpartikel mit 20 Gew.-% Kernpartikeln und 10 Gew.-% Satellitpartikeln gemischt. Anstatt die Partikel direkt sprühzutrocknen, wurde die wässrige Dispersion für 5 Tage bei Raumtemperatur gerührt, um so eine Selbstassemblierung der Partikel zu erreichen. Obwohl sich Kern-Satellit-Strukturen ausbilden konnten, sind noch viele lose Satellitpartikel auf den REM-Aufnahmen zu sehen (Abbildung 4.47 a-c). Selbst nach der Sprühtrocknung dieser Partikel und anschließendem Dispergieren der entstandenen Mikropartikel können lose Satellitpartikel beobachtet werden (Abbildung 4.47 f-h). Um die überlagernden physikalischen Kräfte, die während des Sprühtrocknungsprozesses auftreten, im Detail zu verstehen, müsste der kompletten Prozess simuliert werden, was im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich war.

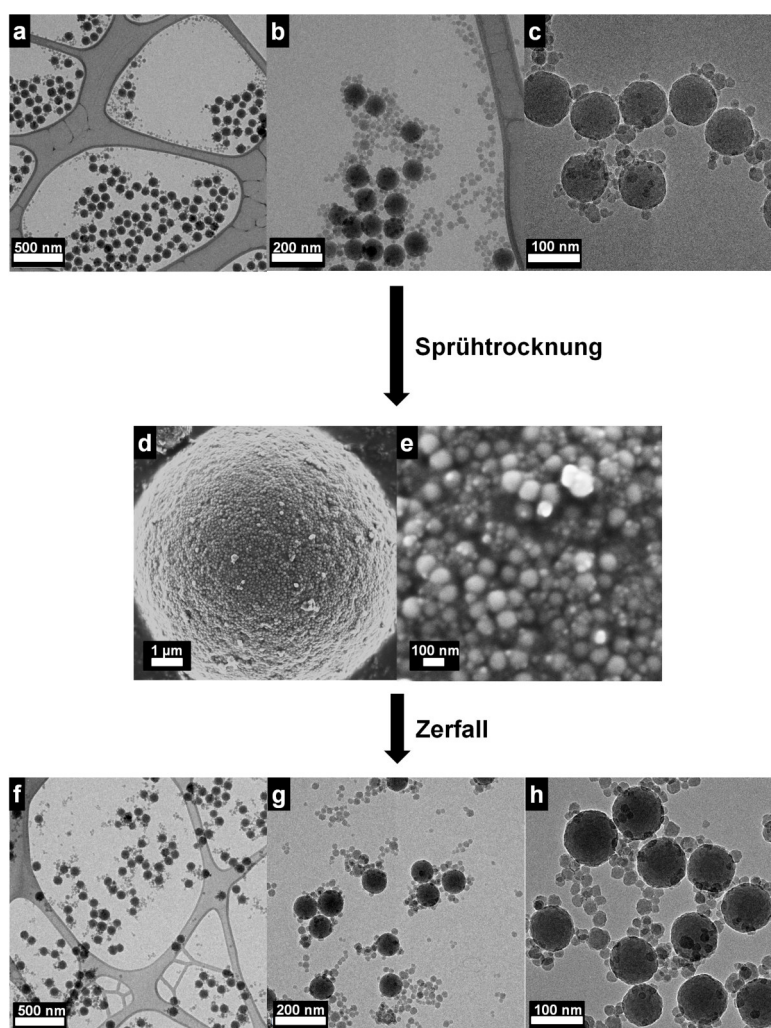


Abbildung 4.47. REM- und TEM-Aufnahmen der nasschemisch mittels Selbstassemblierung hergestellten und anschließend sprühtrockneten Silica-NP. Die Bilder a-c zeigen die Selbstassemblierung der Silica-NP nach 5 Tagen Rühren in Wasser bei verschiedenen Vergrößerungen. Nach dem Sprühtrocknen (REM-Aufnahmen bei zwei verschiedenen Vergrößerungen d,e) können die Mikropartikel in Kern-Satellit-Partikel zerfallen. Es liegen jedoch viele vereinzelte kleine 20 nm Partikel vor (TEM-Aufnahmen bei drei verschiedenen Vergrößerungen f-h). Die Abbildung wurde bereits veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Wiley-VCH wiederverwendet. Originalartikel: C. Stauch *et al.*, *Part. Part. Syst. Charact.*, **2018**, 40, 1800096.

Das Verfahren zur Herstellung von Kern-Satellit-Partikeln in dieser Arbeit ist ein erster Hinweis dafür, dass es möglich ist, mittels Sprühtrocknung Mikropartikel zu erzeugen, die sich in komplexe Strukturen dispergieren lassen. Es ist allerdings derzeit nicht möglich,

die Anzahl an Satellitpartikeln auf den Kernen zu steuern, was die TEM-Aufnahmen in Abbildung 4.45 bestätigen. Prinzipiell können genau definierte Strukturen mit einer mehr oder wenig genauen Anzahl an Satellitpartikeln hergestellt werden. Sacanna *et al.* beschreiben eine Methode zur Herstellung von anisotropen Kolloiden mit komplexen Strukturen, die sich mittels Selbstassemblierung bilden.^[245] Das Verfahren umfasst drei wesentliche Schritte, bei denen zunächst die zweiphasigen Kolloide synthetisiert und anschließend in einer Reihe von aufeinanderfolgenden Phasenumwandlungen umgeformt werden. Ein Nachteil dieser Synthese ist jedoch, dass sie mit einem hohen Aufwand verbunden ist, weshalb sie sich auch nicht oder nur schwer in einem größeren Maßstab realisieren lässt. Allgemein ist es schwierig, mit einer statistischen Selbstassemblierung, die nicht auf Templates basiert, gezielt die Anzahl an Satellitpartikeln einzustellen, was auch Maas *et al.* diskutieren.^[207] In dem hier vorgestellten System könnte durch Veränderung der Prozessparameter bei der Sprühtrocknung oder der Partikelkonzentration in der Dispersion die Anzahl der Satellitpartikel auf den Kernpartikeln weiter optimiert werden.

Um den bisher gewonnenen Eindruck, dass die Satellitpartikel an die Kernpartikel gebunden sind, zu bestätigen und sicherzustellen, dass es sich nicht lediglich um Trocknungseffekte handelt, wurden *in-situ*-Flüssigkeitszellen-TEM-Aufnahmen gemacht (Abbildungen 4.48). Die Bilderserie in Abbildung 4.48 zeigt die Bewegung/Rotation eines Kern-Satellit-Partikels, bestehend aus einem großen Kernpartikel und zwei kleinen Satellitpartikeln. Die Satellitpartikel befinden sich in nächster Nähe des großen Partikels und folgen seinen Bewegungen. Die Bewegung des Kern-Satellit-Partikels kann daran erkannt werden, dass sich die relative Lage zu dem zweiten großen Nanopartikel, welcher am rechten unteren Rand das Bild verlässt, verändert.

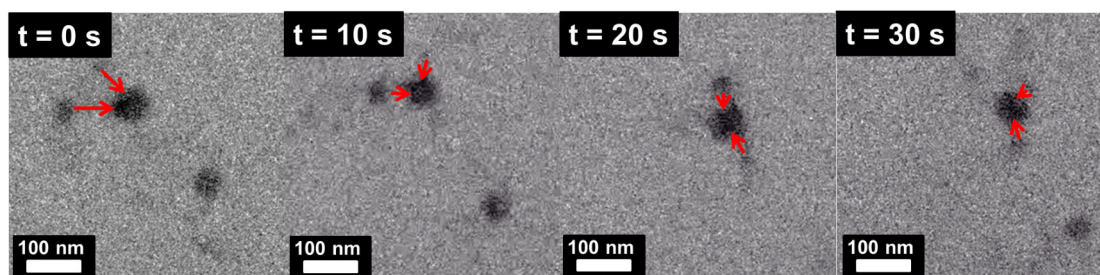


Abbildung 4.48. *In-situ*-Flüssigkeitszellen-TEM-Aufnahmen von einzelnen Kern-Satellit-Partikeln in Wasser nach der Ultraschallbehandlung der nanostrukturierten Mikropartikel. Die Bilderreihe zeigt die Bewegung/Drehung (rote Pfeile) der Kern-Satellit-Partikel in der Dispersion zu verschiedenen Zeitpunkten. Die Abbildung wurde bereits veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Wiley-VCH wiederverwendet. Originalartikel: C. Stauch *et al.*, *Part. Part. Syst. Charact.*, 2018, 40, 1800096.

Obwohl die Satelliten den Bewegungen des Kernpartikels folgen, ist ihr Abstand zueinander und zum Kernpartikel schwankend, während sich das Partikelsystem bewegt und rotiert. Daraus lässt sich schließen, dass die Satellitpartikel nicht wie angenommen fest an den Kern gebunden sind, sondern vielmehr über die Polymerketten des Melpers[®] adsorptiv am Kern hängen. Diese Polymerketten, die die Satellitpartikel adsorptiv an den Kern binden, sind im wässrigen Medium beweglich, und daher ist es am wahrscheinlichsten, dass es sich bei den betrachteten Partikeln in Abbildung 4.48 um Abstandhalter-Partikel, die hier als Kern agieren, handelt. Obwohl es sich bei der Bindung um eine physikalische Adsorption handelt, ist die Wechselwirkung der PEG-Seitenketten mit den Satellitpartikeln ausreichend stark, eine mechanische Behandlung mittels Ultraschall zu überstehen. Diese Annahme wird auch dadurch bestätigt, dass die Kern-Satellit-Struktur in eine polymere Matrix übertragen werden kann, worauf in Kapitel 4.5 näher eingegangen wird.

4.4.2. Zusammenfassung

Der Mechanismus zur Herstellung von Kern-Satellit-Partikeln hängt von verschiedenen Faktoren ab. Neben der Zusammensetzung der Nanopartikel waren vor allem die Bedingungen während der Sprühtrocknung entscheidend. Das Zusammenlagern von Partikeln mittels Selbstassemblierung in einer Dispersion findet häufig über elektrostatische Wechselwirkungen statt, bei denen die Ausgangspartikel verschiedene Ladungen besitzen. Die Silica-Partikel, die in dieser Arbeit verwendet wurden, haben die gleiche Ladung, was zu einer elektrostatischen Abstoßung führt. Während des Sprühtrocknungsprozesses wurden die Partikel aufgrund der Verdampfung der Flüssigkeit und der damit verbundenen Verringerung des Tropfens dazu gezwungen, sich einander anzunähern. Letztendlich kamen sich die Nanopartikel so nahe, dass die elektrostatische Abstoßung überwunden wurde. Zunächst wurden nanostrukturierte Mikropartikel mit integrierter Kern-Satellit-Struktur *in situ* über die Kombination von drei verschiedenen Ausgangspartikeln, die sich während des Sprühtrocknungsprozesses zusammenlagern, erzeugt. Entscheidend für die Ausbildung der Kern-Satellit-Struktur waren vor allem die richtige Wahl der Ausgangspartikel, was die Größe und Modifizierung betrifft sowie die Gewichtsverhältnisse der einzelnen Partikel zueinander. Die entstandenen Mikropartikelpulver ließen sich anschließend in einer geeigneten Matrix wieder in Kern-Satellit-Partikel dispergieren.

II. Anwendungspotential nanostrukturierter Mikropartikel

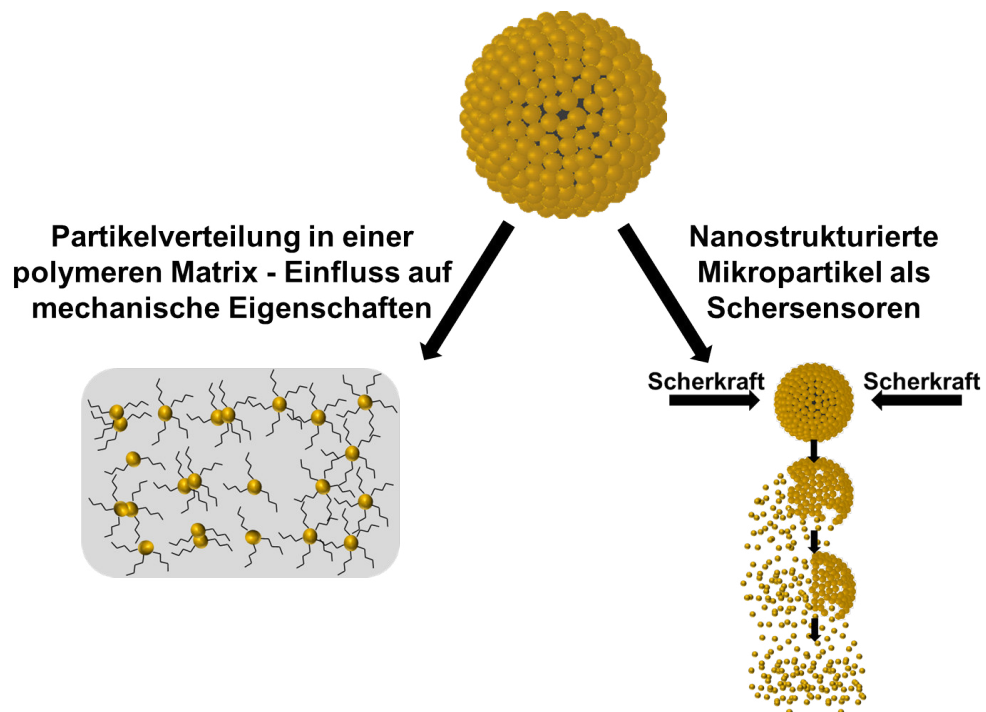


Abbildung 4.49. Übersicht der betrachteten Anwendungen nanostrukturierter Mikropartikel.

Nachdem in den vorangegangenen Kapiteln schon auf mögliche Anwendungen für die Silica-basierten nanostrukturierten Mikropartikel eingegangen wurde, sollten in diesem Abschnitt konkrete Anwendungen untersucht und falls möglich mit schon etablierten Systemen verglichen werden. Es wurde zum einen die Anwendung als verstärkender Füllstoff in einer Kautschukmatrix (IR) und einer Silikonmatrix (PDMS), zum anderen eine mögliche Anwendung als Schersensor untersucht (Abbildung 4.49).

4.5. Mikropartikel als Füllstoff zur mechanischen Verstärkung von Elastomermatrices

Der Einsatz von Füllstoffen in Kautschukmatrices beeinflusst den viskoelastischen Charakter durch Zunahme der Viskosität, Einschränkung der Beweglichkeit der Ketten und Verbesserung der mechanischen Eigenschaften des vernetzten Kautschuks, wie Zugfestigkeit, Weiterreißwiderstand und Abrieb. Das Ausmaß dieser Veränderungen ist stark von (i) der Partikelgröße, (ii) der Form und Struktur des Füllstoffs (Primärpartikel, Agglomerate oder Aggregate), (iii) der Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkung, (iv) der Füllstoff-Matrix-Wechselwirkung, (v) der Füllstoffkonzentration und (vi) der Verteilung des Füllstoffs in der Matrix abhängig.¹ Viele der Anforderungen an ein späteres Komposit könnten bei den nanostrukturierten Mikropartikeln über den Modifizierungsgrad der Silica-NP gezielt eingestellt werden, was dieses System mit einstellbaren Struktureigenschaften als Füllstoff sehr interessant macht. Inwieweit die nanostrukturierten Mikropartikel tatsächlich einen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften der Elastomere haben, wurde im Folgenden untersucht.

4.5.1. Isopren-Kautschuk als Elastomermatrix²

Wie auch schon in den Kapiteln 4.1 und 4.2 beschrieben, wurden kolloidale Silica-NP in einer wässrig/ethanolischen Dispersion zu unterschiedlichen Graden mit einem Silan (OCTEO und Si69TM) modifiziert und anschließend sprühgetrocknet. Das sprühgetrocknete nanostrukturierte Mikropartikelpulver wurde mit einem Labormischer in die IR-Matrix eingearbeitet (Abbildung 4.50). Zunächst wurde untersucht, inwieweit die Oberflächenmodifizierung der Silica-NP, welche maßgeblich für die späteren Eigenschaften im Komposit verantwortlich ist, vom Silantyp (monofunktionelles Silan gegenüber multifunktionellem Silan) und der Menge an Silan, das zur Modifizierung verwendet wurde, abhängt.

¹Vergleiche^[283] Seite 209 ff.

²Der Großteil dieses Abschnitts wurde bereits veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Wiley-VCH übersetzt und wiederverwendet. Originalartikel: C. Stauch *et al.*, *Polym. Compos.*, **2018**, 48, 410.

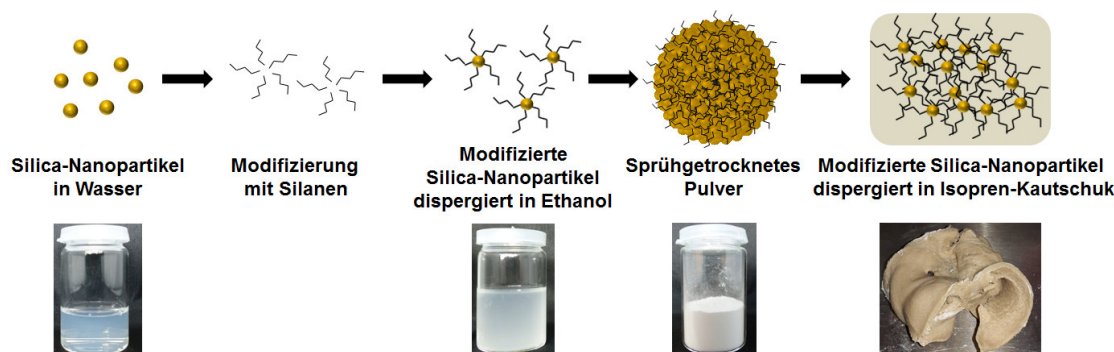


Abbildung 4.50. Schematische Darstellung der Herstellung von IR-Komposite. Im ersten Schritt werden die Silica-NP mit einem Silan modifiziert und anschließend sprühgetrocknet. Im zweiten Schritt wird das Mikropartikelpulver in den IR eingearbeitet. Die Abbildung wurde bereits veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Wiley-VCH wiederverwendet. Originalartikel: C. Stauch *et al.*, *Polym. Compos.*, **2018**, 48, 410.

Eigenschaften der mit Si69TM modifizierten Mikropartikelpulver

Neben dem bisher verwendeten monofunktionalen Silan OCTEO, das durch die Reaktion mit den Silanolgruppen auf der Partikeloberfläche eine Hydrophobierung der Partikel bewirkt, wurde hier Si69TM als weiteres Silan verwendet. Si69TM ist im Gegensatz zu OCTEO ein multifunktionelles Organoschwefelsilan mit der Summenformel C₁₈H₄₂O₆S₄Si₂, welches sowohl über die Ethoxygruppen mit der Partikeloberfläche als auch über die Schwefelatome mit der Kautschukmatrix reagieren/vernetzen kann. Der Grad der Modifizierung auf den Primärpartikeln wurde, wie auch schon für die mit OCTEO modifizierten Nanopartikel, durch Variieren der Silanmenge gezielt eingestellt. In Abbildung 4.51 a,b sind REM-Aufnahmen der verschiedenen Mikropartikelpulver, bestehend aus Nanopartikeln, die zu unterschiedlichen Graden mit Si69TM-modifiziert wurden, zu sehen. Wie auch schon bei den mit OCTEO modifizierten Partikeln wirken die aus vollmodifizierten Nanopartikeln aufgebauten Mikropartikel wesentlich loser gepackt als die unmodifizierten Nanopartikel. Werden die Mikropartikelpulver in Wasser oder Toluol gegeben und geschüttelt, so wird der Unterschied noch deutlicher (Abbildung 4.51 c,d). Während sich die Mikropartikel aus vollmodifizierten Nanopartikeln nicht mehr vollständig in Wasser dispergieren lassen (Pulver schwimmt auf der Wasseroberfläche), können die Mikropartikel aus teilmodifizierten (2/3, 1/2, 1/3, 1/5, 1/10) und unmodifizierten (0) Nanopartikeln in Wasser dispergiert werden. Aufgrund der starken Trübung der Dispersion kann davon ausgegangen werden, dass die Nanopartikel agglomeriert und zum Teil sogar aggregiert vorliegen und nicht als isolierte Primärpartikel. Im Gegensatz zu den mit OCTEO modifizierten Nanopartikeln (Abbildung 4.12) sind die mit Si69TM

modifizierten Nanopartikel wesentlich hydrophiler. Obwohl die Partikeloberfläche vollständig silanisiert ist, lassen sich die Nanopartikel nur bedingt in Toluol dispergieren. Mögliche Gründe hierfür könnten die Schwefelatome im Silan oder eine geringere Silanbedeckung sein, worauf im weiteren Verlauf noch näher eingegangen wird.

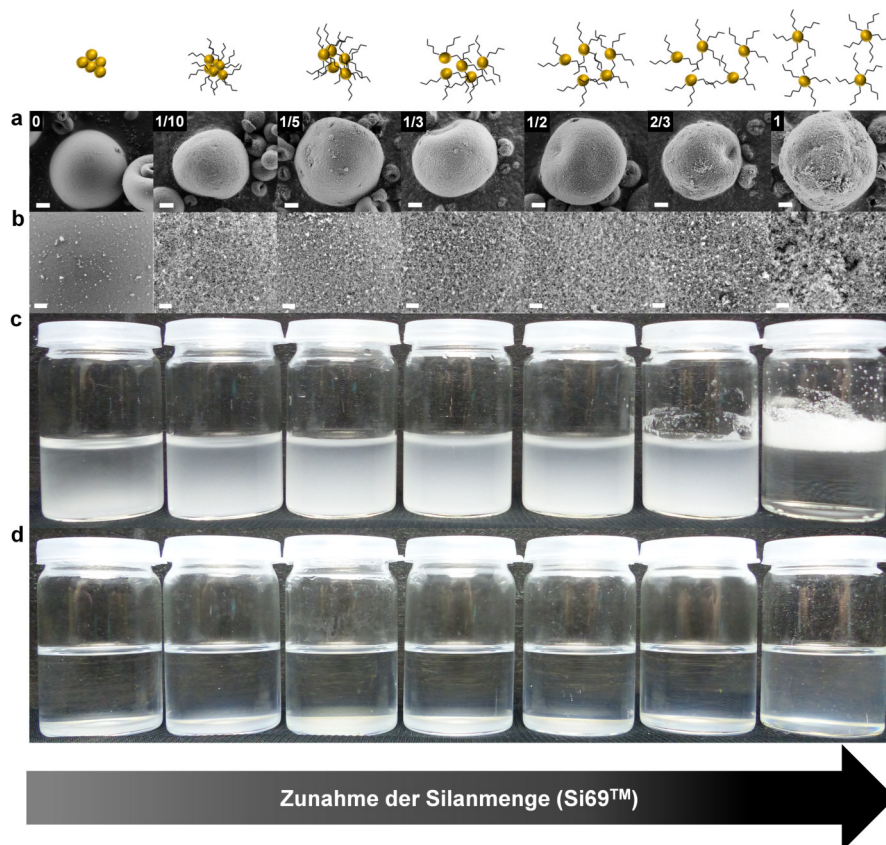


Abbildung 4.51. REM-Aufnahmen der sprühtrockneten Silica-NP, welche mit Si69TM in verschiedenen Graden modifiziert wurden: unmodifizierte (0) Silica-NP, teilmodifizierte Silica-NP (1/10-modifiziert, 1/5-modifiziert, 1/3-modifiziert, 1/2-modifiziert, 2/3-modifiziert) und vollmodifizierte (1) Silica-NP bei zwei verschiedenen Vergrößerungen (Maßstabsbalken obere Zeile: 1 µm (a); Maßstabsbalken untere Zeile: 200 nm (b)). Die beiden unteren Zeilen zeigen Fotos der trockenen Mikropartikelpulver in Wasser (c) und Toluol (d). Die Abbildung wurde bereits veröffentlicht und wird hier in abgeänderter Form mit Erlaubnis von Wiley-VCH wiederverwendet. Originalartikel: C. Stauch *et al.*, *Polym. Compos.*, **2018**, 48, 410.

Mithilfe der Dispergierbarkeitsuntersuchungen konnte ein erster qualitativer Eindruck gewonnen werden. Für detailliertere Informationen wurden FTIR-Messungen durchgeführt (Abbildung 4.52). Verglichen mit den unmodifizierten Silica-NP gibt es neue Ban-

den im Bereich von $3000 - 2800 \text{ cm}^{-1}$, welche den Methylengruppen des Silan zugeordnet werden können.^[361,362] Es kann hier, wie auch schon bei den mit OCTEO modifizierten Partikeln (Abbildung 4.10) eine „Rotverschiebung“ beobachtet werden. Die CH_2 -Bande verschiebt sich von 2982 cm^{-1} zu 2977 cm^{-1} und die bei 2937 cm^{-1} zu 2931 cm^{-1} .^[128,129] Diese „Rotverschiebung“ ist zum einen ein Indiz für mehr Methylengruppen auf der Partikeloberfläche und zum anderen für eine kompaktere Anordnung des Silans. Die Bande im Bereich von $3750 - 3740 \text{ cm}^{-1}$ kann der OH-Streckschwingung der isolierten Silanolgruppen zugeordnet werden.³

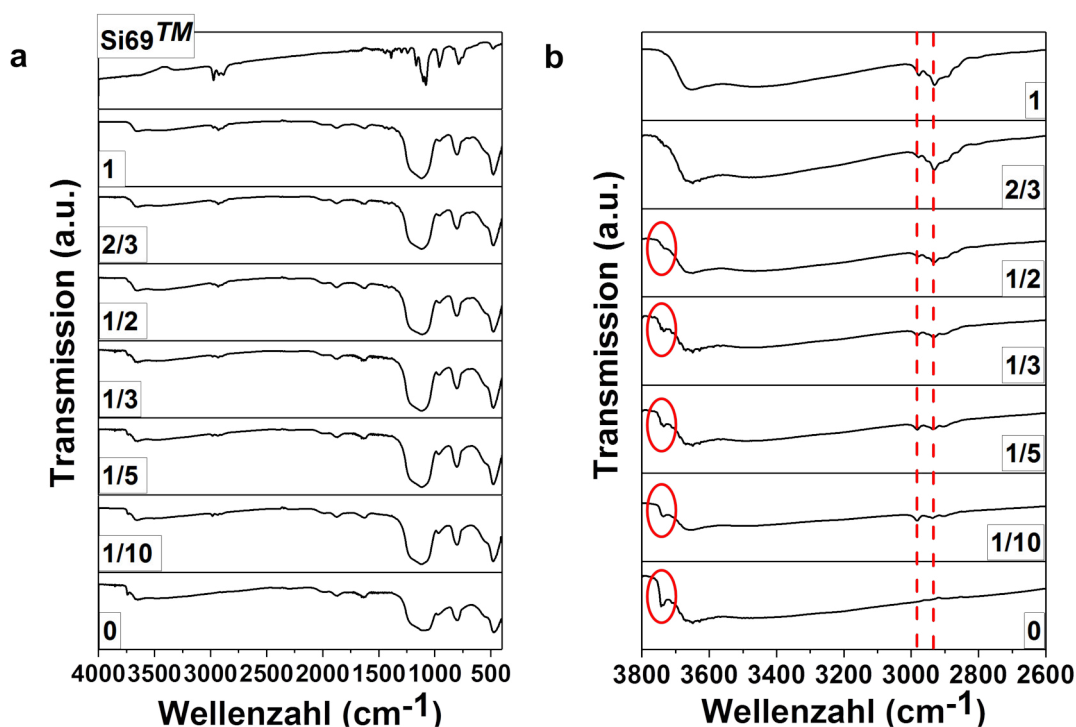


Abbildung 4.52. FTIR-Spektrum der zu verschiedenen Graden mit Si69^{TM} modifizierten und sprühgetrockneten Silica-NP (0, 1/10, 1/5, 1/3, 1/2, 2/3, 1) (a). Die erfolgreiche Modifizierung der Silica-NP kann deutlich anhand der Intensitätszunahme der CH_2 -Bande zwischen 3000 und 2800 cm^{-1} beobachtet werden. Zusätzlich tritt eine „Rotverschiebung“ (rote Linien) mit zunehmender Si69^{TM} -Modifizierung auf und die Schwingungsbände der isolierten Si-OH-Streckschwingung verschwindet (rote Kreise) (b). Die Abbildung wurde bereits veröffentlicht und wird hier in abgeänderter Form mit Erlaubnis von Wiley-VCH wiederverwendet. Originalartikel: C. Stauch *et al.*, *Polym. Compos.*, **2018**, 48, 410.

³Vergleiche^[43] Seite 639.

Mit zunehmender Silanisierung mit Si69TM nimmt die Intensität der Bande ab, bis sie für die vollmodifizierten Partikel komplett verschwindet. Dies kann als Hinweis für eine kovalente Anbindung des Silans an die Oberfläche der Silica-NP betrachtet werden.^[86] Die charakteristischen Banden für Silica sind in Tabelle 4.3 ausführlich beschrieben. Die für das Si69TM charakteristischen Banden für die C-S- und S-S-Streckschwingung befinden sich im Bereich von 900 - 500 cm⁻¹.^[361]

Die FTIR-Spektren liefern den qualitativen Nachweis für die Anwesenheit des Silans auf der Partikeloberfläche. Für einen quantitativen Nachweis hinsichtlich der Silanmenge wurden thermogravimetrische Analysen durchgeführt (Abbildung 4.53).

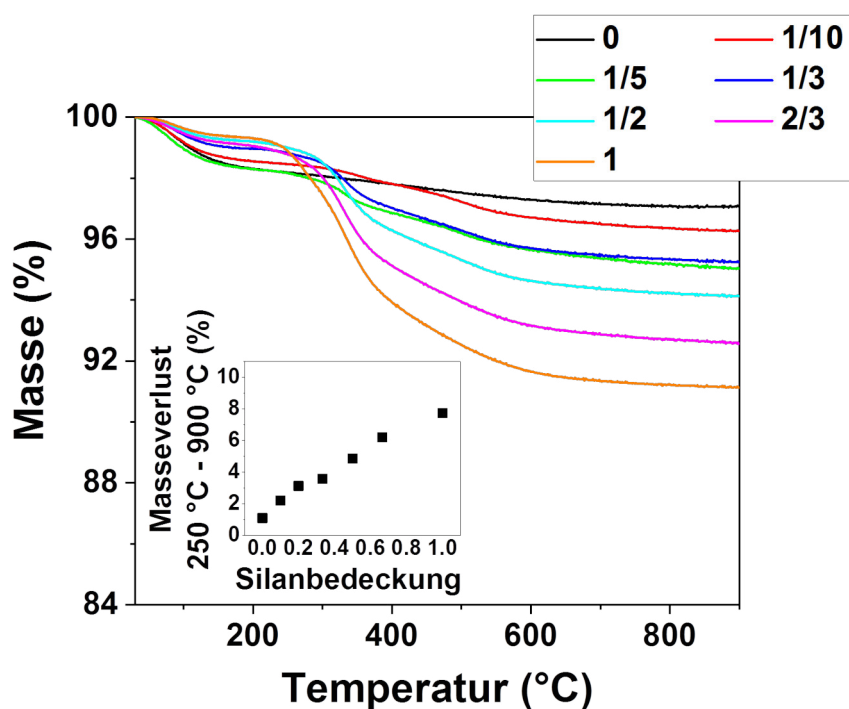


Abbildung 4.53. TG-Analyse der zu verschiedenen Graden mit Si69TM modifizierten und sprühtrockneten Silica-NP (0, 1/10, 1/5, 1/3, 1/2, 2/3, 1). Der Masseverlust zwischen 250 und 900 °C kann auf die Zersetzung der Organik (Si69TM) zurückgeführt werden und zeigt einen klaren Trend mit zunehmender Silanbedeckung (Diagramm links unten). Die Abbildung wurde bereits veröffentlicht und wird hier in abgeänderter Form mit Erlaubnis von Wiley-VCH wiederverwendet. Originalartikel: C. Stauch *et al.*, *Polym. Compos.*, **2018**, 48, 410.

Für alle Systeme mit einer Silanmodifizierung können zwei Hauptstufen des Masseverlustes beobachtet werden. Der Masseverlust bis zu einer Temperatur von 250 °C ist, wie auch bei den TG-Messungen des OCTEO-Systems (Abbildung 4.11), der Verdampfung von Wasser zuzuordnen, welches sich über Physisorption auf der Partikeloberfläche anlagerte. Der zweite Masseverlust im Temperaturbereich von 250 - 900 °C resultiert aus der Kondensation der Silanolgruppen zu Siloxangruppen und der Zersetzung des organischen Rests. Für die Mikropartikel aus unmodifizierten Silica-NP kann lediglich der Masseverlust von Wasser bei geringen Temperaturen und die Kondensation der Silanolgruppen bei hohen Temperaturen beobachtet werden. Für die modifizierten Partikel nimmt wie erwartet der Masseverlust des organischen Rests mit der Menge an Si69TM zu.

Basierend auf diesen Messungen ist eine Quantifizierung der Silanbedeckung der Silica-NP möglich. In Tabelle 4.10 ist der Masseverlust für die verschiedenen Temperaturbereiche noch einmal dargestellt. Im Temperaturbereich von 250 - 600 °C nimmt der Masseverlust mit dem Modifizierungsgrad zu, was für geringe Silanbedeckungen sehr gut mit der tatsächlich eingesetzten Menge (berechnete Werte) übereinstimmt. Für die mit mehr Silan modifizierten Silica-NP (1/3, 1/2, 2/3, 1) weichen die Werte allerdings ab, was mit dem strukturellen Aufbau des Silans zusammenhängen kann. Im Gegensatz zu OCTEO ist Si69TM wesentlich länger und besitzt zudem zwei reaktive Enden, die entweder mit der Silica-Oberfläche oder untereinander reagieren können. Daher ist das Silan in der Lage, mehr als zwei Silanolgruppen auf der Partikeloberfläche abzudecken, was dem berechneten Wert entsprechen würde. Zusätzlich können sterische Effekte eine große Rolle spielen, indem das Silan die Partikeloberfläche für ein weiteres Silanmolekül schwerer zugänglich macht. Folglich verbleibt unreaktiertes Silan, welches nicht an die Partikeloberfläche gebunden werden kann, nach dem Waschen im Überstand. Si69TM besitzt aufgrund der Schwefelatome im Molekül eine gelbliche Farbe. Beim Waschen der zu unterschiedlichen Graden mit Si69TM modifizierten Nanopartikel hatte der Überstand eine gelbliche Farbe, welche mit abnehmender Silanmenge schwächer wurde, was die Vermutung, dass es sich hierbei um unreaktiertes Silan handeln könnte, bestätigt. Aus den bei der TGA erhaltenen Daten lässt sich auch die Belegungsdichte der Nanopartikel in mg/m² berechnen (Tabelle 4.10 letzte Spalte). Die Werte stimmen gut mit den Silan-Abstufungen (2/3, 1/2, 1/3, 1/5, 1/10) überein, so kann für eine Vollmodifizierung eine Belegungsdichte von 0,51 mg/m² und für eine 1/2-Modifizierung eine Belegungsdichte von 0,26 mg/m² erhalten werden.

Tabelle 4.10. Masseverlust der zu verschiedenen Graden mit Si69TM-modifizierten und sprühgetrockneten Silica-NP im Vergleich mit den eingesetzten Mengen an Si69TM sowie die Belegungsichte der Partikel. Gewichtszusammensetzung aus den TGA-Messungen (grau hinterlegter Bereich). Die Tabelle wurde bereits veröffentlicht und wird hier in abgeänderter und übersetzter Form mit Erlaubnis von Wiley-VCH wiederverwendet. Originalartikel: C. Stauch *et al.*, *Polym. Compos.*, **2018**, 48, 410.

Si69 TM - Bedeckung	Wasser ¹ Gew.-%	Stark adsorbierte Substanzen ² Gew.-%	Rest Gew.-%	Eingesetzte Mengen org. Bestandteile Gew.-%	Belegungs- dichte ³ (mg/m ²)
0	1,8	1,1	97,1	0	0
1/10	1,5	2,2	96,3	1,2	0,06
1/5	1,8	3,1	95,0	2,2	0,12
1/3	1,2	3,6	95,2	3,5	0,16
1/2	1,0	4,9	94,1	5,0	0,26
2/3	1,2	6,2	92,6	6,5	0,37
1	1,1	7,8	91,1	8,9	0,51

¹ Masseverlust < 250 °C, resultiert aus dem Verdampfen des Wassers, welches an der Partikeloberfläche adsorbiert war.

² Masseverlust 250 - 900 °C, resultiert aus der Kondensation der Silanolgruppen und dem Verbrennen der Organik.

³ Für die Belegungsichte wurde der Massenverlust im Bereich von 150 - 600 °C betrachtet. Die Berechnung erfolgte nach Bissadi *et al.*^[339]

Eigenschaften der mit Mikropartikel gefüllten Isopren-Kautschuk-Komposite

Die mit nanostrukturierten Mikropartikel gefüllten IR-Komposite wurden mittels TEM charakterisiert (Abbildung 4.54). Mithilfe der Aufnahmen kann ein erster visueller Eindruck über die Füllstoffverteilung in der IR-Matrix gewonnen werden. Das Übersichtsbild der komplett mit OCTEO modifizierten Silica-NP (Abbildung 4.54 a1) zeigt eine signifikante Heterogenität der Partikelverteilung. Bei einer großen Vergrößerung (Abbildung 4.54 a2) wird deutlich, dass es Bereiche gibt, die sehr dicht mit Nanopartikeln gefüllt sind, und Bereiche ohne Füllstoff. Für die mit 1/10 OCTEO modifizierten Partikel (Abbildung 4.54 b1) ist die Verteilung der Füllstoffpartikel in der Matrix wesentlich homogener und auch bei einer höheren Vergrößerung können nur sehr kleine ungefüllte Bereiche detektiert werden (Abbildung 4.54 b2, ungefüllte Bereiche = rote Pfeile).

Die Partikel, welche zu 1/10 mit Si69TM modifiziert wurden, zeigen ein ähnliches Verhalten wie die zu 1/10 mit OCTEO modifizierten (Abbildung 4.54 c1,2). Die Übersichtsaufnahme zeigt eine homogene Verteilung des Füllstoffs über die gesamte Matrix und eine dichte sowie einheitliche Anordnung der Nanopartikel bei großen Vergrößerungen.

Es lässt sich jedoch keine systematische Veränderung der Füllstoffstruktur in Abhängigkeit der Silanbedeckung mittels TEM detektieren. Die Morphologie der Komposite sieht für die verschiedenen Modifizierungsgrade sehr ähnlich aus. Deshalb sollten die Veränderungen der mechanischen Eigenschaften im Komposit nicht auf Veränderungen in der Topologie des Füllstoffnetzwerks zurückgeführt werden, sondern vielmehr auf die Füllstoff-Füllstoff- und Füllstoff-Kautschuk-Wechselwirkungen.

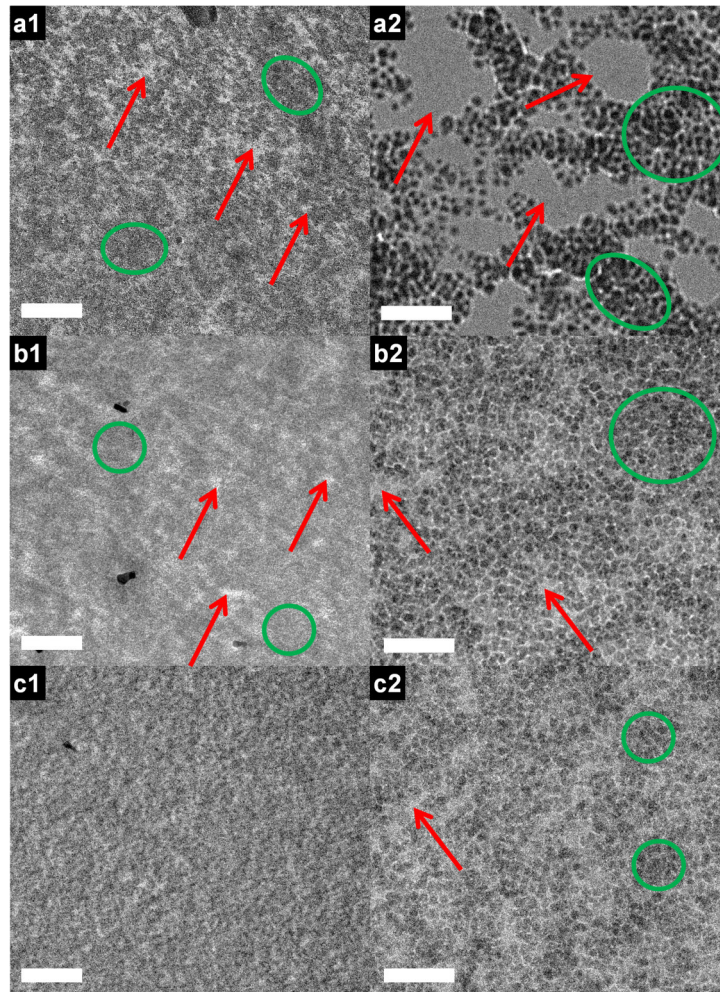


Abbildung 4.54. TEM-Aufnahmen von FIB-Schnitten der IR-Silica-Komposite. IR-Komposite mit Mikropartikel aus Silica-NP vollmodifiziert mit OCTEO (a1, a2), 1/10-modifiziert mit OCTEO (b1, b2) und Silica-NP 1/10-modifiziert mit Si69TM (c1, c2). (Maßstabsbalken: 1 µm (a1, b1, c1); Maßstabsbalken: 200 nm (a2, b2, c2)). Grüne Kreise: Bereiche mit Nanopartikeln dispergiert in der Kautschukmatrix; rote Pfeile: Bereiche mit reiner Kautschukmatrix. Die Abbildung wurde bereits veröffentlicht und wird hier in abgeänderter Form mit Erlaubnis von Wiley-VCH wiederverwendet. Originalartikel: C. Stauch *et al.*, *Polym. Compos.*, **2018**, 48, 410.

Allgemein ist bei mikroskopischen Methoden wie dem TEM oder auch REM zu berücksichtigen, dass die Aufnahmen nur einen sehr kleinen Ausschnitt der Probe zeigen und deshalb nur schwer Rückschlüsse auf die ganze Probe gezogen werden können. Aus diesem Grund müssen die Aufnahmen sehr vorsichtig interpretiert und zusätzliche Methoden angewendet werden.

Um einen tieferen Einblick zu bekommen, wurden die mechanischen Eigenschaften des Komposits zunächst mittels dynamisch-mechanischer Analyse untersucht. Die Daten der Dehnungsamplitudentests der verschiedenen IR-Silica-Komposite sind in Abbildung 4.55 dargestellt. Die Ergebnisse der beiden Komposit-Serien (OCTEO und Si69TM) mit einem Füllstoffanteil von 90 phr sollen miteinander verglichen werden. In beiden Serien wurde der Bedeckungsgrad an Silan x_{sil} zwischen 1/10 und 1 variiert. Das Speichermodul G' und Verlustmodul G'' in Abhängigkeit von der Dehnungsamplitude ist für die zu verschiedenen Graden mit OCTEO modifizierten Nanopartikel in Abbildung 4.55 a1,2 aufgetragen. Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass die mechanischen Eigenschaften stark vom Silanbedeckungsgrad x_{sil} abhängen. Eine sigmoidale Abnahme des Speichermoduls G' mit zunehmender Dehnungsamplitude kann für alle Bedeckungsgrade beobachtet werden, begleitet von einem charakteristischen Peak im Verlustmodul G'' . Dies sind typische Merkmale des Payne-Effekts in hochgefüllten Kautschukkompositen, bei dem es bei hohen Dehnungsamplituden zum Zusammenbruch des Füllstoffnetzwerks aus Silica-NP kommt. Bei kleinen Dehnungsamplituden kann eine systematische Verringerung des G'_0 -Moduls mit zunehmendem OCTEO-Bedeckungsgrad x_{sil} beobachtet werden. Im Gegensatz dazu ist der G'_∞ -Modulus bei großen Dehnungsamplituden für die verschiedenen Bedeckungsgrade nahezu identisch. Folglich nimmt der Parameter $\Delta G' = G'_0 - G'_\infty$ des Kraus-Fits, welcher die Stärke des Füllstoffnetzwerks quantifiziert, stark mit dem OCTEO-Bedeckungsgrad x_{sil} ab (Abbildung 4.55 c1). Da die Silanolgruppen auf der Partikeloberfläche mehr und mehr mit Silan bedeckt werden, kommt es zu einer Verringerung der Partikel-Partikel-Wechselwirkung über H-Brücken und damit zu einer Abnahme der Verstärkung bei geringen Dehnungen.^[310] Dieser Trend wird auch durch systematische Änderungen der Parameter aus dem modifizierten Kraus Fit bestätigt, welcher auf die Dehnungsamplitude für das Verlustmodul G'' angewendet wurde. Die Peakhöhe G''_m sowie die Stufenhöhe $\Delta G''_D = G''_0 - G''_\infty$ nehmen mit zunehmender OCTEO-Bedeckung der Silica-NP ab (Abbildung 4.55 c2).

Die Dehnungsamplitudentests der Kautschukkomposite mit sprühgetrockneten Silica-NP, die zu unterschiedlichen Graden mit Si69TM modifiziert wurden, zeigen ein im Vergleich zu OCTEO anderes Verhalten (Abbildung 4.55 c2). Für diese IR-Komposite ist die Veränderung von G'_0 mit zunehmender Si69TM-Bedeckung weniger ausgeprägt, was

auch anhand der $\Delta G'$ -Werte aus den Kraus Fits beobachtet werden kann, welche nahezu gleich hoch und konstant für alle untersuchten Komposite sind (Abbildung 4.55 c1) Dies ist auf die kovalente Bindung der Silica-NP an die Kautschukmatrix über das Schwefelsilan zurückzuführen (Füllstoff-Matrix-Wechselwirkung), welche in diesem Fall über den Payne-Effekt der einzelnen Silica-NP dominiert (Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkung). Aus diesem Grund hat auch eine Änderung der Silanmenge nahezu keinen Einfluss auf den Payne-Effekt. Interessanterweise ist die Stärke des Füllstoffnetzwerks $\Delta G'$ dieser Komposite bei sehr geringen Dehnungen vergleichbar mit den Kompositen mit 90 phr Mikropartikel aufgebaut aus zu 1/10 mit OCTEO modifizierten Silica-NP. Bei höheren Dehnungen G'_∞ liegen die Werte der mit Si69TM-modifizierten Silica-NP höher. Dies könnte mit dem immobilisierten Kautschuk auf der Partikeloberfläche zusammenhängen, der bei höheren Dehnungen zur Verstärkung beiträgt.^[310]

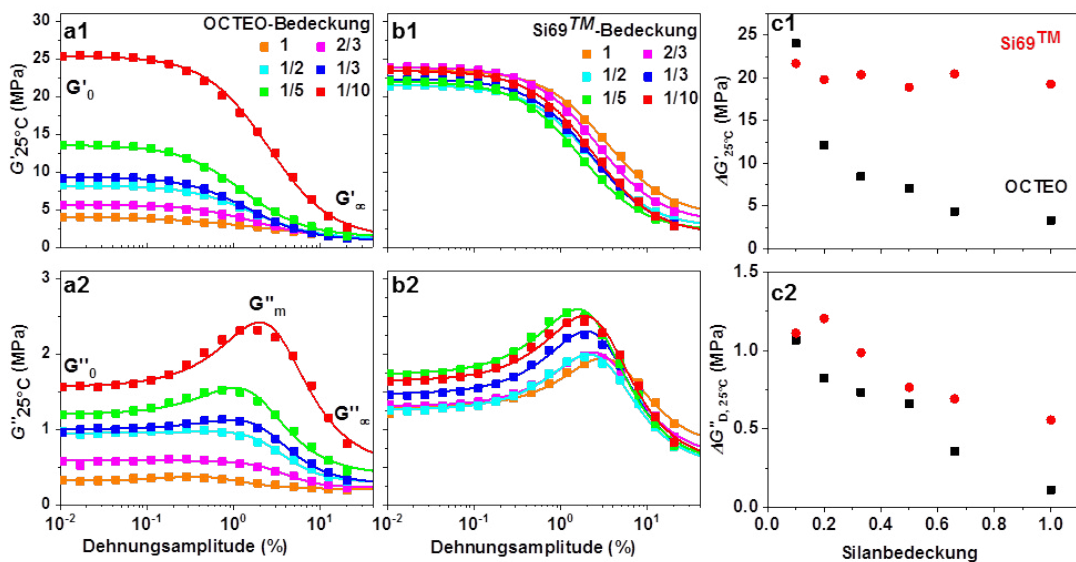


Abbildung 4.55. Dehnungsamplitude in Abhängigkeit vom Speichermodul G' und Verlustmodul G'' (Kurve ist ein Kraus Fit basierend auf der modifizierten Krausgleichung) für IR-Silica-Komposite bestehend aus 90 phr (parts per hundred rubber) sprühgetrocknete Silica-NP, welche zu verschiedenen Graden mit OCTEO (a1, a2) und Si69TM (b1, b2) modifiziert wurden. Die Stärke des Füllstoffnetzwerks $\Delta G'$ (c1) sowie $\Delta G''_D$ (c2) bei Dehnungsamplitude des Verlustmoduls werden für beide Serien (OCTEO: Schwarze Quadrate, Si69TM: Rote Punkte) verglichen. Die Abbildung wurde bereits veröffentlicht und wird hier in abgeänderter Form mit Erlaubnis von Wiley-VCH wiederverwendet. Originalartikel: C. Stauch *et al.*, *Polym. Compos.*, **2018**, 48, 410. Die DMA-Messungen wurden am IMWS in Halle von S. Malebennur, Dr. J. Wötzel und Prof. M. Beiner durchgeführt und ausgewertet.

Im Gegensatz zu den voll- und teilmodifizierten Nanopartikeln konnten die unmodifizierten Partikel nicht unter denselben Bedingungen eingearbeitet werden. Selbst dann nicht, wenn zusätzlich Silan während der Mischungsherstellung hinzugefügt wurde. Dieses Phänomen tritt vor allem bei mit Schwefel vernetzten Systemen auf, bei denen die unbehandelten Silica-NP die Vernetzungsreaktion stören, was zu einer geringeren Vernetzungsdichte führt. Es wird davon ausgegangen, dass die Silanolgruppen auf der Partikeloberfläche den Aufbau polysulfidischer Bindungen blockieren. Im Gegensatz dazu wird die Vernetzungsreaktion mit Peroxiden nicht gestört.⁴ Da in dieser Arbeit mit einem Schwefel-Beschleuniger-System gearbeitet wurde, gibt es für die unmodifizierten Silica-NP keine Ergebnisse. Würden die Einarbeitungsbedingungen so weit angepasst werden, dass sich die unmodifizierten Partikel einarbeiten lassen, können die erhaltenen Daten nicht mit den Daten der anderen Systeme verglichen werden.

Die Ergebnisse für die Verschleißprüfungen sind in Abbildung 4.56 dargestellt. Der kumulative Verschleiß Δm_{cum} der IR-Silica-Komposite zeigt zunächst eine lineare Zunahme mit der Umdrehungszahl n , d.h. mit der Gleitdistanz.

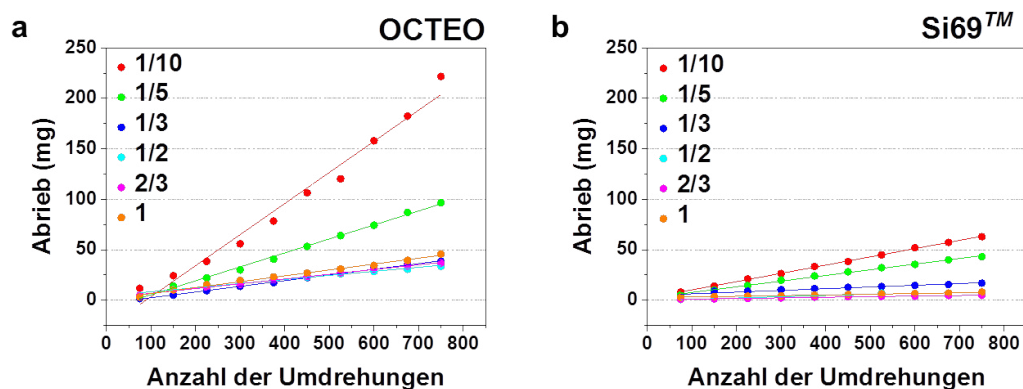


Abbildung 4.56. Kumulativer Verschleiß als Funktion der Anzahl der Umdrehungen (Punkte: Experimentelle Daten; Linien: Ergebnis der linearen Regression). Zur Vereinfachung eines Vergleichs der Verschleißraten wurde der Y-Achsenabschnitt der linearen Regression von den Daten subtrahiert. Die Abbildung wurde bereits veröffentlicht und wird hier in abgeänderter Form mit Erlaubnis von Wiley-VCH wiederverwendet. Originalartikel: C. Stauch *et al.*, *Polym. Compos.*, **2018**, 48, 410. Die Versuche zur Materialermüdung wurden am IMW in Freiburg von S. Stiller und Dr. R. Jaeger durchgeführt und ausgewertet.

Da es sich bei dem Verschleiß von Elastomeren um einen Prozess handelt, bei dem makroskopische Verschleißpartikel von der Oberfläche des Elastomers abgetrennt werden (d. h. es handelt sich nicht um einen kontinuierlichen Prozess), weist der kumulative

⁴Vergleiche^[282] Seite 268 f.

Verschleiß eine gewisse Streuung auf. Diese Streuung wird vor allem für Proben mit einer höheren Verschleißrate sichtbar, bei denen größere Verschleißpartikel von der Verschleißspur abgerissen wurden (Abbildung 4.56 Probe: 1/10). Um die Verschleißrate zu bestimmen, wurde eine lineare Regression des kumulativen Verschleißes gegen die Umdrehungszahl $\Delta m_{cum}(n)$ durchgeführt, wobei die Steigung sowie der y-Achsenabschnitt der Regressionslinien einstellbare Parameter waren.

In Abbildung 4.57 a sind die Verschleißraten für das OCTEO-System wie auch für das Si69TM-System zu sehen. Die Verschleißfestigkeit der OCTEO- und Si69TM-modifizierten Proben nehmen zunächst mit der Silanbedeckung zu. Die Verschleißraten flachen ab einer Silanbedeckung von $\geq 1/3$ ab. Die qualitative Entwicklung der Verschleißfestigkeit entspricht der Entwicklung der Bruchspannung in Abhängigkeit der Silanbedeckung mit OCTEO und Si69TM (Abbildung 4.57 b).

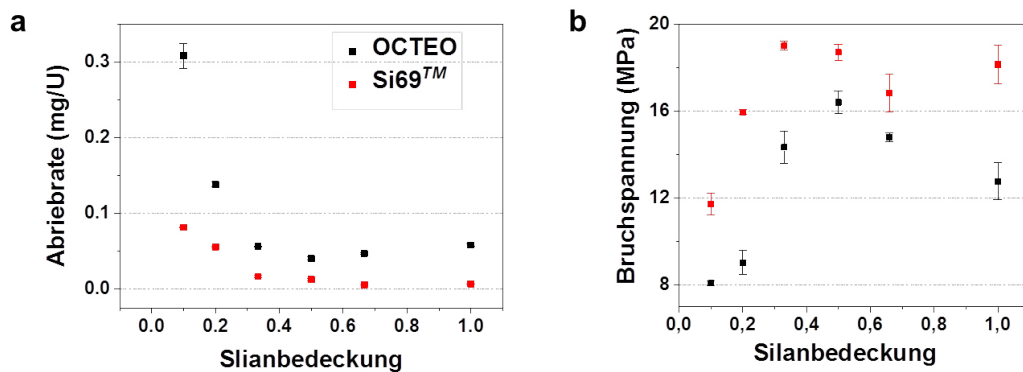


Abbildung 4.57. Verschleißrate (Abriebrate) (a) in Abhängigkeit der Silanbedeckung mit OCTEO und Si69TM in direkter Korrelation mit den mechanischen Eigenschaften der Mischungen (b). Die Abbildung wurde bereits veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Wiley-VCH wiederverwendet. Originalartikel: C. Stauch *et al.*, *Polym. Compos.*, **2018**, 48, 410. Die Zugversuche wurden am IMWS in Halle von S. Malebennur, Dr. J. Wötzel und Prof. M. Beiner durchgeführt und ausgewertet. Die Versuche zur Materialermüdung wurden am IMW in Freiburg von S. Stiller und Dr. R. Jaeger durchgeführt und ausgewertet.

Für die Si69TM-modifizierten Mischungen kann sowohl eine höhere Verschleißfestigkeit als auch eine höhere Bruchspannung beobachtet werden. Die Verschleißrate einer typischen Reifenlaufflächenmischung (Ruß-verstärkter Naturkautschuk), die mit dem gleichen experimentellen Aufbau vermessen wurde, ist wesentlich niedriger als die Verschleißrate der OCTEO- und Si69TM-modifizierten Proben. Die Reifenlaufflächenmischung hat eine Verschleißrate von 0,0006 mg/U bei $F_N = 10$ N. Im Vergleich dazu besitzt die Probe mit $2/3$ Si69TM eine Verschleißrate von 0,006 mg/U bei $F_N = 10$ N.

Werden die Ergebnisse der verschiedenen mechanischen Messmethoden zusammengefasst, so kann das Speichermodul G' der IR-Silica-Mischungen gezielt durch das Variieren des Bedeckungsgrades der Nanopartikel mit Silan eingestellt werden, sofern das Silan nicht kovalent an die Kautschukmatrix bindet (hier: OCTEO). Die Zunahme des Modifizierungsgrades (OCTEO-Bedeckung) verringert die Stärke des Füllstoffnetzwerks ($\Delta G'$) signifikant, da die Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkungen durch die Oberflächenmodifizierung unterbunden werden.^[11,312] Der Einfluss der Silanbedeckung ist für die Si69TM-Proben weniger ausgeprägt, da das Silan kovalent an die IR-Matrix bindet. Somit ist auch der $\Delta G'$ -Wert für die IR basierten Komposite mit Si69TM-modifizierten Silica-NP nur schwach von der Bedeckung abhängig und vergleichbar mit fast unbehandelten Silica-NP (1/10 OCTEO). Auch die Beiträge zur Dissipation in Bezug auf das Füllstoffnetzwerk ($\Delta G''_D$) folgen klar diesem Trend. Werden identische Modifizierungsgrade verglichen, so liegt die Verschleißrate der IR-Mischungen mit OCTEO modifizierten Silica-NP 3- bis 5-mal höher als die der Mischungen mit Si69TM modifizierten Silica-NP. Dies könnte aus der starken Wechselwirkung zwischen den mit Si69TM-modifizierten Silica-NP und der IR-Matrix resultieren, was eine Verstärkung bei hohen Deformationen/Dehnungen zur Folge hat.^[310] Die Abhängigkeit der Verschleißrate sowie der Bruchspannung von der Bedeckung zeigt eine signifikante Abnahme mit zunehmendem Modifizierungsgrad. Auch wenn ein Zusammenhang zwischen den mechanischen Eigenschaften der IR-Silica-Komposite und der Verschleißrate denkbar wären, sind direkte Korrelationen hin zu einer Einzelgröße nicht zu erwarten, da verschiedene Faktoren das Verschleißverhalten beeinflussen. Eine allgemeine Erkenntnis in dieser Arbeit ist, dass die mechanischen Eigenschaften der IR-Silica-Mischungen durch den Bedeckungsgrad der Partikeloberfläche mit Silan und den Typ (monofunktionell oder multifunktionell) an Silan gesteuert werden können. Dies zeigt deutlich, dass die Oberflächenmodifizierung eine einflussreiche Methode ist, um die Eigenschaften von Kautschukmischungen systematisch und unabhängig von klassischen Ansätzen, wie Veränderung der Füllstoffmenge oder der spezifischen Oberfläche der Füllstoffe, zu verändern.

4.5.2. Polydimethylsiloxan als Elastomermatrix

*Mikropartikel aus Silica-Nanopartikeln mit abgestuftem Modifizierungsgrad*⁵

Neben dem Isopren-Kautschuk wurde PDMS als Silikonkautschuk getestet. PDMS ist ein Elastomer auf Siliciumbasis und zählt zu den Siloxanen. Aufgrund seiner hohen chemischen und thermischen Stabilität, seiner physiologischen Unbedenklichkeit sowie leichten Verarbeitbarkeit wird PDMS in vielen Bereichen, wie der Automobilindustrie, dem Lebensmittel- und Humanbereich bis hin zu medizinischen Anwendungen, verwendet.^[38,286]

Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Silikonkautschuk handelt es sich um ein vinylterminiertes PDMS, das bei Raumtemperatur vernetzt wird. Die Vernetzung verläuft über eine Additionsvernetzung zwischen den Vinylgruppen des PDMS und den Hydrosilylgruppen des Vernetzters (polyfunktionelles Poly(dimethylsiloxan-co-methylhydrogensiloxan)), welche mit einem Platinkomplex katalysiert wird. Die Vernetzungsdichte des Systems ist von der Länge der Hauptkette und vom Abstand und der Anzahl der Hydrosilylgruppen des Vernetzters abhängig.^[363] Wie in den meisten amorphen Polymer-Systemen werden auch in dem hier verwendeten PDMS verstärkende Füllstoffe zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften eingesetzt. Standardmäßig werden hier vor allem pyrogene Kieselsäuren mit einer sehr hohen spezifischen Oberfläche (BET) eingesetzt, wobei auch Fällungskieselsäuren und Ruße Einsatz finden.^[286] Da die verstärkende Wirkung der pyrogenen Kieselsäuren vor allem durch ihre verzweigte Aggregatsstruktur bedingt ist,^[36] könnten die zu unterschiedlichen Graden mit OCTEO modifizierten Silica-basierten nanostrukturierten Mikropartikel ein interessantes System für die Anwendung als Füllstoff in Silikonkautschuk (PDMS) sein.

Zur Herstellung der PDMS-Silica-Komposite wurden die einzelnen Komponenten (PDMS, Vernetzter, Füllstoff, Katalysator) in einem Freifallmischer gemischt und anschließend im Ofen vernetzt. Je nach Bedeckungsgrad der Silica-NP musste das Verhältnis von PDMS zum Vernetzter entsprechend angepasst werden, um den Verbrauch von Hydrosilan durch den Füllstoff (außer für die vollmodifizierten Partikel) zu kompensieren. Es wurden hier ausschließlich OCTEO-modifizierte Silica-NP für das PDMS-Silica-System verwendet, da Schwefelsilane wie Si69TM standardmäßig nicht in PDMS eingesetzt werden. Aus den so erhaltenen Silikonplatten wurden mit einer Stanze die entsprechenden Prüfkörper für die dynamisch-mechanischen Scherversuche herausgestanzt. Wie auch schon bei den

⁵Teile dieses Abschnitts wurde bereits veröffentlicht und werden hier mit Erlaubnis von Elsevier übersetzt und wiederverwendet. Originalartikel: C. Stauch *et al.*, *J. Colloid Interface Sci.*, **2017**, 490, 401–409.

IR-Silica-Komposite kann eine deutliche Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften vom Bedeckungsgrad der sprühgetrockneten Silica-NP mit OCTEO beobachtet werden (Abbildung 4.58). Alle Komposite zeigen eine sigmoidale Abnahme des Speichermoduls G' mit zunehmender Dehnungsamplitude, welche ebenfalls wieder von einem charakteristischen Peak im Verlustmodul G'' begleitet wird. Dieses Verhalten der mechanischen Eigenschaften kann wiederum mit dem Payne-Effekt erklärt werden. Bei zu großen Dehnungen bricht das Füllstoff-Füllstoff-Netzwerke zusammen, was zu einer Abnahme des Speichermoduls führt. Anders als im IR-Silica-System kann mit einer 2/3-Modifizierung der höchste Wert für G' erreicht werden, während die anderen teilmodifizierten (1/2, 1/3, 1/5, 1/10) Systeme darunter liegen. Es ist anzunehmen, dass die Silica-NP aufgrund der höheren Silanbedeckung eher Agglomerate als Aggregate im Mikropartikel bilden und somit in der Lage sind, fast vollständig zu zerfallen und sich gleichmäßig über die PDMS-Matrix zu verteilen. Da die zu 2/3-modifizierten Nanopartikel aber nach wie vor über Silanolgruppen auf der Oberfläche verfügen, ist die Partikel-Partikel-Wechselwirkung bei niedrigen Dehnungsamplituden ausgeprägter als bei den vollmodifizierten Partikeln, was auch das höhere Speichermodul G' erklärt.

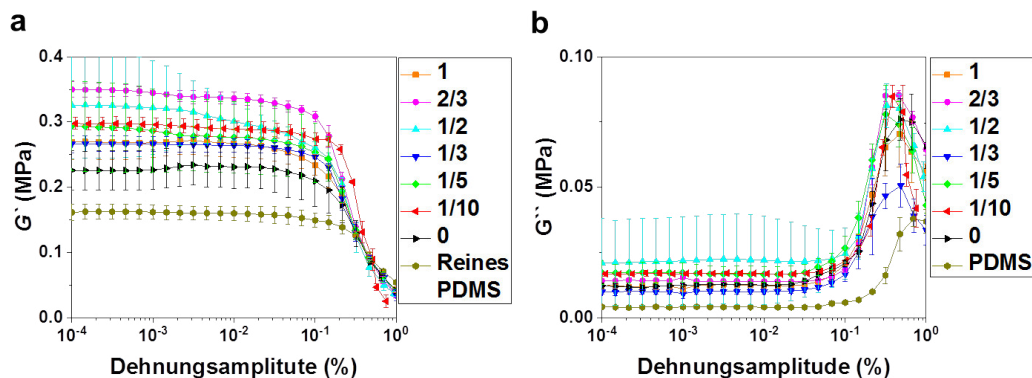


Abbildung 4.58. Speichermodul G' (a) und Verlustmodul G'' (b) in Abhängigkeit von der Dehnungsamplitude für PDMS-Silica-Komposite. Die Komposite enthalten 20 Gew.-% Silica-NP, die zu verschiedenen Graden mit OCTEO modifiziert (vollmodifiziert (1), teilmodifiziert (2/3, 1/2, 1/3, 1/5, 1/10) und unmodifiziert (0)) sind. Die Referenz ist PDMS ohne Füllstoff.

Auch für das PDMS-Silica-System ist es möglich, die mechanischen Eigenschaften bei kleinen Deformationen gezielt durch den Modifizierungsgrad bei gleichbleibendem Füllstoffgehalt einzustellen. Auffällig sind hier allerdings die großen Fehlerbalken bei 1/2-, 1/5- und den unmodifizierten Partikeln, die auf eine sehr inhomogene Verteilung der Partikel in der PDMS-Matrix zurückgeführt werden könnten. Beim unmodifizierten System kann diese Inhomogenität durch die großen Aggregate, welche undefiniert in der Matrix liegen, begründet werden, während dies allerdings bei den 1/2-modifizierten Silica-

NP nicht der Fall sein sollte. Hier könnten die großen Abweichungen aus Fehlern bei der Probenpräparation resultieren. So können während des Herstellungsprozesses der PDMS-Silica-Komposite Luftblasen in der Matrix entstehen, welche die Ergebnisse der dynamisch-mechanischen Scherversuche verfälschen, was mit großen Fehlerbalken einhergeht. Werden die Ergebnisse mit den Ergebnissen eines kommerziellen Füllstoffs verglichen, wie dem Aerosil® R 812 S (pyrogenes Silica modifiziert mit Hexamethyldisilazan), so liegt der Wert der zu 2/3-modifizierten Silica-NP in einem ähnlichen Bereich, wobei das Verlustmodul einen geringeren Wert hat.^[364]

Im Gegensatz zu den IR-Silica-Kompositen ist die mikroskopische Betrachtung der Partikelverteilung im PDMS-Silica-Komposit mittels REM deutlich einfacher, da hier neben den Füllstoffen und dem Vernetzter keine zusätzlichen Additive wie Weichmacher, Alterungs- und UV-Schutzmittel zugegeben wurden. In Abbildung 4.59 sind REM-Aufnahmen der PDMS-Komposite mit 20 Gew.-% Mikropartikelpulver aus unmodifizierten (a), 1/3-modifizierten (b) (exemplarisch für die teilmodifizierten Nanopartikel) und vollmodifizierten (c) Nanopartikeln bei verschiedenen Vergrößerungen zu sehen. Die unterschiedlichen Modifizierungsgrade haben einen wesentlichen Einfluss auf die Verteilung der Mikro- bzw. Nanopartikel in der PDMS-Matrix. Im unmodifizierten Fall sind die meisten Mikropartikel fast vollständig erhalten oder in große Aggregate zerfallen. Da die unmodifizierten Nanopartikel während der Sprühtrocknung aggregieren, können die Mikropartikel auch durch die bei der Einarbeitung auftretenden Scherkräfte im Freifallmischer nicht in vereinzelte Nanopartikel dispergiert werden. Es scheint vielmehr so, als würden sie spröde brechen und so große Aggregate bilden. Dies deuteten auch schon die Indenter-Experimente in Abbildung 4.8 a an. Im Gegensatz dazu agglomerieren die vollmodifizierten Nanopartikel während der Sprühtrocknung lediglich und so können die entstandenen Mikropartikel unter Schereinwirkung wieder auf Primärpartikelgröße dispergiert werden und sich über die ganze Matrix fein verteilen (Abbildung 4.59 c). Für die 1/3-modifizierten Partikel kann eine Verteilung dazwischen (Mischung aus voll- und unmodifiziert) beobachtet werden, in der die Mikropartikel teilweise zerfallen sind und die Nanopartikel sich in der Umgebung des Mikropartikels verteilen (Abbildung 4.59 b2,3). Diese Ergebnisse untermauern die in Kapitel 4.3 gewonnen Erkenntnisse für die Eisenoxid-NP. So konnten die Voraussagen über das Dispergierverhalten der zu verschiedenen Graden mit OCTEO modifizierten Partikel, die für das Eisenoxid-System getroffen wurden, mit den hier erhaltenen Ergebnissen bestätigt werden. Auch an dieser Stelle soll wieder darauf hingewiesen werden, dass anhand der gezeigten REM-Aufnahmen keine Aussage über die gesamte Probe getroffen werden kann, sondern nur über einen kleinen Ausschnitt.

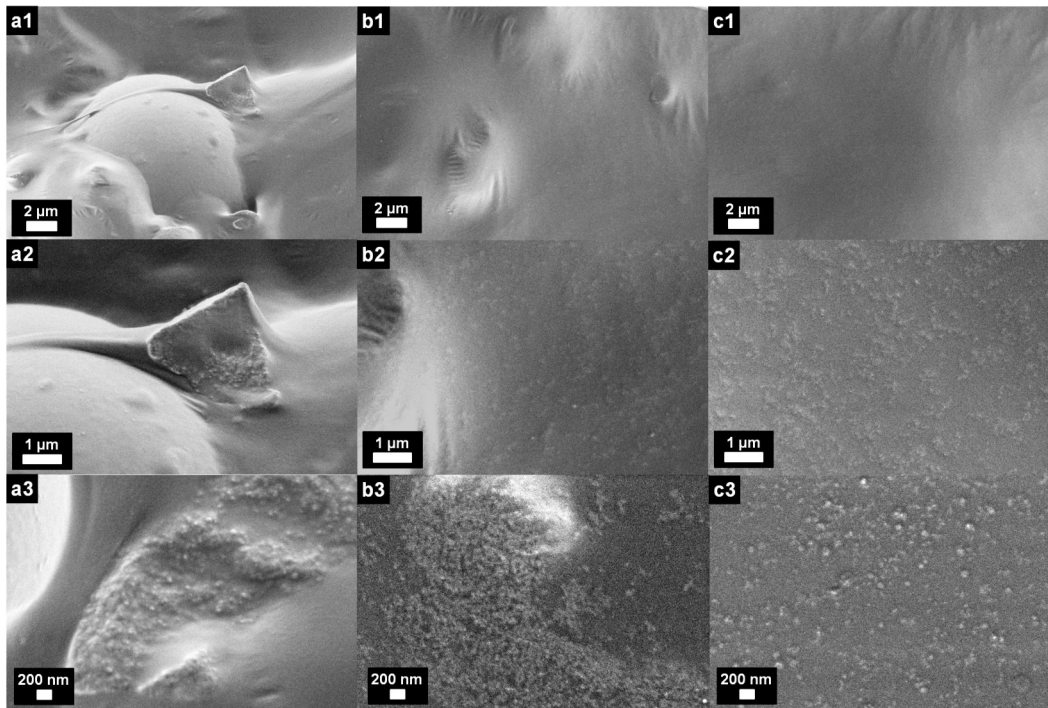


Abbildung 4.59. REM-Aufnahmen von PDMS-Kompositen mit 20 Gew.-% nanostrukturierten Mikropartikelpulvern bestehend aus unmodifizierten Silica-NP (a), 1/3-modifizierten Silica-NP (b) und vollmodifizierten Silica-NP (c) bei drei verschiedenen Vergrößerungen. Die Abbildung wurde bereits veröffentlicht und wird hier in abgeänderter Form mit Erlaubnis von Elsevier wiederverwendet. Originalartikel: C. Stauch *et al.*, *J. Colloid Interface Sci.*, **2017**, 490, 401–409.

Werden die REM-Aufnahmen des PDMS-Komposits mit vollmodifizierten Silica-NP mit einem PDMS-Komposit mit einer kommerziellen pyrogenen Kieselsäure als Füllstoff verglichen, so werden große strukturelle Unterschiede sichtbar (Abbildung 4.60). Während sich die nanostrukturierten Mikropartikel wieder in Primärpartikel dispergieren lassen, liegt die pyrogene Kieselsäure herstellungsbedingt als Aggregat vor. Dies zeigt das große Anwendungspotential der nanostrukturierten Mikropartikel, die in Abhängigkeit des Modifizierungsgrades wieder in Primärpartikel oder kleine bis große Aggregate dispergiert werden können.

Auch makroskopisch werden Unterschiede in der Dispergierbarkeit der zu verschiedenen Graden mit OCTEO modifizierten Partikel ersichtlich (Abbildung 4.61). Während reines PDMS die beste Transparenz zeigt, ist bei den Kompositen mit unmodifizierten Partikeln der Schriftzug ISC nicht mehr zu lesen. Bei den Kompositen mit vollmodifizierten Partikeln ist die Transparenz schwächer als beim reinen PDMS, der Schriftzug ISC ist aber aufgrund der guten Verteilung der 20 nm großen Primärpartikel gut lesbar.

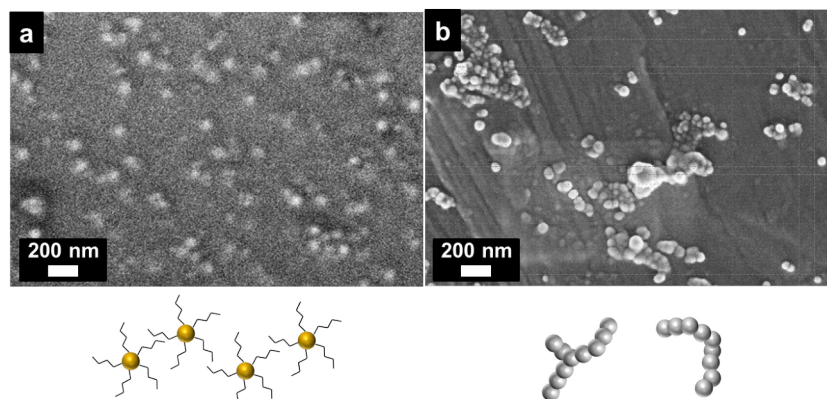


Abbildung 4.60. REM-Aufnahmen von PDMS-Kompositen mit 20 Gew.-% nanostrukturierter Mikropartikelpulvern bestehend aus vollmodifizierten colloidalen Silica-NP (a) und PDMS-Kompositen mit 20 Gew.-% Aerosil® R 812 S (pyrogene Kieselsäure modifiziert mit Hexamethyldisilazan) (b).

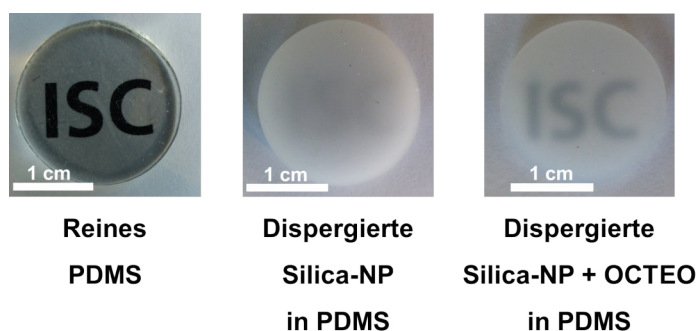


Abbildung 4.61. Fotos von reinem PDMS, PDMS mit 20 Gew.-% nanostrukturierter Mikropartikeln bestehend aus unmodifizierten Silica-NP (0) und PDMS mit 20 Gew.-% nanostrukturierter Mikropartikeln bestehend aus komplett mit OCTEO modifizierten Silica-NP (1). Die Abbildung wurde bereits veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Elsevier wiederverwendet. Originalartikel: C. Stauch *et al.*, *J. Colloid Interface Sci.*, **2017**, 490, 401–409.

Mikropartikel mit integrierter Kern-Satellit-Struktur⁶

Um Nanopartikel als verstärkende Füllstoffe einzusetzen, ist es essentiell, dass die Partikel einfach in der Handhabung sind und sich gut verarbeiten lassen. Standardmäßig werden die Füllstoffe als Pulver während des Mischvorgangs zugegeben und unter mechanischer Scherung dispergiert. Komplexe Suprapartikel, die Bottom up mittels

⁶Teile dieses Abschnitts wurde bereits veröffentlicht und werden hier mit Erlaubnis von Wiley-VCH übersetzt und wiederverwendet. Originalartikel: C. Stauch *et al.*, *Part. Part. Syst. Charact.*, **2018**, 40, 1800096.

Selbstassemblierung erzeugt werden, liegen für gewöhnlich in einer flüssigen Dispersion vor und können nur mit hohem Aufwand in ein anderes Medium oder eine polymere Matrix überführt werden. Im Fall der nanostrukturierten Mikropartikel mit integrierter Kern-Satellit-Struktur können die Partikel als Pulver direkt in das Polymer eingearbeitet werden. Abbildung 4.62 zeigt Kern-Satellit-Partikel aus Silica-NP (a) und einer Mischung aus Silica-NP und Eisenoxid-NP (b) dispergiert in einer PDMS-Matrix. Die Kern-Satellit-Struktur konnte, wie auch schon im Kapitel 4.3.1 für wässrige Systeme gezeigt, von den Mikropartikeln auf das Polymersystem übertragen werden. Die Scherkräfte während des Mischvorgangs mit einem Freifallmischer waren ausreichend, um die Mikropartikel in Kern-Satellit-Partikel zu dispergieren. Solche definierten Partikelstrukturen können zu verstärkenden Eigenschaften im PDMS-Komposit führen, was im Folgenden untersucht wurde.

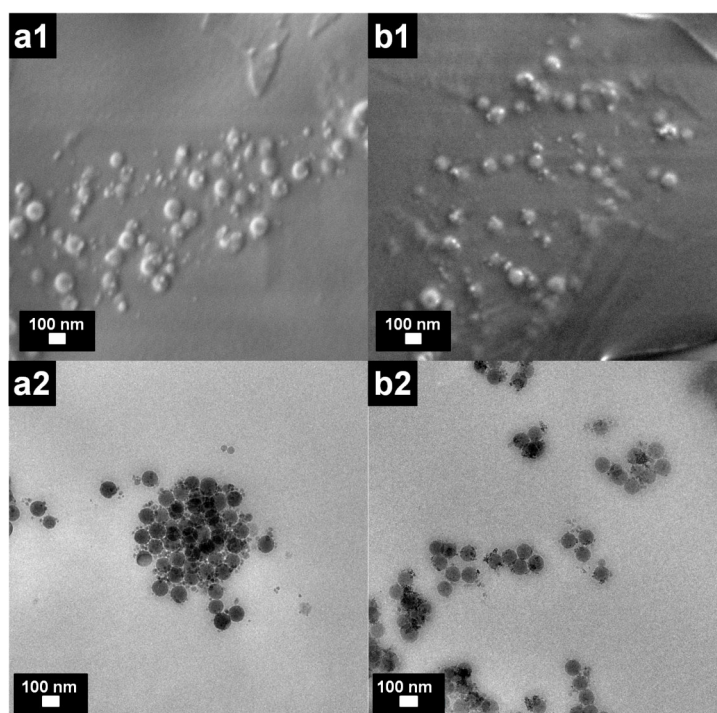


Abbildung 4.62. REM (a1,b1) und TEM-Aufnahmen (a2,b2) von PDMS mit 20 Gew.-% nanostrukturierten Mikropartikeln aus Silica-Kern-Satellit-Partikeln (Gewichtsverhältnis 70:20:10; 100 nm Mel : 100 nm blank : 20 nm blank) (a). PDMS mit 20 Gew.-% nanostrukturierter Mikropartikeln aus Silica-Kernpartikel und Eisenoxid-Satellitpartikel (Gewichtsverhältnis 70:20:10; 100 nm Mel : 100 nm blank Silica-NP : 15 nm blank Eisenoxid-NP) (b). Die Abbildung wurde bereits veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Wiley-VCH wiederverwendet. Originalartikel: C. Stauch *et al.*, *Part. Part. Syst. Charact.*, **2018**, 40, 1800096.

Um diese mechanischen Eigenschaften zu untersuchen, wurden das Speichermodul G' in Abhängigkeit von der Dehnungsamplitude für verschiedene Nanopartikel in einer PDMS-Matrix mit einem Füllstoffanteil von 20 Gew.-% bestimmt (Abbildung 4.63). Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass die mechanischen Eigenschaften des PDMS-Komposits unterschiedlich stark von der Zusammensetzung der verschiedenen Nanopartikel beeinflusst werden.

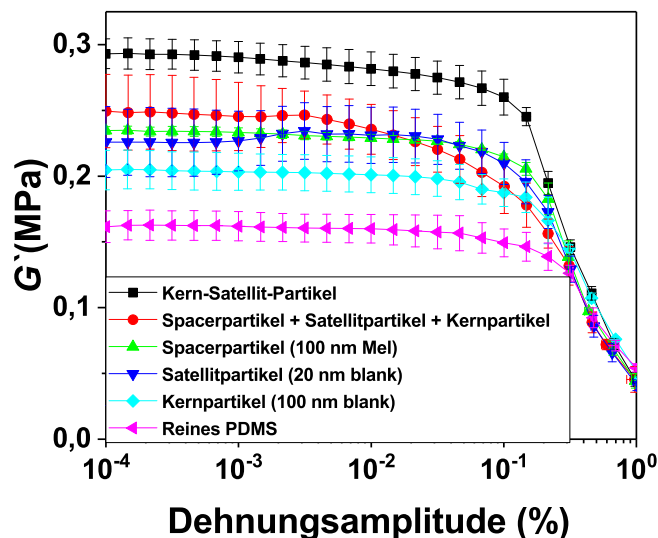


Abbildung 4.63. Speichermodul G' in Abhängigkeit von der Dehnungsamplitude für PDMS-Komposite mit 20 Gew.-% verschiedener Füllstoffsysteme: Silica-Kern-Satellit-Partikel (Gewichtsverhältnis 70:20:10; 100 nm Mel : 100 nm blank : 20 nm blank), eine Mischung aus 70 Gewt.-% Spacerpartikel (100 nm Mel), 20 Gew.-% Kernpartikel (100 nm blank) und 10 Gew.-% Satellitpartikel (20 nm blank), Spacerpartikel(100 nm Mel), Satellitpartikel (20 nm blank) und Kernpartikel (100 nm blank). Die Abbildung wurde bereits veröffentlicht und wird hier in abgeänderter Form mit Erlaubnis von Wiley-VCH wiederverwendet. Originalartikel: C. Stauch *et al.*, *Part. Part. Syst. Charact.*, **2018**, 40, 1800096.

Eine Abnahme des Speichermodulverlaufs mit zunehmender Dehnungsamplitude kann für alle Proben beobachtet werden. Die ungefüllte Referenz hat wie zu erwarten den geringsten Wert für G' , während sowohl die großen modifizierten Spacerpartikel als auch die großen und kleinen unmodifizierten Kern- und Satellitpartikel eine Zunahme von G' bewirken. Werden die drei Partikeltypen verglichen, so fällt auf, dass die Kurven der Spacer- und Satellitpartikel über den der Kernpartikel liegen. Da die Füllstoffe als Mikropartikelpulver eingearbeitet wurden und somit im Fall der unmodifizierten Nanopartikel aggregiert vorliegen, kann durch die Scherung keine Dispergierung auf Primär-

partikelebene mehr erfolgen. Stattdessen liegen sie als undefinierte Aggregate vor, die nur bedingt zur Verstärkung des PDMS-Komposits beitragen. Die kleineren Nanopartikel tragen mehr zur Verstärkung bei als die großen Nanopartikel. Die Spacerpartikel, welche mit Melpers[®] modifiziert sind, zeigen einen ähnlichen Speichermodulverlauf wie die kleinen Satellitpartikel. Durch die Modifizierung der Partikel bilden sich während der Sprühtrocknung Agglomerate, die sich unter mechanischer Belastung wieder dispergieren lassen und somit besser in der Matrix verteilen. Wird eine Kombination aus einzelnen großen und kleinen Partikeln mit der gleichen gewichtsmäßigen Zusammensetzung und der gleichen Modifizierung wie bei den Kern-Satellit-Partikeln als Füllstoff verwendet, nimmt G' weiter zu. Für diese System ist eine Mischung aus vereinzelt Partikeln und größeren Aggregaten zu erwarten. Der Speichermodulverlauf für die mit Kern-Satellit-Partikeln gefüllten Komposite liegt am höchsten (Abbildung 4.63 schwarze Kurve). Das bestätigt die Annahme, dass es für eine maximale Verstärkung entscheidend ist, dass eine Sekundärstruktur gezielt eingestellt werden kann und nicht nur die einzelnen Partikel eingearbeitet werden. Der Aggregationsgrad, die Struktur und auch die Verteilung des Füllstoffs in der Matrix ist entscheidend für die mechanische Verstärkung des Komposits.^[365] In hochgefüllten Polymersystemen ist die Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkung einer der Hauptbeiträge für die mechanische Verstärkung bei kleinen Dehnungsamplituden. Bei höheren Dehnungen kann eine Abnahme des Speichermoduls beobachtet werden, was auf eine Zerstörung des Füllstoffnetzwerks zurückzuführen ist.^[292,297,298,366] Bei den Kern-Satellit-Partikeln handelt es sich um eine nanostrukturierte Aggregat-Einheit, bei der sich kleine Nanopartikel in der Nähe von großen Nanopartikeln befinden. Von kommerziellen Füllstoffen wie den pyrogenen Kieselsäuren oder Fällungskieselsäuren ist bekannt, dass filigranere, kleinere Unterstrukturen/Sekundärstrukturen mehr zur mechanischen Verstärkung beitragen als undefinierte Aggregate.

4.5.3. Zusammenfassung

Es konnte gezeigt werden, dass sich die nanostrukturierten Mikropartikel aus zu verschiedenen Graden mit Silan (OC-TEO, Si69TM) modifizierten Silica-NP sowohl in Isopren-Kautschuk als auch in ein Silikonkautschuk (PDMS) als Füllstoffe einarbeiten lassen. Bei kleinen Deformationen konnte für die IR-Matrix eine direkte Korrelation zwischen dem Bedeckungsgrad der Partikel mit einem monofunktionellen Silan und der mechanischen Verstärkung (G') bei gleichbleibendem Füllstoffgehalt gesehen werden, wobei das multifunktionelle Silan, welches kovalent mit der IR-Matrix reagieren kann, keinen Einfluss

darauf hatte. Die Verschleißrate zeigte für beide Systeme eine Abnahme mit zunehmendem Silagehalt. Allgemein war die Verschleißbeständigkeit der Si69TM-Komposite aufgrund der Füllstoff-Matrix-Wechselwirkung sehr viel besser als die der OCTEO-Komposite. Werden die Amplituden-Tests mit denen der PDMS-Silica-Komposite verglichen, so gab es keinen direkten Zusammenhang zwischen der Silanbedeckung mit OCTEO und der mechanischen Verstärkung. Zusätzlich konnten die Mikropartikel mit integrierter Kern-Satellit-Struktur in der PDMS-Matrix in gezielt einstellbare Sekundärstruktur dispergiert werden und so das Komposit mechanisch verstärken.

4.6. Mikropartikel als Schersensoren⁷

Neben der Anwendung als verstärkender Füllstoff in polymeren Matrizen wurde eine mögliche Anwendung der nanostrukturierten Mikropartikel als Schersensor untersucht. Im Bereich der Biofabrikation werden Gerüststrukturen für Zellkulturen oder Gewebekonstruktionen mittels 3D-Druck hergestellt.^[367] Zusätzlich gibt es die Möglichkeit, die Zellen direkt in einer Biotinte mit zu verdrucken, was dann als 3D-Biodruck bezeichnet wird.^[368] Mit dieser Methode lassen sich eine Vielzahl von dreidimensionalen Modellen herstellen, die für die Erforschung von Krankheiten oder Medikamententests verwendet werden können. Während des Druckvorgangs sind die Zellen hohen Scherkräften ausgesetzt, die die Zellen beschädigen und damit töten können.^[335] Die Kräfte, die während des Druckens auftreten, können durch die Druckparameter und die Eigenschaften der Biotinten eingestellt werden.^[369] Um zu verhindern, dass die Zellen während des Druckprozesses absterben, müssen die Scherkräfte bestimmt und anschließend gezielt über die Druckparameter eingestellt werden. Eine Möglichkeit, die Scherkräfte beim Drucken zu bestimmen, wäre der Einsatz von nanostrukturierten Mikropartikeln, die bei entsprechenden Scherkräften zerfallen (Abbildung 4.64). Die Mikropartikel haben eine Größe von 5 - 20 µm und liegen somit im Größenbereich der Zellen (Eukaryonten 10 - 30 µm). Durch Veränderung der Sprühtrocknungsparameter (Durchlaufgeschwindigkeit, Temperatur, Gewichtskonzentration der Speise) kann die Größe der Mikropartikel noch weiter

⁷Die in diesem Kapitel beschriebenen Experimente wurden im Rahmen der Bachelorarbeit von Jennifer Stubenrauch erarbeitet. Die Scherversuche wurde von Jennifer Stubenrauch unter Anleitung von Thomas Lorson an der Universität Würzburg am Lehrstuhl für chemische Technologie und Materialsynthese durchgeführt. Die Mikropartikel wurden nach einem Verfahren von Claudia Stauch von Jennifer Stubenrauch hergestellt. Die Charakterisierung mittels REM sowie die DLS-Messung in der Dissertation wurde von Claudia Stauch durchgeführt.

angepasst werden, um auch den Größenbereich von größeren Zellen (Eukaryonten 5 - 100 μm) abzudecken. Da es sich bei den Zellen um ein hydrophiles System handelt, wurden mit Melpers[®] modifizierte 100 nm Silica-NP zur Herstellung der Mikropartikel verwendet.

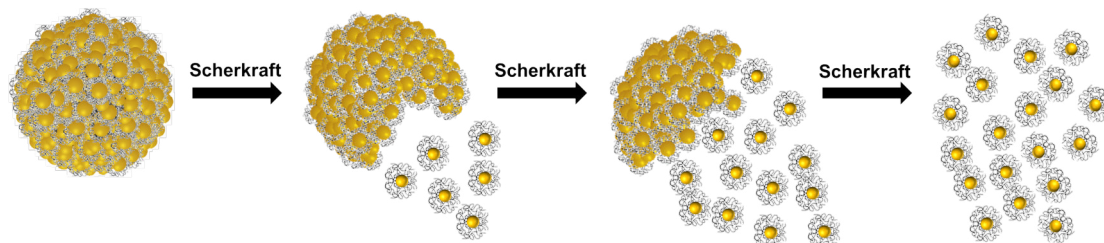


Abbildung 4.64. Schematische Darstellung des Zerfalls von nanostrukturierten Mikropartikeln bestehend aus modifizierten Silica-NP unter Einwirkung von Scherkräften.

In Abbildung 4.65 a sind die nanostrukturierten Mikropartikel bei zwei verschiedenen Vergrößerungen dargestellt. Um den Grad der Dispergierung zu testen, wurden die Mikropartikelpulver in Wasser (0,05 Gew.-%) gegeben und für 5, 10, 15, 30, 45 und 60 min mit einem Ultraschallstab behandelt und anschließend mittels DLS vermessen (Abbildung 4.65 b). Die Partikelgrößenverteilung nach 5 und 10 min Ultraschallbehandlung ist sehr breit, worauf der hohe Polydispersitätsindex (PDI) hindeutet. Für sehr breite Größenverteilungen ($PDI \geq 0,5$) ist die Kumulantenmethode, welche bei den hier gezeigten DLS-Messungen verwendet wird, nicht geeignet.⁸ Aus diesem Grund konnten die Werte nach 5 und 10 min Ultraschallbehandlung nicht geplottet werden. Die REM-Aufnahmen bestätigen diese Erkenntnisse, da sowohl nach 5 als auch nach 10 min ein Großteil der Mikropartikel noch intakt ist (blaue Kreise) und nur vereinzelt dispergierte Nanopartikel (grüne Kreise) zu sehen sind (Abbildung 4.65 c). Nach 15 min Ultraschallbehandlung sind die meisten Mikropartikel zerfallen, wobei es nach wie vor intakte Partikel gibt (Abbildung 4.65 c, blaue Kreise), und auch der PDI noch bei 0,6 liegt. Die DLS-Messungen ab 30 min Ultraschallbehandlung zeigen, dass die Mikropartikel nahezu auf Primärpartikelgröße dispergiert werden konnten, was auch die REM-Aufnahmen bestätigen können. Der hydrodynamische Durchmesser der dispergierten Silica-NP liegt bei ungefähr 100 nm, während die Ausgangspartikel einen mittleren Durchmesser von 80 nm besitzen. Nach einer Ultraschallbehandlung von mindestens 30 min sind die nanostrukturierten Mikropartikel weitestgehend zerfallen und nur vereinzelt noch größere Aggregate bzw. intakte Mikropartikel vorhanden.

⁸Vergleiche^[370] Seite 21 ff. und^[371] Seite 24 ff.

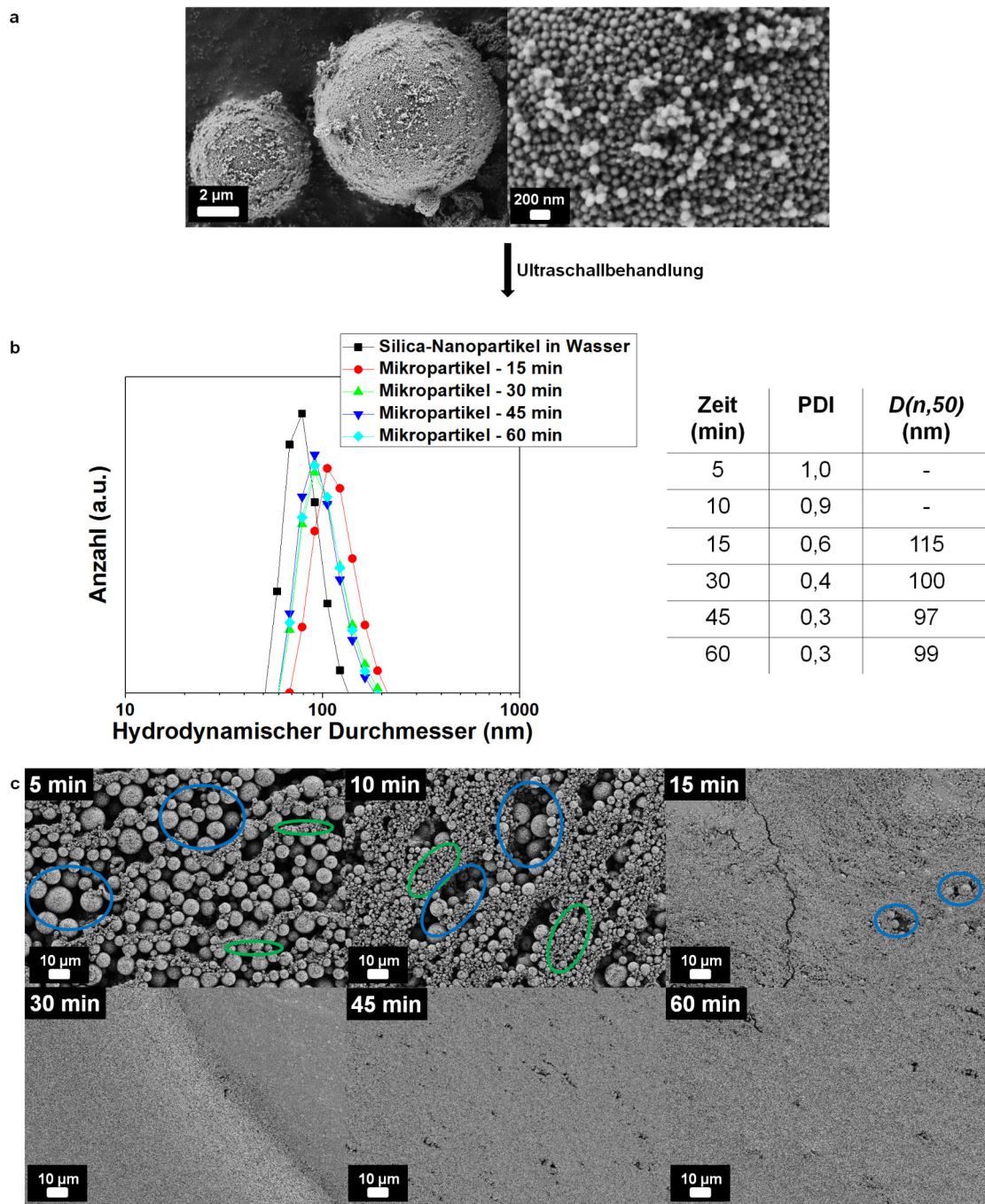


Abbildung 4.65. REM-Aufnahmen der nanostrukturierten Mikropartikel aus mit Melpers[®] modifizierten Silica-NP bei zwei verschiedenen Vergrößerungen (a). DLS-Messung der kolloidalen Ausgangssilica-NP und der dispergierten Silica-NP in Wasser, die nach 15, 30, 45, 60 min Ultraschallbehandlung der Mikropartikel wieder vereinzelt vorliegen sowie Angabe des PDIs und des $D(n,50)$ -Wertes (b). REM-Aufnahmen der dispergierten Proben nach 5, 10, 15, 30, 45, 60 min (c). Blaue Kreise: Mikropartikel; grüne Kreise: dispergierte Nanopartikel.

Für detailliertere Untersuchungen wurden die Mikropartikel in ein Hydrogel eingemischt und rheometrische Messungen durchgeführt. Hydrogele sind Polymere, welche in der Lage sind, große Mengen Wasser aufzunehmen und zu quellen.^[372] Wegen dieser Eigenschaften sind sie für biomedizinische Anwendungen, wie als Tinten für den 3D-Biodruck, geeignet. In dieser Arbeit wurde ein nicht kommerziell erhältliches thermoresponsives Polymer verwendet. Bei Raumtemperatur ist das Polymer wasserlöslich und sobald eine bestimmte Temperatur erreicht wird (LCST: lower critical solution temperature), fängt es an zu gelieren.^[373] Das Polymer, Poly(2-Oxazin)-*block*-Poly(2-Oxazolin) kann über eine lebende kationische Ringöffnungspolymerisation hergestellt werden (Abbildung 7.1).^[374]

Um eine ungefüllte Referenz zu bekommen, wurde Poly(2-Oxazin)-*block*-Poly(2-Oxazolin) 30 min bei einer Schergeschwindigkeit von 3000 s^{-1} geschert. Anschließend wurde es gefriergetrocknet und mittels REM untersucht (Abbildung 4.66). Die Oberfläche des Hydrogels wirkt sehr glatt, was die Beurteilung des Dispergierungsgrades der Mikropartikel vereinfacht.

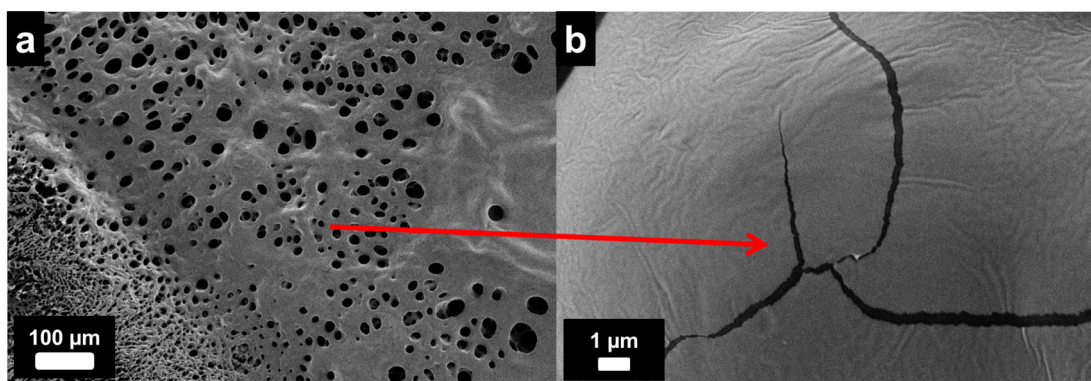


Abbildung 4.66. REM-Aufnahmen von Poly(2-Oxazin)-*block*-Poly(2-Oxazolin) nach 30 min Scherung mit einer Schergeschwindigkeit von 3000 1/s bei zwei verschiedenen Vergrößerungen.

Erste Voruntersuchungen für das Poly(2-Oxazin)-*block*-Poly(2-Oxazolin)-Silica-System zeigten, dass eine Schergeschwindigkeit von 1000 s^{-1} ausreicht, um die Mikropartikel zu scheren und in Nanopartikel zu dispergieren. Um die Scherdauer zu bestimmen, bei der die Mikropartikel zerfallen, wurden Scherversuche mit verschiedenen Zeiten 10, 15, 20, 25, 30 min durchgeführt. Bei einer Scherdauer von 30 min sind die Mikropartikel zerfallen, und es sind fast keine intakten Mikropartikel oder großen Aggregate auf den REM-Aufnahmen zu sehen (Abbildung 4.67 a1,2, grüner Kreis).

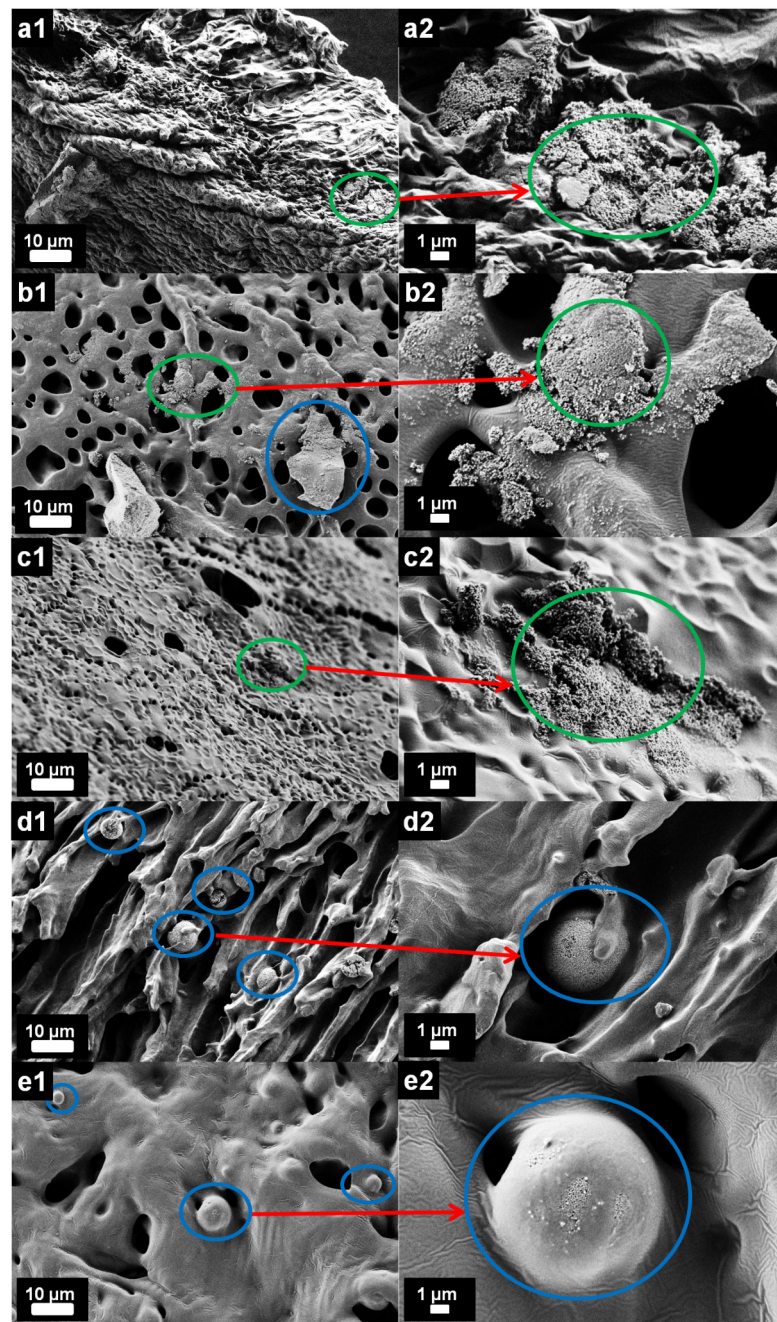


Abbildung 4.67. REM-Aufnahmen der in Poly(2-Oxazin)-*block*-Poly(2-Oxazolin) eingearbeiteten nanostrukturierten Mikropartikel (1 Gew.-%) nach der Scherung mit einer Schergeschwindigkeit von 1000 1/s und einer Zeit von 30 min (a1,2), 25 min (b1,2), 20 min (c1,2), 15 min (d1,2) und 10 min (e1,2) bei jeweils zwei verschiedenen Vergrößerungen. Blaue Kreise: Mikropartikel; grüne Kreise: dispergierte Nanopartikel.

Da es sich hier um eine mikroskopische Charakterisierungsmethode handelt, die nur einen sehr kleinen Teil der Probe untersuchen kann, wurden für die Beurteilung der Proben weitere REM-Aufnahmen, zusätzlich zu den hier gezeigten Aufnahmen, hinzugezogen. Wird die Scherdauer um 5 min verringert, so können neben den dispergierten Silica-NP auch vermehrt größere Aggregate beobachtet werden (Abbildung 4.67 b1,2, grüner Kreis = dispergierte Silica-NP, blauer Kreis = Aggregate). Allgemein kann beobachtet werden, dass mit einer abnehmenden Scherdauer viele intakte Mikropartikel und kaum dispergierte Nanopartikel vorhanden sind (Abbildung 4.67 d1,2, e1,2 blauer Kreis = Aggregate). Aus den Ergebnissen kann geschlossen werden, dass bei einer Schergeschwindigkeit von 1000 s^{-1} eine Scherdauer von 30 min erforderlich ist, um die Mikropartikel zu scheren.

Um den Einfluss der Schergeschwindigkeit genauer zu untersuchen, wurden Scherversuche bei einer Scherdauer von 30 min und Schergeschwindigkeiten von 750 s^{-1} , 500 s^{-1} und 250 s^{-1} durchgeführt. Die REM-Aufnahmen zeigen bei allen Schergeschwindigkeiten sowohl intakte Mikropartikel als auch dispergierte Nanopartikel (Abbildung 4.68), was wahrscheinlich auf eine nicht ausreichende Scherrate zurückzuführen ist. Zudem ist das hier verwendete Platte-Platte-Messsystem für die Scherversuche nur bedingt geeignet, da die Schergeschwindigkeit nicht über die gesamte Scherfläche konstant ist und die Probe somit inhomogen geschert wird.⁹

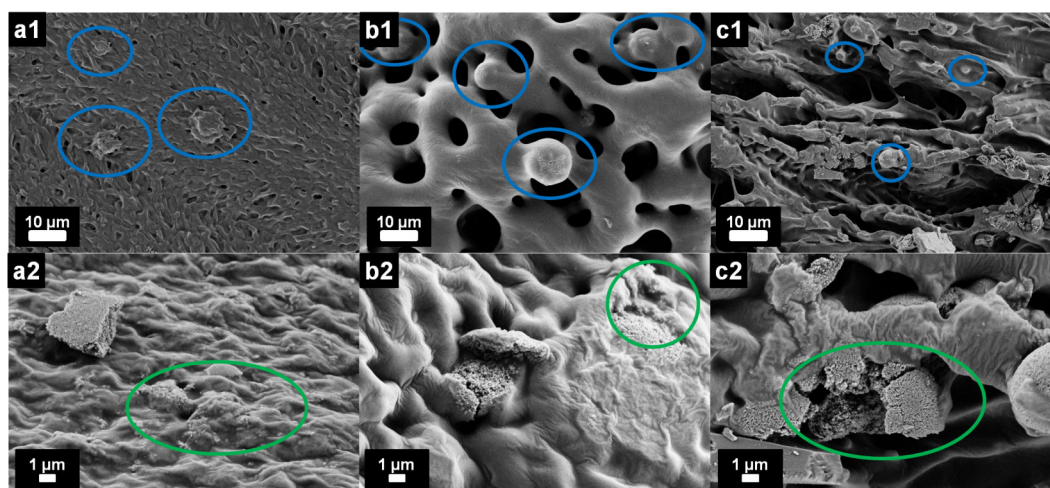


Abbildung 4.68. REM-Aufnahmen der in Poly(2-Oxazin)-*block*-Poly(2-Oxazolin) eingearbeiteten nanostrukturierten Mikropartikel (1 Gew.-%) nach der Scherung mit einer Scherzeit von 30 min und Schergeschwindigkeiten von 750 1/s (a), 500 1/s (b) und 250 1/s bei zwei verschiedenen Vergrößerungen. Blaue Kreise: Mikropartikel; grüne Kreise: dispergierte Nanopartikel.

⁹Vergleiche^[375] Seite 254 f.

Um den Einfluss der Schergeschwindigkeit mit dem der Scherdauer zu vergleichen, wurde der Grad der Dispergierung anhand der REM-Aufnahmen von 0 intakten Mikropartikeln bis 6 dispergierten Nanopartikeln eingeteilt. Die Einteilung basiert auf Einschätzungen anhand von REM-Aufnahmen und ist somit nicht für die komplette Probe aussagekräftig. Die Ergebnisse sind in einem 3D-Plot dargestellt (Abbildung 4.69). Nach einer Scherdauer von 10 min bei 1000 s^{-1} sind in etwa genauso viele intakte Mikropartikel in der Probe, wie bei einer Schergeschwindigkeit von 500 s^{-1} und einer Dauer von 30 min. Mit zunehmender Scherdauer und Schergeschwindigkeit nimmt der Grad der Dispergierung zu. Ab einer Scherdauer von 25 min verändert sich der Grad der Dispergierung kaum, während eine starke Zunahme beim Erhöhen der Schergeschwindigkeit von 750 s^{-1} auf 1000 s^{-1} beobachtet werden kann.

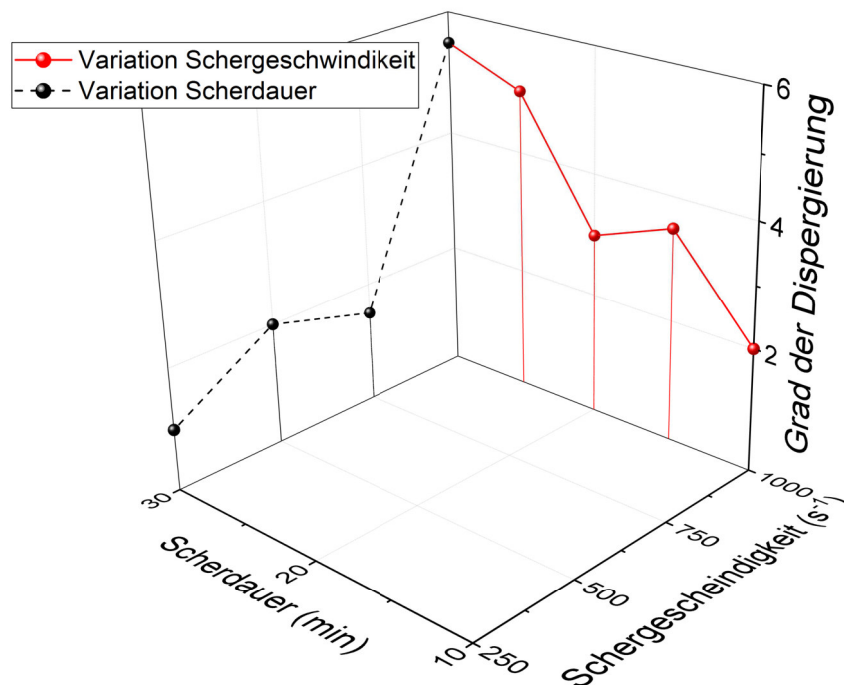


Abbildung 4.69. 3D-Darstellung des Dispergierungsgrades der nanostrukturierten Mikropartikel unter Einwirkung von Scherkräften. Der Dispergierungsgrad wurde anhand der REM-Aufnahmen von 0 - 6 festgelegt (0: intakte Mikropartikel; 6: dispergierte Nanopartikel).

Um die Anwendbarkeit der nanostrukturierten Mikropartikel als Schersensor in realen Systemen zu testen, wurden die Partikel mittels Extrusionsdruck, welcher die verbreitetste Methode des 3D-Biodrucks ist, verdrukt. Hierbei wird das Material durch eine Nadel mechanisch oder pneumatisch extrudiert.^[376] Für den Extrusionsdruck wurden Drücke von 50 kPa, 78 kPa und 100 kPa gewählt. In diesem Bereich konnten Stränge gedruckt

und somit stabile Fasern erhalten werden. In Abbildung 4.70 sind REM-Aufnahmen bei zwei verschiedenen Vergrößerungen für jeden Druck zu sehen. Bei einem hohen Druck (100 kPa) können sowohl intakte Mikropartikel, als auch dispergierte Nanopartikel beobachtet werden, während bei einem sehr niedrigen Druck ausschließlich intakte Mikropartikel zu erkennen sind. Dies ist ein Hinweis darauf, dass die Scherung während des Drucks zu niedrig oder die Verweilzeit in der Nadel, bei der die Scherkräfte auftreten, zu kurz ist. Zusätzlich ist die Scherung in der Nadel inhomogen und somit erfahren nicht alle Mikropartikel die gleichen Scherkräfte.

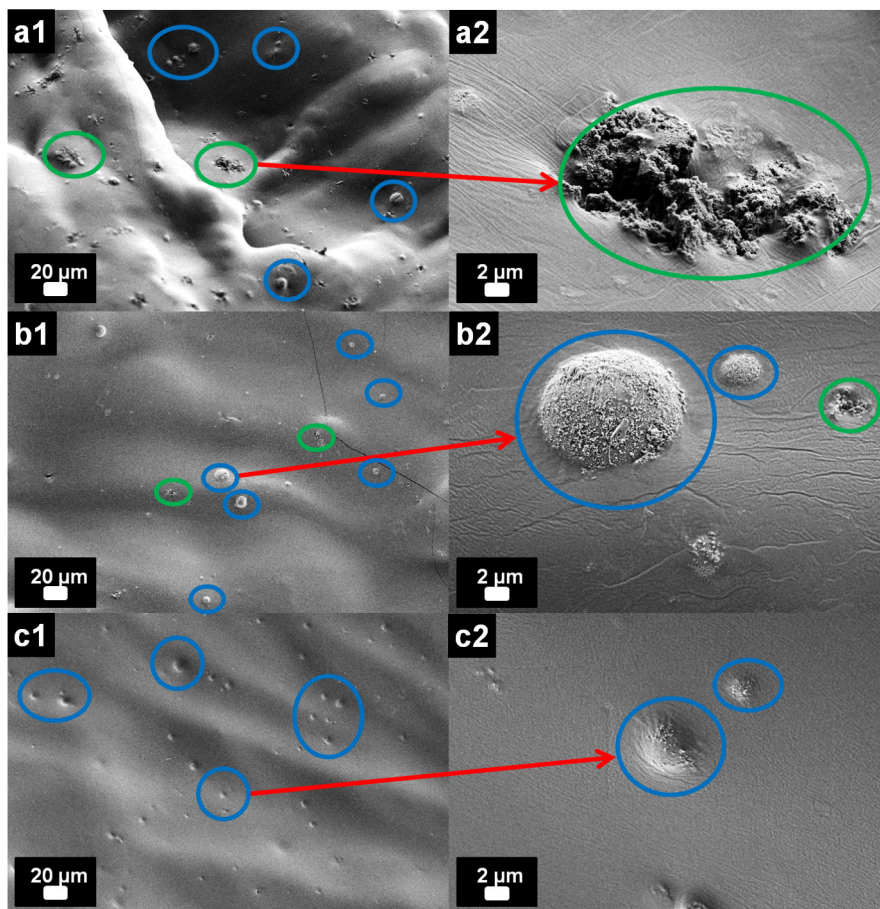


Abbildung 4.70. REM-Aufnahmen von 1 Gew.-% nanostrukturierten Mikropartikel bestehend aus Silica-NP, die mit Melpers[®] modifiziert wurden, in Poly(2-Oxazin)-*block*-Poly(2-Oxazolin) nach dem Extraktionsdruck mit Drücken von 50 kPa, 75 kPa und 100 kPa bei zwei verschiedenen Vergrößerungen. Blaue Kreise: Mikropartikel; grüne Kreise: dispergierte Nanopartikel.

4.6.1. Zusammenfassung

In diesem Abschnitt wurde eine mögliche Anwendung der nanostrukturierten Mikropartikel als Schersensor untersucht. Für eine vollständige Dispergierung der Mikropartikel in die Nanopartikel sind hohe Scherkräfte erforderlich. Bei den rheometrischen Untersuchungen konnte mit einer Schergeschwindigkeit von 1000 s^{-1} und einer Scherdauer von 30 min eine gute Dispergierung der Mikropartikel erzielt werden. Für den Extrusionsdruck sind diese Scherdauern jedoch zu lange, da die Scherkräfte nur in der Nadel auftreten und die Biotinte eine Austrittsgeschwindigkeit von 1 - 40 mm/s besitzt.^[369] Damit liegt die Aufenthaltszeit der Mikropartikel in der Nadel bei wenigen Sekunden, was nicht ausreichend für eine Scherung ist. Somit sind die Mikropartikel für diese System nicht als Schersensoren geeignet. Vielleicht könnten durch eine andere Modifizierung der Nanopartikel Agglomerate erhalten werden, die bei geringeren Scherkräften zerfallen, was jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter untersucht wurde.

III. *Erweiterung des Ansatzes zur Herstellung nanostrukturierter Mikropartikel auf Hydroxid-basierte Systeme*

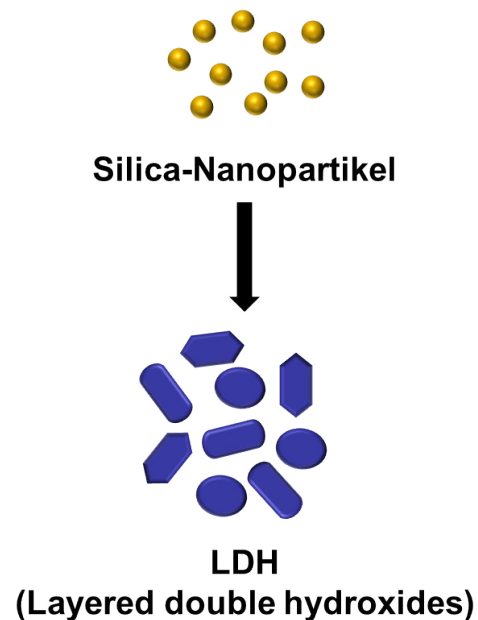


Abbildung 4.72. Übertragung der Synthese der nanostrukturierten Mikropartikel auf Layered double hydroxides.

Bisher konnte gezeigt werden, dass das System zur Modifizierung von Silica-Partikeln auf Eisenoxid-NP übertragen werden kann. Dass es sich bei den nanostrukturierten Mikropartikeln mit einstellbarem Zerfall um einen allgemeingültigen Ansatz für Nanopartikel mit Hydroxygruppen auf der Oberfläche handelt, sollte gezeigt werden, indem das vorhandene System auch auf Layered double hydroxides (LDHs) übertragen wurde (Abbildung 4.72).

4.7. Layered double hydroxides

Da LDHs wie auch Silica-NP Hydroxygruppen auf der Oberfläche besitzen, können sie ebenfalls über den Hydrolyse-Kondensations-Mechanismus modifiziert werden und eignen sich daher hervorragend als weiteres Ausgangspartikelsystem für die nanostrukturierten Mikropartikel. In dieser Arbeit wurden LDHs verwendet, die mittels Fällungsreaktion und Carbonat als Anion hergestellt wurden. Die Summenformel kann mit $[\text{Mg}_{0,75}\text{Al}_{0,25}(\text{OH})_2](\text{CO}_3)_{0,125} \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ beschrieben werden.^[377]

4.7.1. Charakterisierung LDH-basierter nanostrukturierter Mikropartikel

Die Herstellung der nanostrukturierten Mikropartikel aus LDHs erfolgte über die gleiche Syntheseroute wie bei den Silica-NP. Die LDH-Partikel wurden in einer wässrig-ethanolischen Dispersion mit OCTEO modifiziert (2/3 und 1), aufgereinigt und anschließend sprühgetrocknet. Die erhaltenen Mikropartikelpulver wurden mittels REM-Aufnahmen untersucht (Abbildung 4.73).

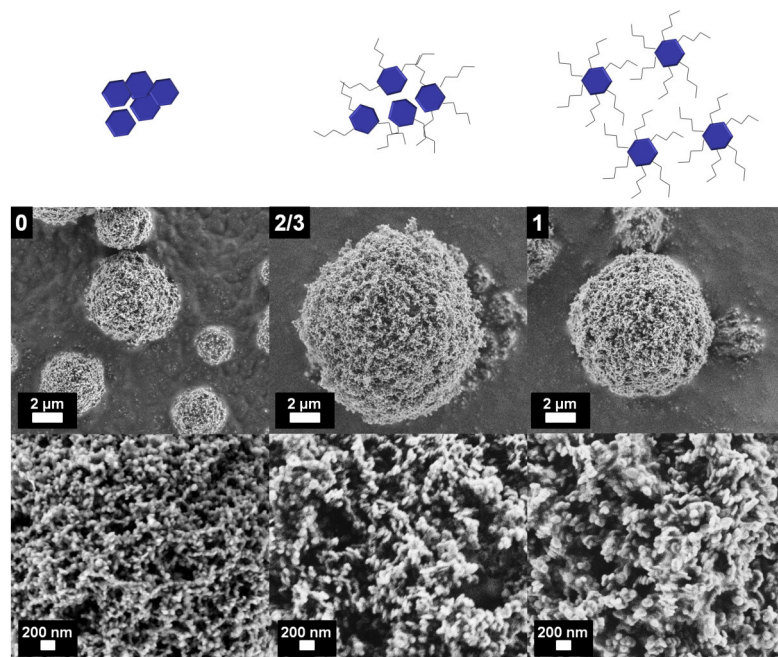


Abbildung 4.73. REM-Aufnahmen der sprühgetrockneten LDHs mit verschiedenen Modifizierungsgraden: unmodifizierte (0) LDH-Partikel, teilmodifizierte LDH-Partikel (2/3) und vollmodifizierte LDH-Partikel (1) bei zwei verschiedenen Vergrößerungen.

Die drei verschiedenen Partikeltypen (unmodifiziert (0), teilmodifiziert (2/3) und vollmodifiziert (1)) besitzen alle eine raue Oberfläche, im Gegensatz zu den Mikropartikeln aus Silica-NP, bei denen die unmodifizierten Partikel eine sehr glatte Oberfläche hatten. Bei großen Vergrößerungen sind leichte strukturelle Unterschiede für die mit OCTEO modifizierten Mikropartikel (2/3, 1) und die unmodifizierten LDHs zu erkennen. Da anhand der REM-Aufnahmen aber keine weiteren Aussagen über die Eigenschaften der Partikel getroffen werden konnten, wurden IR- und TG-Messungen gemacht.

Die FTIR-Spektren der unmodifizierten und modifizierten (2/3, 1) LDHs sind in Abbildung 4.74 a zu sehen. Die für LDHs typische breite Bande im Bereich von 3600 - 3300 cm^{-1} und die Bande bei 1636 cm^{-1} entsprechen den OH-Streckschwingungen der Wassermoleküle sowie den H-Brücken zwischen den Hydroxygruppen. Der Peak bei 1373 cm^{-1} kann der Streck- und Biegeschwingung der CO_3^{2-} -Ionen in der Zwischenschicht zugeordnet werden.^[68,378,379] Im Vergleich zu den unmodifizierten LDHs können neue Banden im Bereich von 2960 - 2855 cm^{-1} für die modifizierten LDHs beobachtet werden. Die Banden können wie auch bei den Silica-Partikeln (Abbildung 4.10) den CH_2 - und CH_3 -Streckschwingungen der Octylgruppe zugeordnet werden.^[128]

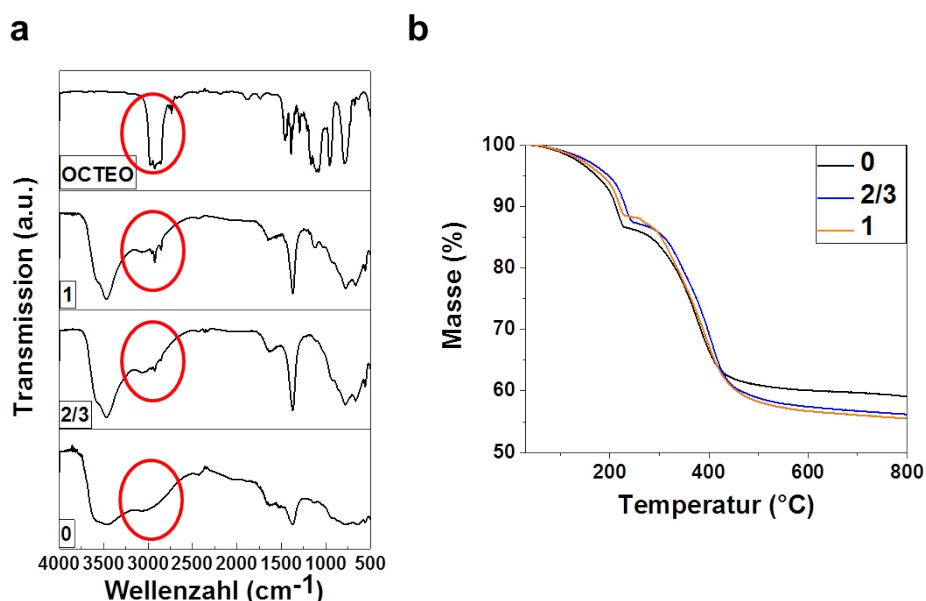


Abbildung 4.74. FTIR-Spektrum der sprühtrockneten LDHs, die zu verschiedenen Graden mit OCTEO modifiziert wurden (0, 2/3, 1) (a). Die erfolgreiche Modifizierung der LDHs kann deutlich anhand der Intensitätszunahme der für OCTEO charakteristischen Banden zwischen 3000 und 2800 cm^{-1} beobachtet werden (rote Kreise). TG-Analyse der zu verschiedenen Graden mit OCTEO modifizierten LDH-Partikel (0, 2/3, 1) (b).

Zusätzlich zu den FTIR-Spektren wurden TG-Messungen gemacht (Abbildung 4.74 b). Es können drei Hauptregionen beobachtet werden:^[378,380,381] (1) Der Masseverlust bis 250 °C, der auf die Verdampfung von Wasser in den Zwischenschichten und adsorbiertes Wasser zurückgeführt werden kann. (2) Die Zersetzung von Wassermolekülen durch Dehydroxylierung bis 400 °C und (3) die Zersetzung von CO₃²⁻-Ionen in den Zwischenschichten.^[378] Zusätzlich kann bei den modifizierten LDHs (2/3, 1) ein Masseverlust ab 250 °C beobachtet werden, der aus der Zersetzung der Organik (OCTEO) resultiert. Ähnlich wie bei den voll- und 2/3-modifizierten Silica-NP ist der Masseverlust durch die Organik bei den voll- und 2/3-modifizierten LDHs ähnlich. Die Restmasse von (1) beträgt 55 %, die von (2/3) 56 %. Wird der Masseverlust zwischen 250 und 900 °C für alle drei Modifizierungsgrade verglichen, so ist der Masseverlust für die vollmodifizierten LDHs (1) 6 % höher und für die teilmodifizierten (2/3) 4 % höher als der für die unmodifizierten LDH-Partikel (0), was auf die Zersetzung der Organik zurückzuführen ist (Tabelle 4.11).

Tabelle 4.11. Masseverlust der zu verschiedenen Graden mit OCTEO modifizierten LDHs im Vergleich mit den berechneten und verwendeten Mengen an OCTEO. Gewichtszusammensetzung aus den TGA-Messungen (grau hinterlegter Bereich).

OCTEO-Bedeckung	Wasser ¹ Gew.-%	Wasser und stark adsorbierte Substanzen ² Gew.-%	Rest Gew.-%	Eingesetzte Mengen org. Bestandteile Gew.-%
0	14	27	59	0
2/3	13	31	56	8,4
1	12	33	55	13,1

¹ Masseverlust < 250 °C, resultiert aus dem Verdampfen des Wassers, welches an der Partikeloberfläche adsorbiert war, und dem Wasser zwischen den Schichten.

² Masseverlust 250 - 900 °C, resultiert aus der Dehydroxylierung, der Zersetzung der Carbonationen in den Zwischenschichten und aus der Zersetzung der Organik.

Mit den vollmodifizierten LDHs wurden Dispergierbarkeitsuntersuchungen in verschiedenen Flüssigkeiten gemacht (Abbildung 4.75 a). Wie auch bei den Mikropartikeln aus Silica-NP schwimmt das Mikropartikelpulver aus LDHs auf der Wasseroberfläche, während es sich in Cyclohexan gut dispergieren lässt. Werden die LDHs in Toluol dispergiert, ist eine klare Flüssigkeit zu sehen. Dies wird durch die ähnlichen Brechungsindizes von LDH ($n = 1,45 - 1,5$)^[382] und Toluol ($n = 1,49$) verursacht. Werden die Partikeldispersionen der verschiedenen Flüssigkeiten mittels DLS vermessen, wird der erste

visueller Eindruck bestätigt (Abbildung 4.75 b). In Cyclohexan lassen sich die LDHs auf Primärpartikelebene dispergieren, während in Ethanol und 2-Propanol noch Agglomerate vorhanden sind. Aufgrund der ähnlichen Brechungsindizes konnten in Toluol keine DLS-Messungen gemacht werden. Diese Ergebnisse korreliert mit den Ergebnissen für das Silica- und Eisenoxidsystem.

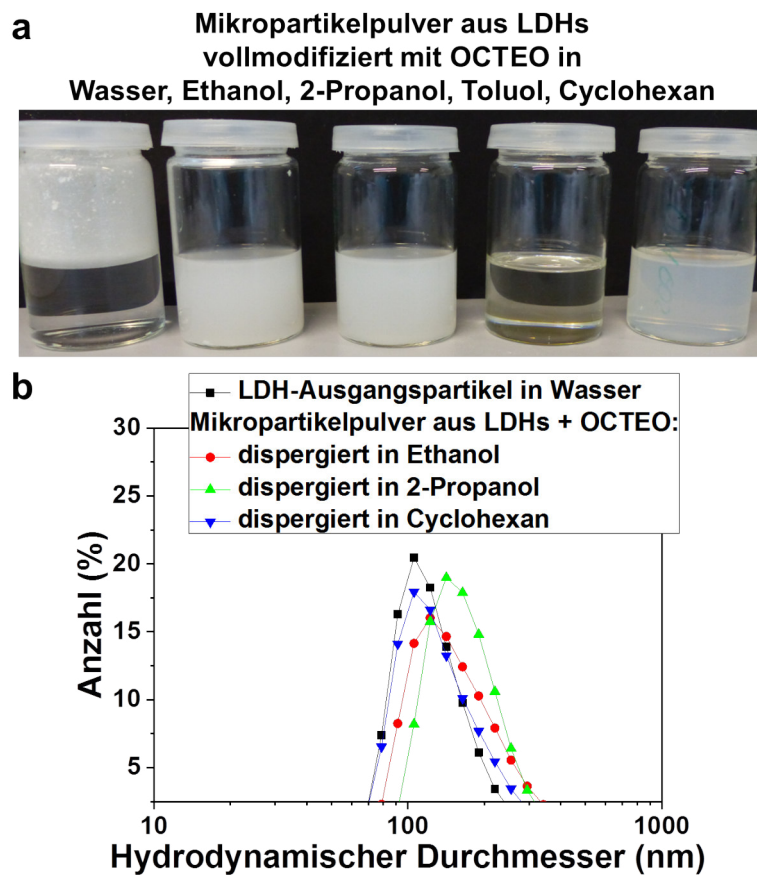


Abbildung 4.75. LDHs dispergiert in verschiedenen Flüssigkeiten (a) und DLS-Messung der LDH-Ausgangspartikel in Wasser und DLS-Messungen der sprühtrockneten vollmodifizierten LDHs (1) in verschiedenen Flüssigkeiten (b).

4.7.2. Charakterisierung der Polydimethylsiloxan-LDH-Komposite

Um den Dispergiergrad der Mikropartikel zu untersuchen, wurden die Mikropartikelpulver aus LDHs in PDMS eingearbeitet. Wie auch bei den Mikropartikeln aus Silica-NP wurden 20 Gew.-% Füllstoff mit PDMS und dem Vernetzter in einem Freifallmischer gemischt und anschließend bei 100 °C im Ofen vernetzt. Aus den entstandenen Kompositen wurden Probenkörper für die Dehnungsamplitudentests ausgestanzt und dünne Streifen für die REM-Untersuchung ausgeschnitten.

In den REM-Aufnahmen sind deutliche Unterschiede für die verschiedenen modifizierten Partikel zu sehen (Abbildung 4.76). Die Mikropartikel aus unmodifizierten LDHs (0) zerfallen in große Aggregate, während sich die vollmodifizierten LDHs (1) vereinzelt in der Matrix verteilen. Bei den 2/3-modifizierten LDHs können sowohl vereinzelt Primärpartikel als auch kleinere Aggregate beobachtet werden. Auch dieses Ergebnis korreliert mit den Ergebnissen für das Silica- und Eisenoxid-System. Bei allen drei Partikelsystemen konnten die vollmodifizierten Nanopartikel wieder auf Primärpartikelgröße dispergiert werden, während die unmodifizierten Partikel als große Aggregate vorlagen.

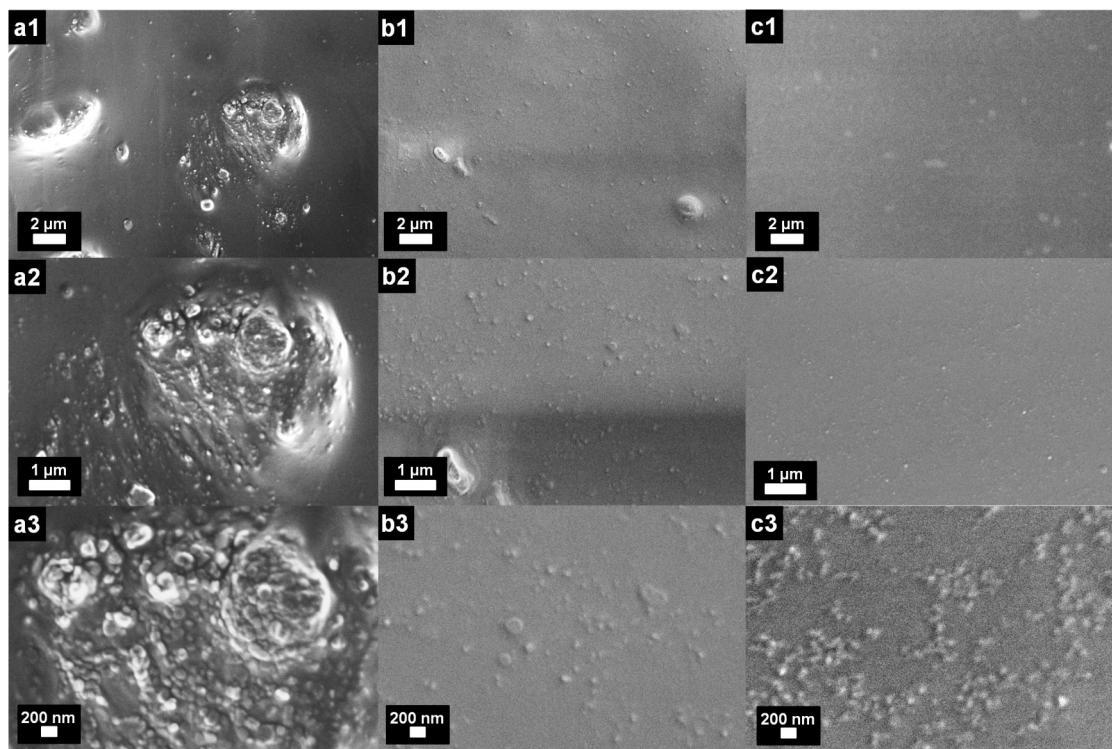


Abbildung 4.76. REM-Aufnahmen der in PDMS eingearbeiteten nanostrukturierten Mikropartikel bestehend aus LDHs mit verschiedenen Modifizierungsgraden (unmodifiziert (0) (a), teilmodifiziert (2/3) (b) und vollmodifiziert (1) (c)) bei verschiedenen Vergrößerungen.

Um die mechanische Verstärkung der LDHs zu untersuchen, wurden Dehnungsamplitudentests durchgeführt (Abbildung 4.77). Im Gegensatz zur reinen PDMS-Probe nimmt das Speichermodul G' durch die Einarbeitung von 20 Gew.-% Füllstoff zu. Der höchsten Wert für G' kann mit den 2/3-modifizierten LDHs erreicht werden. Der Wert liegt um 3,5-fach höher als der für reines PDMS. Für alle PDMS-LDH-Komposite kann, wie auch schon bei den PDMS-Silica-Kompositen, eine sigmodale Abnahme für G' mit zunehmender Dehnungsamplitude beobachtet werden, die von einem charakteristischen Peak im Verlustmodul G'' begleitet wird. Die Abnahme von G' resultiert aus dem Zusammenbruch des Füllstoffnetzwerks bei großen Deformationen/Dehnungen (Payne-Effekt). Wird G' des LDH-Systems mit dem des Silica-Systems verglichen, so können in beiden Systemen die höchsten Werte und damit eine maximale Verstärkung bei kleinen Deformationen für die zu 2/3-modifizierten LDHs bzw. 2/3-modifizierten Silica-NP gefunden werden. In den REM-Aufnahmen können für die 2/3-Modifizierung teilweise vereinzelte Nanopartikel und teilweise kleinere Aggregate beobachtet werden, was zu einer maximalen mechanischen Verstärkung der Komposite führt. Dass die Aggregatsstruktur eine entscheidende Rolle bei der Verstärkung von Polymer-Systemen spielt, wurde schon in Kapitel 4.5.2 diskutiert. Im Vergleich zum Silica-System liegen die Werte für G' im LDH-System für alle Modifizierungsgrade (0, 2/3, 1) höher. Die Fehlerbalken für 0 und 2/3 sind deutlich höher als bei 1. Dies könnte mit der Aggregatsstruktur der LDHs, die zu einer inhomogenen Füllstoffverteilung führt, begründet werden.

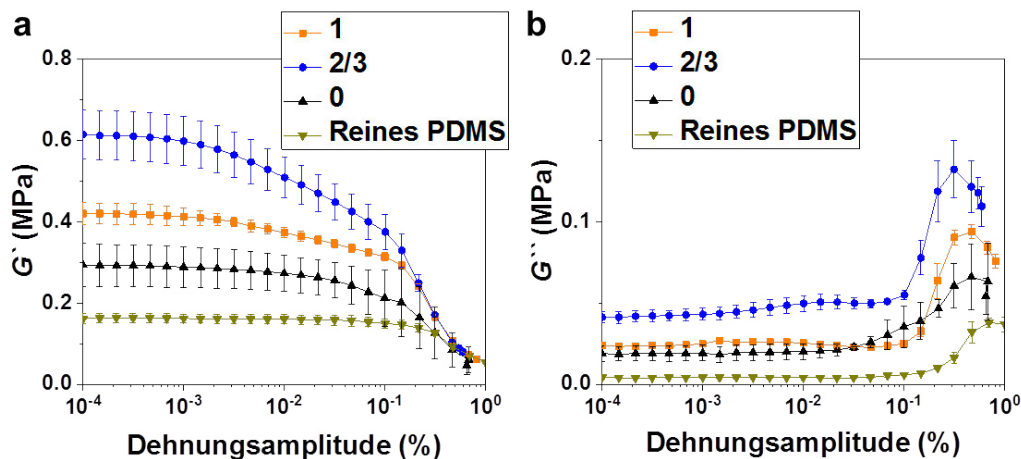


Abbildung 4.77. Dehnungsamplitude in Abhängigkeit vom Speichermodul G' (a) und Verlustmodul G'' (b) für reines PDMS und PDMS mit 20 Gew.-% nanostrukturierten Mikropartikeln aus LDHs mit verschiedenen Modifizierungsgraden (unmodifiziert (0), teilmodifiziert (2/3) und vollmodifiziert (1)).

4.7.3. Anwendung als Flammenschutzmittel

Eine mögliche Anwendung für LDHs ist die als Flammenschutzmittel, wofür die Partikel meistens in eine Polymermatrix eingearbeitet werden. Durch die Zersetzung der Schichtmaterialien wird der Flamme Energie entzogen. Wie aus den TG-Messungen hervorgeht, verdampft zunächst eine größere Menge Wasser, bevor CO₂ aus den Carbonat-Ionen frei wird, welches die Pyrolysegase, die beim Brand entstehen, verdünnt und dadurch flammhemmend wirkt.^[383] Zusätzlich ermöglichen die LDH-Partikel die Bildung einer verkohlten Schicht auf der brennenden Oberfläche, die die Emission von Kohlenstoffmonoxid in der Anfangsphase der Verbrennung verringert sowie eine Barriere gegen Gase und Wärme bildet.^[69,384] Für die flammhemmenden Eigenschaften ist es wichtig, dass sich die LDHs in einer polymeren Matrix gut dispergieren und somit über die ganze Matrix verteilen lassen.^[69]

In Abbildung 4.78 sind vereinfachte Flammtests mit den PDMS-LDH-Kompositen zu sehen. Die Komposite wurden dafür mit einer Rasierklinge in gleich große Teststücke geschnitten und anschließend an einem Ende mit einer Klemme befestigt. Am anderen Ende wurde das Komposit angezündet und die Verbrennungen in Momentaufnahmen festgehalten. Neben den PDMS-LDH-Kompositen wurde ein reines PDMS-Komposit als Referenz untersucht. Die Probe mit vollmodifizierten (1) LDHs brennt mit 2 min am kürzesten, während die anderen Komposite erst nach 2,30 min nicht mehr brennen. Die kurze Brenndauer, kann mit der guten Verteilung der LDHs in der Polymermatrix begründet werden. Die mit unmodifizierten LDHs (0) gefüllten Kompositen verbrennen dagegen diskontinuierlich. Der Brennvorgang stoppt immer wieder und es fallen kleinere Stücke ab. Das kann damit begründet werden, dass die Mikropartikel in der Matrix intakt bleiben oder in große Aggregate zerfallen, was eine inhomogenen Verteilung in der Matrix zur Folge hat und gleichzeitig ein Zerfallen des Komposit während des Verbrennens begünstigt. Die 2/3-Probe zeigt wiederum ein ganz anderes Verbrennungsverhalten. Ähnlich wie die unmodifizierten LDHs (0) verbrennt die Probe diskontinuierlich und der Brennvorgang stoppt temporär, der Polymerstrang bleibt jedoch intakt. Er verformt sich lediglich und es bilden sich seitlich kleinere Einbuchtungen entlang des Hauptstranges (Abbildung 4.78 c Bild bei 2 und 2,30 min). Dies ist sehr wahrscheinlich auf die Mischung aus gut dispergierten Partikeln und kleineren Aggregaten zurückzuführen. Die Aggregate sorgen ähnlich wie bei den unmodifizierten LDHs für ein Stoppen des Brennvorgangs, während die dispergierten Partikel dafür sorgen, dass der Polymerstrang ganz bleibt. Das Brennverhalten der Komposite verändert sich in Abhängigkeit vom Modifizierungsgrad der LDH-Partikel. Je besser die LDHs in der Matrix verteilt sind, umso brandhemmender wirken sie.

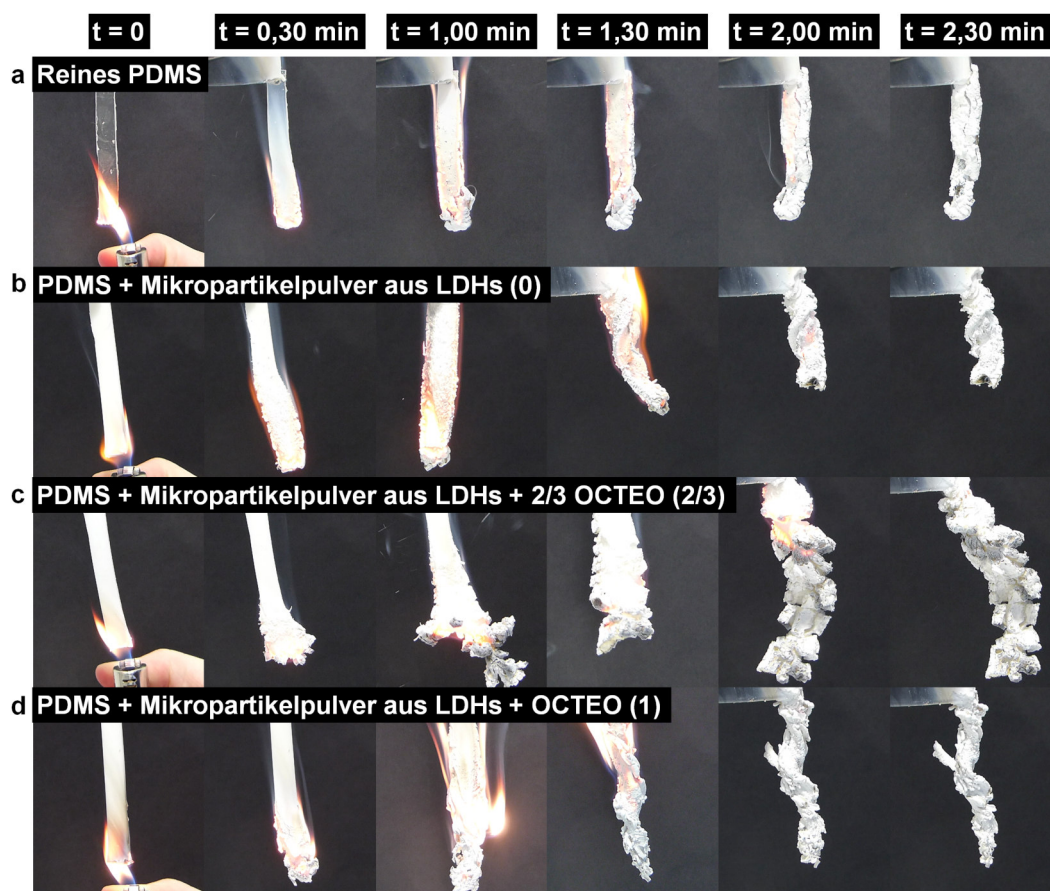


Abbildung 4.78. Flammtests mit reinem PDMS und PDMS mit 20 Gew.-% nanostrukturierten Mikropartikeln aus LDHs mit verschiedenen Modifizierungsgraden (unmodifiziert (0), teilmodifiziert (2/3) und vollmodifiziert (1)).

4.7.4. Zusammenfassung

Das System zur Modifizierung von Silica-Partikeln konnte erfolgreich auf LDH übertragen werden. Die Mikropartikel aus LDHs zeigten ähnliche Eigenschaften wie auch schon die Mikropartikel aus Silica-NP. Mit zunehmendem Modifizierungsgrad ließen sich die Partikel besser in einer polymeren Matrix dispergieren. Die Verstärkung der PDMS-Komposite war für die teilmodifizierten Partikel (2/3) maximal, da hier sowohl vereinzelte Primärpartikel als auch kleinere Aggregate vorlagen. Das führte zu einer stärkeren Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkung im Komposit und damit zu einer mechanischen Verstärkung bei kleinen Deformationen/Dehnungen. Auch die Verbrennungseigenschaften ließen sich mit dem Grad der Modifizierung der primären LDHs steuern und verbessern.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Synthese und Charakterisierung von nanostrukturierten Mikropartikelpulvern mit einstellbarem Zerfalls- und Dispergierungsverhalten und deren Anwendung als verstärkender Füllstoff sowie deren Eignung für Sensoranwendungen. Sie ist in drei Teilbereiche gegliedert: Der erste Teil beschreibt die Synthese der nanostrukturierten Mikropartikelpulvern durch Sprühtrocknung von kolloidalen oxidischen (silicatischen und eisenoxidischen) Nanopartikeln. Es wird ausgeführt, wie durch Variation der Art und Größe der Primärpartikel und deren mengenanteiligen Kombination Mikropartikel unterschiedlichster nanostruktureller Maserung und Ausprägung erhalten wurden. Das Spektrum dieser Partikel reichte von homogen verteilten Strukturen bis hin zu Kern-Satellit-Struktur, von kontrollierter Aggregation bis hin zur vollständigen Dispergierbarkeit. Im zweiten Teil der Arbeit wurden die Partikel im Hinblick auf ihre Eignung und Verwendung als Füllstoffe für Elastomer-Matrices untersucht. Im Fokus stand die Verstärkungswirkung und die Korrelation mit dem Dispergierverhalten in PDMS. Im dritten Teil der Arbeit wurde das Syntheseprinzip der Herstellung nanostrukturierter Mikropartikel auf Hydroxid-basierte Systeme wie LDHs erweitert.

Teil I: Von Silica-NP zu nanostrukturierten Mikropartikeln mit einstellbarem Zerfallsverhalten

Um nanostrukturierte Mikropartikel mit einem integrierten Zerfallsverhalten zu erzeugen, wurden zunächst kolloidale Silica-NP mit einer Größe von 20 nm abgestuft mit unterschiedlichen Mengen (0, 1/10, 1/5, 1/3, 1/2, 2/3, 1) eines hydrophobierend wirkenden Silans (Triethoxyoctylsilan, OCTEO) modifiziert. Neben den beiden Extremen der vollständigen und unmodifizierten Varianten (1 und 0) wurden teilweise modifizierte Zwischenstufen erhalten, indem die Silanmenge auf 2/3, 1/2, 1/3, 1/5 und 1/10 im Vergleich zu den vollmodifizierten Silica-NP verringert wurde. Die modifizierten Nanopartikel zeigten beim Dispergieren in verschiedenen Flüssigkeiten (Wasser, Toluol) eindeutige und graduell klar differenzierbare Unterschiede in Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad der Partikeloberfläche mit dem Silan. Wie erwartet nahm das hydrophobe Verhalten der

Nanopartikel mit zunehmendem Bedeckungs- und damit Modifizierungsgrad zu und die Nanopartikel waren in unpolaren Flüssigkeiten wie Toluol gut dispergierbar, während sie in polaren Flüssigkeiten wie Wasser zur Agglomeration und Sedimentation neigten. In einem nächsten Schritt wurden die zu unterschiedlichen Graden mit OCTEO modifizierten kolloidalen Silica-NP mittels Sprühtrocknung in mikroskalige Pulver überführt. Die nanostrukturierten Mikropartikelpulver wurden mit verschiedenen Analysemethoden wie REM-Aufnahmen, BET-, FTIR- und TG-Messungen untersucht, und die Eigenschaften der gebildeten Partikel charakterisiert. Die nanostrukturierten Mikropartikel zeigten auf den REM-Aufnahmen abhängig vom Modifizierungsgrad der Nanopartikel ein sehr unterschiedliches Aussehen. Während die Mikropartikel aus vollständig modifizierten Nanopartikeln eine eher raue Oberfläche besaßen, hatten die aus unmodifizierten Nanopartikeln gebildeten eine sehr glatte, kompakt erscheinende Oberfläche, was als Hinweis auf eine Kondensation und eine damit verbundene Aggregation der Nanopartikel gewertet wurde. Da sich diese Hypothese anhand der Aufnahmen aber nicht beweisen ließ, wurden in einer nächsten weiterführenden Testreihe Nano-Indenter-Experimente unter dem REM mit den aus voll- und unmodifizierten Nanopartikeln aufgebauten Mikropartikeln durchgeführt. Die Ergebnisse bestätigten den ersten Eindruck der REM-Aufnahmen insofern, als das sich die sehr kompakt wirkenden unmodifizierten Partikel nicht mit einer Wolfram-Spitze eindrücken ließen und damit die Hypothese mechanisch stabiler Aggregate untermauerten. Ganz anders verhielten sich die vollmodifizierten Partikel, die mithilfe der Wolfram-Spitze so eingedrückt werden konnten, dass die Nanopartikel aus dem Mikropartikelverbund herausgelöst wurden und teilweise vereinzelt vorlagen. Hier handelte es sich mit hoher Wahrscheinlichkeit um Agglomerate, die unter der Einwirkung einer Scherkraft wieder vereinzelt werden konnten.

Da es mit mikroskopischen Verfahren wie REM nicht möglich war, unmittelbare Aussagen bezüglich der Wechselwirkung der Nanopartikel im Mikropartikel zu treffen, wurden zunächst die Oberflächeneigenschaften mittels BET-, FTIR- und TG-Messungen untersucht. Im Hinblick auf die spätere Anwendung war es sehr wichtig, die Oberflächeneigenschaften der Mikropartikel möglichst umfassend zu charakterisieren, da diese entscheidend zur Dispergierbarkeit der Partikel in einem Matrixsystem beitragen. Mithilfe der FTIR- und TG-Messungen konnte die Anwesenheit und Menge von Silan auf der Partikeloberfläche bestimmt werden. Es zeigte sich ein klarer Trend für die zu verschiedenen Graden mit OCTEO modifizierten Silica-NP. Mit zunehmender Silanmenge nahm sowohl die Intensität der FTIR-Bande für die CH₂- und CH₃-Streckschwingung als auch der Masseverlust zu. Im Gegensatz zu diesen Messungen zeigte sich bei den BET-Messungen kein klarer Trend in Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad der Silica-NP.

Die höchsten Werte für die spezifische Oberfläche hatten Mikropartikel, die aus 1/5- und 1/3-modifizierten Silica-NP bestanden. Eine schlüssige Erklärung wird darin gesehen, dass durch die Alkylgruppen auf der Oberfläche ein Kondensieren der Silica-NP weitestgehend verhindert wurde und gleichzeitig noch genügend Mikroporen vorhanden blieben, die mit den Stickstoffmolekülen wechselwirken konnten.

Neben den Standard-Analysemethoden wurden Dispergierbarkeitsuntersuchungen durchgeführt sowie die Hansen-Dispergierbarkeitsparameter (HDP) und die $E_T(30)$ -Werte mit dem Reichardt-Farbstoff bestimmt. Anhand der Dispergierbarkeitsuntersuchungen konnten erste qualitative Aussagen getroffen werden, ob es sich um hydrophile oder hydrophobe Partikel handelt. Diese ersten Ergebnisse und Trends konnten anschließend mit den HDP und dem RD quantitativ untermauert werden. Die Polarität der Mikropartikel, die aus zu unterschiedlichen Graden mit OCTEO modifizierten Silica-NP aufgebaut waren, nahm mit zunehmender Oberflächenbedeckung ab. Dieser Trend korrelierte mit den aus den FTIR- und TG-Messungen erhaltenen Werten.

Da es mit den Silica-basierten Mikropartikeln nicht möglich war, unmittelbare Aussagen zum Agglomerations- bzw. Aggregationsgrad der Nanopartikel im Mikropartikel zu treffen, wurde das Prinzip der Agglomerations/Aggregationssteuerung über Oberflächenmodifikation auf magnetische Nanopartikel übertragen und so ein Modell geschaffen, das die Wechselwirkung auf nanopartikulärer Ebene sichtbar und messbar macht. Diese Informationen zum Agglomerationsgrad der Nanopartikel lieferten wertvolle Hinweise im Hinblick auf die Dispergierbarkeit der Partikel in einer Matrix: Handelte es sich bei den Partikeln um lose Agglomerate, könnten diese zum Beispiel in einem Elastomer wieder auf Primärpartikelgröße dispergiert werden, während Aggregate nur in undefinierte Sekundärstrukturen zerfallen. Gleichzeitig wurde mit dieser Systemübertragung die Frage beantwortet, ob es sich bei den teilmodifizierten Partikeln um eine Mischung aus voll- und unmodifizierten Partikeln handelte oder ob das Silan statistisch über die komplette Oberfläche verteilt war. Wie auch schon beim Silica-System wurden die Nanopartikel zunächst abgestuft mit OCTEO modifiziert (0, 1/10, 1/3, 1/2, 2/3, 1) und anschließend sprühgetrocknet. Aufgrund ihrer magnetischen Eigenschaften konnten die Eisenoxid-Partikel mittels ZFC- und FC-Messungen untersucht werden. Diese spezielle Analyseermethode erlaubte es, Aussagen über den Grad der magnetischen Wechselwirkung der Partikel zu treffen und somit indirekt auch über den Grad der Agglomeration/Aggregation der Nanopartikel im Mikropartikel. Es zeigten sich klare Unterschiede in den Werten für die Blocking-Temperatur (T_B) zwischen den voll- und unmodifizierten Partikeln. T_B ist die Temperatur, ab welcher die Magnetisierungsrichtung der Partikel aufgrund der thermischen Energie frei fluktuieren kann. Die vollmodifizierten

Partikeln hatten einen sehr niedrigen Wert für T_B , was auf eine schwache Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen den einzelnen Eisenoxid-NP schließen ließ, während die unmodifizierten Eisenoxid-Partikel einen hohen T_B -Wert hatten, woraus zu schließen war, dass es sich um Aggregate mit einem sehr geringen Partikel-Partikel-Abstand handelte und einer deshalb höheren Wechselwirkung. Die Werte der teilmodifizierten Partikel folgten dem Trend, dass mit zunehmender Silan-Bedeckung der T_B -Wert abnahm. Um die Frage der Silan-Verteilung zu beantworten, wurde zusätzlich ein Mischsystem aus voll- und unmodifizierten Eisenoxid-NP versprüht. Sollte es sich bei den teilmodifizierten Partikeln (als Beispiel 1/2) nicht um eine statistische Verteilung der Octylgruppen auf der Oberfläche handeln, müssten die beiden Messungen Übereinstimmungen aufweisen. Dies war allerdings nicht der Fall, was mithilfe der ZFC- und FC-Messungen gezeigt werden konnte. Der T_B -Wert des Mischsystems lag zwischen dem der voll- und zu 2/3-modifizierten Partikel, während der T_{ir} -Wert dem der unmodifizierten Partikel entsprach. Die Breite der Aufspaltung zwischen T_B und T_{ir} konnte als breite Partikelverteilung (Mischung aus Agglomeraten und Aggregaten) interpretiert werden. Im Hinblick auf die Anwendung als Füllstoff wurden die Mikropartikel in eine PDMS-Matrix eingearbeitet und erneut ZFC- und FC-Messungen durchgeführt, wobei die gleichen Trends wie bei den reinen nanostrukturierten Mikropartikeln erhalten wurden. Das bedeutete, dass sich die vollmodifizierten Eisenoxid-NP gut im Elastomer verteilt hatten und somit eine nur sehr geringe Dipol-Dipol-Wechselwirkung vorhanden war. Mit dem entwickelten System der nanostrukturierten Mikropartikel lässt sich der Agglomerations- bzw. Aggregationsgrad der Nanopartikel mehr oder weniger gezielt einstellen, und es können zusätzlich Voraussagen über die Redispergierbarkeit des Partikelpulvers in einer geeigneten Matrix gemacht werden.

Basierend auf den gewonnenen Erkenntnissen, die zum Verständnis der nanostrukturierten Mikropartikel beitrugen, wurden in einem nächsten Schritt gezielt komplexe Strukturen aufgebaut. Für eine gezielte Strukturierung von Nanopartikeln in Kern-Satellit-Partikel wurde zunächst große 100 nm Silica-NP mit einem PCE funktionalisiert und anschließend mit kleinen und großen unmodifizierten Silica-NP versprüht. Wurden die geeigneten Verhältnisse (70:20:10; 100 nm Mel : 100 nm blank : 20 nm blank) der Partikel zueinander gewählt, konnten Kern-Satellit-Strukturen auf der Mikropartikeloberfläche erzeugt werden. Beim Dispergieren der Mikropartikel in einer Flüssigkeit und in einem Elastomer (PDMS) konnten vereinzelte Kern-Satellit-Strukturen erhalten werden. Um zu bestätigen, dass es sich bei den dispergierten Kern-Satellit-Partikeln nicht um durch Trocknungseffekte entstandene Strukturen handelte, wurden *in-situ*-Flüssigkeitszellen-TEM-Aufnahmen gemacht. Die Aufnahmen konnten zeigen, dass sich die Kern-Satellit-

Partikel in Abhängigkeit zueinander bewegen und nicht jeder Nanopartikel für sich, was auf eine Bindung der Partikel untereinander hindeutete. Neben den Silica-basierten Kern-Satellit-Partikeln konnten auch welche erzeugt werden, deren Satellit-Partikel aus Eisenoxid bestanden. Mit diesem System ist es möglich, multifunktionelle Partikel mit verschiedensten Eigenschaften und Strukturen herzustellen.

Teil II: Anwendungspotential nanostrukturierter Mikropartikel

Im zweiten Teil der Arbeit wurde zunächst die Anwendung der nanostrukturierten Mikropartikel als Füllstoff in IR und PDMS untersucht. Dafür wurde ein weiteres Silan, Si69TM, zur abgestuften Modifizierung der Silica-NP eingesetzt. Es handelt sich um ein multifunktionelles Silan, welches sowohl an die Partikeloberfläche als auch an das Elastomer binden kann. Bei den mechanischen Untersuchungen der IR-Silica-Komposite zeigte sich, dass das Silan einen entscheidenden Einfluss auf die Verstärkung bei kleinen Deformationen hatte. Während bei dem monofunktionellen Silan (OCTEO) eine direkte Korrelation zwischen Bedeckungsgrad und mechanischer Verstärkung (G') bei gleichbleibendem Füllstoffgehalt beobachtet werden konnte, hatte der Bedeckungsgrad beim multifunktionellen Silan (Si69TM) keinen Einfluss. Anders als bei kleinen Deformationen zeigte sich bei großen Deformationen ein gegenteiliges Bild. Die Verschleißrate der IR-Silica-Komposite nahm bei beiden Silantypen mit zunehmendem Modifizierungsgrad ab, wobei die mit Si69TM modifizierten Partikel-Komposite wesentlich beständiger gegen Verschleiß waren als die mit OCTEO modifizierten Partikel-Komposite, was auf die zusätzliche Matrixanbindung des Si69TM zurückzuführen war. Wurden die IR-Silica-Komposite mit den PDMS-Silica-Kompositen verglichen, konnten keine übereinstimmenden Trends gefunden werden. Im PDMS-System war die mechanische Verstärkung für Mikropartikel aus 2/3 mit OCTEO modifizierten Silica-NP maximal. Diese Unterschiede könnten sowohl auf die unterschiedliche Einarbeitung als auch auf die sehr unterschiedlichen Matrices zurückgeführt werden.

Als weitere Anwendung wurden die nanostrukturierten Mikropartikel als Schersensoren für den 3D-Druck untersucht. Hierfür wurden die Silica-NP mit einem PCE modifiziert und anschließend sprühgetrocknet. Um die entstandenen Mikropartikel vollständig in einer Matrix zu dispergieren, waren hohe Scherkräfte und lange Scherzeiten erforderlich, was eine mögliche Anwendung als Schersensor nur schwer realisierbar macht.

Teil III: Erweiterung des Ansatzes zur Herstellung nanostrukturierter Mikropartikel auf Hydroxid-basierte Systeme

Im dritten Teil dieser Arbeit wurde das System zur Modifizierung von oxidischen Silica- und Eisenoxid-Partikeln auf ein hydroxidisches System übertragen. Hierfür wurden mittels Fällungsprozess LDH-Partikel hergestellt, die anschließend mit OCTEO modifiziert und abschließend sprühgetrocknet wurden. In gleicher Weise wie bei den Mikropartikeln aus Silica-NP nahm der hydrophobe Charakter der LDH-Mikropartikel mit zunehmendem Modifizierungsgrad der Ausgangspartikel zu, was sich anhand von Untersuchungen zur Dispergierbarkeit in Flüssigkeiten unterschiedlicher Polarität zeigte. Zudem ließen sich die aus vollmodifizierten LDHs aufgebauten Mikropartikel in einer PDMS-Matrix wieder in vereinzelte Partikel dispergieren. Die Verstärkung der Composite war für die teilmodifizierten Partikel (2/3) maximal, da es sich hier, wie auch bei den anderen Partikelsystemen (Silica und Eisenoxid), um eine Mischung aus vereinzelt LDHs und kleineren Aggregate handelte, was aufgrund der starken Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkung zu einer mechanischen Verstärkung bei kleinen Deformationen/Dehnungen führte. Die Eigenschaften der Polymer-Partikel-Composite ließen sich über den Modifizierungsgrad der Primärpartikel einstellen. Dies konnte für alle drei Partikelsysteme (Silica, Eisenoxid und LDH) beobachtet werden.

Ausblick

In der vorliegenden Arbeit konnte die Synthese von verschiedenen nanostrukturierten Mikropartikeln und deren einstellbaren Zerfall gezeigt werden. Um den Zerfall der Mikropartikel noch gezielter einstellen zu können, sollte in weiterführenden Arbeiten vor allem die Modifizierung der Nanopartikel noch eingehender untersucht werden. Mithilfe der magnetischen Messungen konnte zwar zwischen einer Mischung aus un- und vollmodifizierten Partikel im Vergleich zu teilmodifizierten Partikel unterschieden werden, es konnten jedoch keine konkreten Aussagen zur Verteilung der Silanmoleküle auf der Partikeloberfläche getroffen werden. Hierfür sollten weitere Charakterisierungsmethoden hinzugezogen werden, die die Modifizierung auf molekularer Ebene analysieren. Zusätzlich sollte die Verteilung/Anordnung der teilmodifizierten Nanopartikel im Mikropartikel untersucht werden. Gerade für Nanopartikel mit einem geringen Modifizierungsgrad (1/10, 1/5 und 1/3) sind verschiedene Anordnungen möglich. Die Nanopartikel können sich während der Sprühtrocknung so anordnen, dass sich die Alkylketten entweder nach außen oder in die Mitte des Mikropartikels orientieren/ausrichten. Die Anordnung der Nanopartikel hat einen großen Einfluss auf die Polarität der entstehenden Mikropartikel-

pulver. Darüber hinaus hat sie einen Einfluss auf die Aggregation der Nanopartikel untereinander und somit auf die Bildung von komplexen Unterstrukturen wie zum Beispiel Kern-Satellit-Partikel. Neben der Modifizierung der Nanopartikel sollte die Herstellung der komplexen Strukturen/Suprapartikel weiter optimiert werden. Mit einem detaillierten Verständnis der physikalischen Prozesse während der Sprühtrocknung könnte die Anzahl der Satelliten auf den Kernpartikel kontrollierter eingestellt werden.

Grundsätzlich kann das hier entwickelte System der nanostrukturierten Mikropartikel mit einstellbarem Zerfallsverhalten an eine Vielzahl von Anwendungen angepasst werden. Da das System für zahlreiche Partikeltypen (Silica-, Eisenoxid-NP und LDH) geeignet ist, könnten verschiedene Partikel ko-versprüht und so Suprapartikel mit ganz neuen Funktionalitäten und Eigenschaften erzeugt werden. Diese können als verstärkende Füllstoffe in Elastomere oder zur Stabilisierung von Dispersionen eingesetzt werden. Mischpartikel aus Silica- und Eisenoxid-Partikel hätten zum Beispiel den Vorteil, dass sie eine Dispersion stabilisieren und gleichzeitig wieder magnetisch abgetrennt werden können. Diese Mischpartikel könnten auch als Füllstoffe in komplexe Kunststoffbauteile eingearbeitet werden, in denen sie zum einen als mechanisch verstärkender Füllstoff wirken und gleichzeitig durch induktive Erwärmung das Bauteil vernetzt. Beim induktiven Erwärmen handelt es sich um eine schonende Methode Bauteile gezielt zu vernetzen, indem die Wärme im Bauteil selbst, über magnetische Verluste der Magnetpartikel in einem magnetischen Wechselfeld, erzeugt wird und nicht über seine Oberfläche eingebracht werden muss. Eine weitere interessante Anwendung für Mischpartikel ist die als magnetooptisch aktiver Marker oder Tracer in der medizinischen Diagnostik. Aufgrund von Quenching-Effekten (Auslöschungseffekte) ist es schwierig magnetische Nanopartikel mit einer Farbigkeit oder Fluoreszenz auszustatten.^[385] Mischt man jedoch die magnetischen Nanopartikel mit einem weiteren Partikelsystem wie zum Beispiel Silica-NP oder LDHs, können magnetooptische Eigenschaften erhalten werden.

6. Summary and outlook

The herein presented work deals with the synthesis and characterization of nanostructured microparticle powders with adjustable burst behavior and their application as reinforcing fillers as well as their application as a shear sensors. For this purpose, the work was structured into three parts. The first part was dedicated to the synthesis of nanostructured microparticle powders produced by spray-drying colloidal nanoparticles. Depending on the composition of the particles during the spray-drying process, it was possible to produce nanoparticulate structures such as core-satellites. In the second part of the work, these nanostructured microparticles could be redispersed in a suitable matrix such as polydimethylsiloxane (PDMS) and then tested for a potential application as reinforcing fillers. In the third and final part of the work, the synthesis approach was extended to hydroxide-based systems such as layered double hydroxides particles (LDHs).

Part I: From silica nanoparticles to nanostructured microparticles with adjustable burst behavior

To generate nanostructured microparticles with an integrated burst behavior, colloidal silica nanoparticles with a size of 20 nm were either partially or completely (1/10, 1/5, 1/3, 1/2, 2/3, 1) modified with triethoxyoctylsilane (OCTEO), which makes the nanoparticle surfaces hydrophobic or semi-hydrophobic, or the nanoparticles were left blank (0). To achieve the part-modification, the amount of silane was reduced accordingly to 2/3, 1/2, 1/3, 1/5 and 1/10 compared to the completely modified silica nanoparticles. The modified nanoparticles showed clear differences when dispersed in different liquids (water, toluene) depending on the silanization degree of the particle surface. As expected, the hydrophobic behavior of the nanoparticles increased with increasing silane coverage and the nanoparticles were redispersible in non-polar liquids such as toluene while they tended to agglomerate and sediment in polar liquids such as water.

In a next step, the colloidal silica nanoparticles, which were modified to different degrees with OCTEO, were spray-dried to yield a powder. The obtained nanostructured microparticle powders were then characterized by various analysis methods such as scanning

electron microscope (SEM), specific surface area measurement by nitrogen adsorption according to the Brunauer, Emmett and Teller theory (BET), FTIR measurements and thermogravimetric analysis (TGA) to examine the properties of the formed particles in more detail. SEM revealed that the nanostructured microparticles showed a very different appearance depending on the degree of modification of the nanoparticles. The microparticles consisting of completely modified nanoparticles had a rather rough surface, while the ones consisting of non-modified nanoparticles had a very smooth and compact surface, which could be due to possible condensation and associated hard agglomeration of the nanoparticles. Since based on SEM images alone it was not possible to confirm this assumption, in a next series of tests, *in situ* nano-indenter experiments were carried out in the SEM with microparticles composed of completely and non-modified nanoparticles. These results finally confirmed the first impression gained by SEM, as the very compact non-modified particles could not be indented with a tungsten tip which is possibly a good indication that hard agglomerates prevail in this case. The completely modified particles could be indented with the tungsten tip, thus behaved quite differently. The microparticles showed a ductile/plastic behavior and the nanoparticles could be separated from each other. This suggests that these particles probably consist of soft agglomerates of nanoparticles which can be separated again by force.

Since it was not possible to make substantiated statements regarding the interaction of the nanoparticles within the microparticle with microscopy methods such as SEM, the surface properties of the particles were studied using BET, FTIR measurements and TGA. With a view to later applications, it was important to characterize the surface properties of the microparticles in detail, since these are essential for the dispersibility of the particles in a matrix system. Using FTIR measurements and TGA the presence and amount of silane on the particle surface was determined. There was a clear trend for the silica nanoparticles which were modified to different degrees with OCTEO. As the amount of silane increased, both the intensity of the FTIR band for CH₂ and CH₃ stretching and mass loss increased. In contrast to these measurements, the BET measurements showed no clear trend depending on the surface coverage of the silica nanoparticles. The highest values for the specific surface area were found for microparticles consisting of 1/5- and 1/3-modified silica nanoparticles. In these cases, the condensation of the silica nanoparticles was largely prevented by the surface alkyl groups, and at the same time, there were still enough micropores that were able to interact with the nitrogen molecules which may explain the higher values.

In addition to the standard analytical methods, liquid tests were performed and Hansen dispersibility parameters (HDP) and $E_T(30)$ values with Reichardt's dye (RD) were determined. Based on the liquid tests, first qualitative statements, concerning the hydro-

philicity or hydrophobicity of the particles, modified to a different extent with silane, were made. These results and trends were then quantitatively substantiated with the HDP and the RD experiments. The polarity of the microparticles which were built up to different degrees with OCTEO modified silica nanoparticles decreased with increasing surface coverage. This tendency correlated with the values obtained from the FTIR and TG measurements.

Since it had not been possible so far to determine the degree of soft and hard agglomeration of the silica nanoparticles in the microparticles, the system was transferred to iron oxide nanoparticles. The degree of agglomeration of the nanoparticles was crucial for subsequent dispersion in a matrix: If the particles were loose, soft agglomerates, they could be redispersed into primary nanoparticles in an elastomer, while hard agglomerates would only disintegrate into undefined secondary structures. At the same time, this system transfer was intended to answer the question whether the partially modified particles are a mixture of completely and non-modified particles or whether the silane is statistically distributed over the entire surface of all nanoparticles, i.e. whether all nanoparticles are modified to the same extent with silane. Similar to the silica system, the iron oxide nanoparticles were modified to different degrees with OCTEO (0, 1/10, 1/3, 1/2, 2/3, 1) and then spray-dried. Due to their magnetic properties, the iron oxide particles could be analyzed by Zero-Field-Cooled (ZFC) and Field-Cooled (FC) measurements. This special analysis method made it possible to deduce statements on the degree of the magnetic interaction of the particles and thus indirectly on the degree of soft and hard agglomeration of the nanoparticles in the microparticle. There were significant differences in the blocking temperature (T_B) between the completely and the non-modified particles. T_B is the temperature at which the magnetization direction of the particles can freely fluctuate due to thermal energy. The completely modified particles had very low T_B value, suggesting a weak dipole-dipole interaction between the individual iron oxide nanoparticles. In contrary to this, the non-modified iron oxide particles had a high T_B value, suggesting that the nanoparticles form hard agglomerates, coming with a very small particle-particle distance and therefore a higher interaction. The values of the partially modified particles followed the trend that the T_B value decreased with increasing silane coverage. In order to answer the question of the silane distribution, a mixed system consisting of completely and non-modified iron oxide nanoparticles was also spray-dried. If the partially modified particles (as example 1/2) were a mixture of non-modified and modified nanoparticles and therefore the silane was not statically distributed on the nanoparticle surface, the T_B value should be the same as for the mixed system. This was not the case however, as demonstrated by the ZFC and FC measurements. The T_B value

of the mixed system was between the one of the completely and 2/3-modified particles, while the irreversible temperature (T_{ir}) value corresponded to that of the non-modified particles. The width of the splitting between T_B and T_{ir} could be interpreted as a broad particle distribution (mixture of soft and hard agglomerates). For the use as fillers, the microparticles were incorporated in a PDMS matrix and ZFC and FC measurements were again performed, and the same trends were observed as for the pure nanostructured microparticles. From this it could be concluded that the completely modified iron oxide nanoparticles had been well distributed in the elastomer and thus had very little dipole-dipole interaction. With the developed system of nanostructured microparticles, the degree of soft and hard agglomeration of the nanoparticles can be adjusted more or less specifically, and additional predictions can be made about the redispersibility of the particle powder in a suitable matrix.

Based on the insights gained to understand the system, more complex structures were built up. For the adjustable structuring of nanoparticles in core-satellite particles, large 100 nm silica nanoparticles were firstly functionalized with a polycarboxylate ether (PCE) and afterwards spray-dried with small and large non-modified silica nanoparticles. By choosing a suitable ratio (70:20:10, 100 nm Mel : 100 nm blank : 20 nm blank) of the particles composition was chosen, core-satellite structures were generated on the microparticle surface. The dispersion of microparticles in a liquid or in an elastomer (PDMS) resulted in isolated core-satellite structures. *In situ* liquid cell TEM was carried out to confirm that the dispersed core-satellite particles were not only structures created by drying-effects. It was possible to record core-satellite particles moving/rotating in relation to each other which was an indication that the small particles were bound to the larger ones. In addition to the silica-based core-satellite particles, core-satellite particles were synthesized whose satellite particles consisted of iron oxide. This proved the approach being suitable to produce multifunctional particles with different properties and structures.

Part II: Application potential of nanostructured microparticles

In the second part of the work, the application of the nanostructured microparticles as reinforcing fillers in isopren rubber (IR) and PDMS, as well as shear sensor in 3D printing was examined. For this purpose, the silica nanoparticles were modified with the silane bis(triethoxysilylpropyl)tetrasulfide (Si69TM) in addition to OCTEO. Si69TM is a multifunctional silane capable of covalently binding to both, the particle surface via the ethoxy groups and the elastomer via the sulphur. The mechanical investigations of the IR-silica composites demonstrated that the silane modification of the silica nanopar-

ticles had a significant influence on the reinforcement at small strain amplitudes. While the monofunctional silane (OCTEO) revealed a direct correlation between the degree of coverage and mechanical reinforcement (G') at a constant filler content, the degree of coverage of the multifunctional silane (Si69TM) had no effect. In contrast to small strain amplitudes, a completely different behavior was found for large strain amplitudes. The wear rate of the IR-silica composites decreased with increasing modification degree for both silane types. The Si69TM modified particle composites were much more resistant to wear than the OCTEO modified particle composites due to the additional matrix binding of the Si69TM. When comparing the IR-silica composites to the PDMS-silica composites, no consistent trends were found. In the PDMS system, the mechanical reinforcement by the particles was at maximum for particles being modified on their surface to an extent of 2/3 by OCTEO. These differences could be attributed to the different incorporation processes as well as the different matrices.

Another potential application for the nanostructured microparticles as shear sensor in 3D printing was tested. For this purpose, the silica nanoparticles were modified with a PCE and then spray-dried. In order to completely disperse the resulting microparticles in a matrix, high shear forces and long shear rates were required, which makes a potential application as shear sensor for the current system rather challenging to be realized in practice.

Part III: Extension of the approach for the preparation of nanostructured microparticles to hydroxide-based systems

In the third part of this work, the system of silica particle modification was transferred to hydroxide-based particles. For this purpose, LDHs were produced by a precipitation process and then modified with OCTEO and finally spray-dried. LDHs are an interesting material due to the broad application potential like as adsorbers for gases, drug containers, and flame-retardants. Exactly as with the silica particles, the hydrophobic character of the LDH microparticles increased with increasing modification degree of the primary LDHs which could be shown by liquid tests. In addition, the microparticles consisting of completely modified LDHs could be dispersed into isolated particles in a PDMS matrix. Similar to the silica particle systems, the reinforcement of the composites was the highest for the partially modified particles (2/3). The partly modified particles consisted of a mixture of isolated LDH particles and small hard agglomerates, which lead to a mechanical reinforcement at small strain amplitudes due to the strong filler-filler interaction. The properties of the polymer-particle composites could be adjusted by the modification degree of the primary LDHs.

Outlook

In the present work, the synthesis of different nanostructured microparticles and their adjustable burst was shown. In order to be able to carefully adjust the disintegration of the microparticles, the modification of the nanoparticles in particular should be investigated in more detail in future works. Although it was possible to differentiate between a mixture of non-modified and completely modified particles compared to partially modified particles, it was not possible to make any specific statements about the distribution of the silane molecules on the particle surface. For this purpose, further characterization methods should be consulted, which analyze the modification at the molecular level. In addition, the distribution/arrangement of the partially modified nanoparticles in the microparticle should be investigated. Especially for nanoparticles with a low degree of modification ($1/10$, $1/5$ and $1/3$) different arrangements are possible. During spray-drying, the nanoparticles can either be arranged in such a way that the silane molecules orient themselves in the direction of the particle surface or in the center of the particle. The arrangement of the nanoparticles has a great influence on the polarity of the resulting microparticle powders. In addition, it has an influence on the hard agglomeration of nanoparticles and thus on the formation of complex substructures, such as core-satellite particles. In addition to the modification of the nanoparticles, the production of complex structures/supraparticles should be further optimized. With a detailed understanding of the physical processes during spray-drying, the number of satellites on the core particles could be more controlled.

In principle, the system of nanostructured microparticles with adjustable burst behavior, which has been developed herein, can be adapted to a large number of applications. Since the system is suitable for many types of particles (silica, iron oxide and LDH), different nanoparticle building blocks particles could be spray-dried together to create supraparticles with completely new functionalities and properties. These can be used as reinforcing fillers in elastomers or for the stabilization of dispersions. For example, mixed particles of silica and iron oxide particles would have the advantage to stabilize a dispersion and at the same time may be magnetically recovered again. These mixed particles could also be incorporated as fillers into complex plastic components in which they act as mechanically reinforcing fillers on the one hand and, at the same time, crosslink the components by inductive heating. The inductive heating is a gentle method to selectively crosslink components, since the heat produced by the magnetic particles in the component itself and does not have to be introduced over its surface.

7. Experimentaltteil

7.1. Materialien und Chemikalien

Alle käuflich erworbenen Chemikalien wurden ohne weitere Aufarbeitung verwendet.

Kolloidale Silica-NP

Die kolloidalen Silica-NP wurden von den Chemiewerken Bad Köstritz (Deutschland) erworben.

Köstrosol 2040 (K2040) (Partikelgröße: 20 nm; wässrige Dispersion mit 40 Gew.-% Feststoffanteil; Spezifische Oberfläche: 144 m²/g; pH: 9,7).

Köstrosol 9550 (K9550) (Partikelgröße: 100 nm; wässrige Dispersion mit 50 Gew.-% Feststoffanteil; Spezifische Oberfläche: 41 m²/g; pH: 9,0).

Chemikalien für die Synthese von 100 nm Silica-NP nach dem Stöber-Verfahren

Tetraethoxysilan (TEOS, Reinheit 98 %, Sigma-Aldrich, Deutschland)

Ammoniak (NH_{3[*aq*]}, Reinheit 25 %, Sigma-Aldrich, Deutschland)

Ethanol (EtOH, Reinheit 99,5 %, Jäckle Chemie, Nürnberg)

Deionisiertes Wasser (H₂O, Leitfähigkeit 0,06 µS/cm)

Chemikalien für die Synthese von Eisenoxid-NP

Eisen(II)-chlorid-Tetrahydrat (FeCl₂·4 H₂O, Reinheit 99 %, Sigma-Aldrich, Steinheim)

Eisen(III)-chlorid-Hexahydrat (FeCl₃·6 H₂O, Reinheit 98 %, Sigma-Aldrich, Steinheim))

Ammoniumhydroxid (NH_{3[*aq*]}, Reinheit 28 %, Alfa Aesar, Kandel)

Salpetersäure 1 M (HNO₃, Otto Fischar (Saarbrücken))

Chemikalien für die Synthese von LDHs

Magnesiumchlorid-Hexahydrat (MgCl₂ · 6 H₂O, abcr, Deutschland)

Experimentarteil

Aluminiumchlorid-Hexahydrat ($\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, abcr, Deutschland)

Natronlauge (NaOH , VWR, Deutschland)

Natriumcarbonat (Na_2CO_3 , abcr, Deutschland)

Deionisiertes Wasser (H_2O , Leitfähigkeit $0,06 \mu\text{S}/\text{cm}$)

Chemikalien für die Modifizierung der verschiedenen Nanopartikel

Triethoxyoctylsilan (OCTEO, Reinheit 97 %, abcr, Karlsruhe)

Bis(triethoxysilylpropyl)tetrasulfide (Si69^{TM} , Reinheit 95 %, Evonik, Deutschland)

Melpers[®]4343 (Mel, Reinheit 42,9 Gew.-% wässrige Lösung, BASF, Deutschland)

Chemikalien für die Polaritätsuntersuchungen

Deionisiertes Wasser (H_2O , Leitfähigkeit $0,06 \mu\text{S}/\text{cm}$)

Ethanol (EtOH , Reinheit 99,5 %, Jäckle Chemie, Nürnberg)

2-Propanol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$, Jäckle Chemie, Nürnberg)

Toluol (C_7H_8 , Reinheit 99,8 %, Sigma-Aldrich, Deutschland)

Cyclohexan (C_6H_{12} , Reinheit 99,5 %, Sigma-Aldrich, Deutschland)

Methanol (MeOH , Reinheit 99 %, Sigma-Aldrich, Deutschland)

Chemikalien für die Farbstoffbeladung der Mikropartikel

Reichardt-Farbstoff (RD, Reinheit 90 %, Sigma-Aldrich, Deutschland)

Toluol (C_7H_8 , Reinheit 99,8 %, Sigma-Aldrich, Deutschland)

Dichlormethan (CH_2Cl_2 , Reinheit 99,9 %, Merck, Deutschland)

Octan (C_8H_{18} , Reinheit 98 %, abcr, Deutschland)

Ethanol (EtOH , Reinheit 99,5 %, Jäckle Chemie, Nürnberg)

Chemikalien für die Bestimmung der Hansen-Dispergierbarkeitsparameter

n-Hexan (Hex, Permittivität (ϵ) = 1,9, Reinheit ≥ 95 %, C. Roth, Deutschland)

Toluol (Tol, ϵ = 2,4, Reinheit $\geq 99,5$ %, C. Roth, Deutschland)

n-Methyl-2-pyrrolidon (NMP, ϵ = 32,6, Reinheit $\geq 99,8$ %, C. Roth, Deutschland)

1,4-Dioxan (Diox, ϵ = 2,2, Reinheit $\geq 99,5$ %, C. Roth, Deutschland)

Essigsäureethylester (EA, ϵ = 6,1, Reinheit, Reinheit $\geq 99,5\%$, C. Roth, Deutschland)

Aceton (Act, ϵ = 21,0, Reinheit $\geq 99,8$ %, C. Roth, Deutschland)

Diacetonalkohol (DAA, ϵ = 18,2, Reinheit ≥ 98 %, Merck, Deutschland)

Tetrahydrofuran (THF, ϵ = 7,5, Reinheit $\geq 99,5$ %, C. Roth, Deutschland)

2-Propanol (IPA, $\varepsilon = 20,2$, Reinheit $\geq 99,8$ %, C. Roth, Deutschland)
Dimethylsulfoxid (DMSO, $\varepsilon = 27,2$, Reinheit $\geq 99,5$ %, C. Roth, Deutschland)
Propylencarbonat (PC, $\varepsilon = 66,1$, Reinheit $\geq 99,7$ %, C. Roth, Deutschland)
Methanol (MeOH, $\varepsilon = 33,0$, Reinheit $\geq 99,9$ %, C. Roth, Deutschland)
Reinstwasser (H_2O , $\varepsilon = 80,1$)

Chemikalien für ORMOCER[®]-Mischungen

Polymerlack (ORMOCER[®], Fraunhofer ISC, Würzburg)^[386]

Chemikalien zur Herstellung der PDMS-Mischungen

Vinylterminiertes Polydimethylsiloxan
(PDMS, VS 100.000 mPa·s; [Vinyl] = 0,024 mmol/g; Evonik, Deutschland)
Vernetzter: Poly(dimethylsiloxan-co-methylhydrosiloxan mit Hydrosilylgruppen entlang der Hauptkette (Vernetzter 120; 500 MPa·s; [SiH] = 1,2 mmol/g; Evonik, Deutschland).
Katalysator: 10 % Platin-cyclovinylmethylsiloxan-Komplex (2-2,5 %-ig in Methylvinylsiloxan) in Silikonöl; abcr, Deutschland.

Chemikalien zur Herstellung der IR-Mischungen

Synthetisches Polyisopren SKI-3 (Chemischer Name: Poly-2-Methyl-1,3-butadien[Z], empirische Formel: $-\text{C}_5\text{H}_8\text{-}$, technische Anforderung: GOST 14925-79, cis-1,4-Anteil von 96 %, Togliattikauchuk LLC, Russland).
Treated distillate aromatic extracted (TDAE); Prozessöl zur Verringerung der Viskosität des Komposits und zur einfacheren Einarbeitung von Füllstoffen (Vivatec 500, H&R Ölwerke Schindler GmbH, Deutschland).
2,2,4-Trimethyl-1,2-dihydroquinoline (TMQ); Polymerisiertes Antioxidans (Vulcanox HS/LG, Lanxess GmbH, Deutschland).
Mikrokristallines Wachs (Antilux 110, Rhein Chemie Additives, Deutschland).
Schwefel (S, Rhein Chemie Additives, Deutschland) N-tert-butyl-benzothiazolsulfonamid (Rhenogran TBBS-80, Rhein Chemie Additives, Deutschland).
Diphenylguanidin (Rheocure DPG, Rhein Chemie Additives, Deutschland).
Zinkoxid (ZnO; Reinheit 99 %; Carl Roth GmbH, Deutschland).
Stearinsäure (Reinheit 98 %; Carl Roth GmbH, Deutschland).

Chemikalien für die rheologischen Scherversuche

Poly(2-Oxazin)-*block*-Poly(2-Oxazolin) (POzi-*block*-POx, Thomas Lorson, AK Luxenhofer, Uni Würzburg)

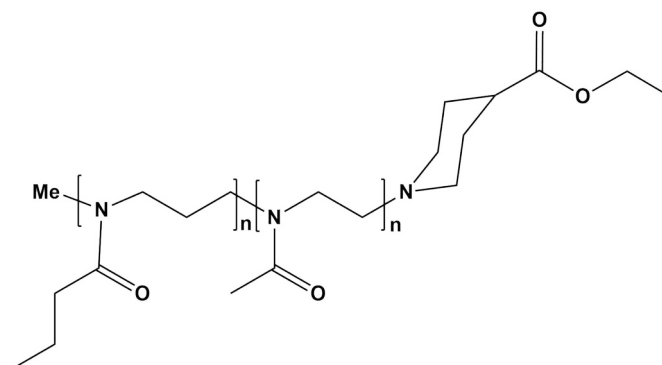


Abbildung 7.1. Strukturformel von Poly(2-Oxazin)-*block*-Poly(2-Oxazolin).^[374]

7.2. Synthesen

Alle Synthesen wurden, wenn nicht anders angegeben, unter Raumluft, bei Atmosphärendruck und Raumtemperatur durchgeführt. Für nasschemische Synthesen wurde deionisiertes Wasser verwendet.

7.2.1. Synthese von 100 nm Silica-NP nach dem Stöber-Verfahren

100 nm große kolloidale Silica-NP wurden nach dem Stöber-Verfahren^[46] hergestellt. Dazu wurde 4,56 g (21,9 mmol) TEOS in 72 g Ethanol und 4 g 25 Gew.-% wässriger Ammoniaklösung gelöst. Die Mischung wurde unter Rühren auf 30 °C erhitzt. Nachdem die 30 °C erreicht waren, wurden 1,67 g Wasser mit einer Einwegspritze zugetropft, um die Hydrolyse von TEOS zu begünstigen. Die Dispersion wurde für 6 h gerührt und anschließend auf 24 °C abgekühlt, um die 100 nm \pm 10 nm (DLS, $D(n,50)$) kolloidale Silica-NP zu erhalten (Feststoffanteil 1,86 Gew.-%).

7.2.2. Synthese von Eisenoxid-NP, die ein stabiles Ferrofluid bilden¹

Die Eisenoxid-NP wurden durch eine Ko-Fällungsreaktion nach einer Synthesevorschrift von Mandel *et al.*^[56] hergestellt. Es wurden 21,6 g (80 mmol) $\text{FeCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und 7,95 mg (40 mmol) H_2O $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ in 250 ml Wasser gelöst. Zur Fällung der Eisensalze wurden in einem weiteren Gefäß 60 ml wässrige Ammoniaklösung ($\text{NH}_3[\text{aq}]$, 28 %) und 250 ml Wasser gemischt. Zur besseren Durchmischung wurde die Fällung mithilfe einer Schlauchpumpe mit Y-Stück durchgeführt. Das so erhaltene Ferrofluid wurde für 5 min stark gerührt und magnetisch abgetrennt und dekantiert. Anschließend wurden die Partikel 4-mal mit 400 ml Wasser gewaschen. Nach dem Waschen wurden die Eisenoxid-NP unter Zugabe von 100 ml 1 M Salpetersäure stabilisiert und für 12 h gerührt. Für den Fall, dass sich ein Teil der Eisenoxid-NP weiterhin magnetisch abtrennen ließ, wurde die Dispersion mit Wasser verdünnt. Die erhaltenen Eisenoxid-NP hatten einen hydrodynamischen Durchmesser von $15 \text{ nm} \pm 3 \text{ nm}$ (DLS, $D(n,50)$) und einen Feststoffanteil von 2-3 Gew.-% in wässriger Dispersion.

7.2.3. Synthese von LDHs²

Für die Herstellung der LDH-Partikel nach^[377] wurden 171,38 g (0,84 mol) $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ mit 101,4 g (0,42 mol) $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in 750 ml Wasser unter Rühren bei einer Temperatur von 70 °C gelöst (Lösung A). Gleichzeitig wurden 134,97 g (3,375 mol) NaOH mit 22,38 g (0,21 mol) Na_2CO_3 unter Rühren in 750 ml Wasser gelöst (Lösung B). Die beiden Mischungen wurden mithilfe von Pumpschläuchen in einem statischen Mischer (Serie MXR 160, Nordson EFD, Deutschland) gemischt, in dem die LDH-Partikel ausfielen. Anschließend wurden die Partikel mit Wasser in einer halbkontinuierlichen Zentrifuge (CEPA type Z11, Deutschland) mit einer Rotationsgeschwindigkeit 3000 rpm gewaschen. Das entstandene Gel besitzt einen Feststoffanteil von 21 Gew.-% Die Partikelgröße beträgt $60 \pm 15 \text{ nm}$ (DLS, $D(n,50)$).

¹Die Synthese wurde von Stephan Späth im Rahmen seiner Masterarbeit durchgeführt.

²Die Synthese wurde von Johannes Prieschl, Mitarbeiter am Fraunhofer ISC, durchgeführt.

7.2.4. Modifizierung von Nanopartikeln mit Silanen

Berechnung der Silanmenge

Für die Berechnung der Silanmenge wurde zunächst die gewichtsbezogene Konzentration der Silanolgruppen auf der Partikeloberfläche δ_{OH} in (mmol/g) nach Zhuravlev berechnet.^[387,388] Die OH-Gruppendichte auf der Silica-NP-Oberfläche wurde mit $\alpha_{\text{OH}} = 4,6$ OH-Gruppen pro nm² angenommen (Gleichung 7.1).

$$\delta_{\text{OH}} = \frac{\alpha_{\text{OH}} \cdot S \cdot 10^{21}}{N_{\text{A}}} \quad (7.1)$$

S ist die spezifische Oberfläche der Silica-NP, N_{A} die Avogadro-Konstante und α_{OH} die flächenbezogene OH-Gruppenkonzentration in (1/nm²). Mit der gewichtsbezogenen Konzentration lässt sich anschließend, die für den gewünschten Modifizierungsgrad erforderliche Silanmenge berechnen.

Für die mit OCTEO modifizierten Silica-NP wurde für eine komplette Modifizierung ein Silanmolekül pro OH-Gruppe berechnet. Bei Si69TM wurde für eine vollständige Modifizierung ein Silanmolekül pro 2 OH-Gruppen berechnet, da das Molekül zwei reaktive Enden besitzt. Für die Eisenoxid-NP und die LDHs wurden die Silanmengen empirisch bestimmt.

Modifizierung von Silica-NP mit OCTEO und Si69TM

Für die Modifizierung der 20 nm Silica-NP wurden 375 g Wasser und 400 g Ethanol mit einem Tropftrichter zu 375 g kolloidalen Silica-NP in Wasser (K2040, Feststoffanteil 40 Gew.-%, pH: 9,7) unter Rühren zugetropft. Anschließend wurde das Silan verdünnt in Ethanol über einen Zeitraum von 45 min ebenfalls langsam zugetropft. Die Silanmenge für eine komplette Modifizierung der Partikel wurde mit 45,5 g (164 mmol) für OCTEO und 41,5 g (77 mol) für Si69TM berechnet. Für die Teilmodifizierungen (2/3, 1/2, 1/3, 1/5, 1/10) wurden die Mengen entsprechend verringert. Die Dispersion wurde auf 78 °C erhitzt und für 3 h unter Rühren refluxiert. Anschließend wurde die Reaktionslösung abgekühlt und bei 4500 rpm für 1 h zentrifugiert und danach die Flüssigkeit dekantiert. Für die teilmodifizierten Partikel betrug die Zentrifugationszeit 12 h, da sie sich aufgrund der geringeren OCTEO-Menge schlechter abtrennen ließen. Die Partikel wurden 3-mal gewaschen, indem sie in EtOH redispergiert wurden, und dann wieder zentrifugiert und die Flüssigkeit dekantiert. Die modifizierten Silica-NP wurden als ethanolische Dispersion mit einem Feststoffanteil von 10 Gew.-% erhalten.

Modifizierung von Eisenoxid-NP mit OCTEO³

Für die Modifizierung wurden 10 g Eisenoxid-NP, die als Ferrofluid vorlagen, (500 g wässrige Dispersion, Feststoffanteil 2 Gew.-%, pH: 1) mit 375 g Ethanol unter Rühren verdünnt. Anschließend wurde OCTEO verdünnt in 150 g Ethanol mit einem Tropftrichter langsam unter starkem Rühren über einen Zeitraum von 30 min zugetropft. Für eine komplette Modifizierung der Eisenoxid-NP wurden 12,25 g (44,1 mmol) OCTEO hinzugegeben (empirisch ermittelt). Die OCTEO-Menge für die Teilmodifizierungen (2/3, 1/2, 1/3, 1/10) wurde ausgehend von der einfachen OCTEO-Menge für eine Vollmodifizierung berechnet. Die Dispersion wurde auf 78 °C erhitzt und für 4 h unter Rühren refluxiert. Danach wurde die Reaktionsmischung abgekühlt und 100 g NaOH zugegeben, um die Dispersion zu neutralisieren. Bedingt durch die Modifizierung bildeten die Eisenoxid-NP Agglomerate und lagen somit nicht mehr als stabiles Ferrofluid vor und konnten mit einem Magneten abgetrennt werden. Die Flüssigkeit wurde dekantiert und die Partikel in Ethanol redispersiert. Dieser Waschschrift wurde 3-mal wiederholt. Die modifizierten Eisenoxid-NP wurden als ethanolische Dispersion mit einem Feststoffanteil von 2 Gew.-% erhalten.

Modifizierung von LDHs mit OCTEO

Für die Modifizierung der LDH-Partikel wurden 213,43 g Gel mit einem Feststoffanteil von 21 Gew.-% in 1591 g Wasser dispersiert. Die Dispersion mit einem Feststoffanteil von 2,5 Gew.-% wurde anschließend mit 1000 g Ethanol verdünnt, das über einen Tropftrichter unter Rühren zugetropft wurde. Anschließend wurden 12,44 g (45 mmol) OCTEO verdünnt in 50 g Ethanol langsam über einem Zeitraum von 30 min unter Rühren zugetropft. Für die Modifizierung mit 1/3-OCTEO wurde die Menge auf 4,1 g (14,8 mmol) verringert. Die Mischung wurde auf 79 °C erhitzt und für 3 h unter Rühren refluxiert. Anschließend wurde die Dispersion abgekühlt und bei 4500 rpm für 1 h zentrifugiert und danach die Flüssigkeit dekantiert. Dieser Waschschrift wurde 3-mal wiederholt und die LDH-Partikel zuletzt in Ethanol redispersiert. Die modifizierten LDHs lagen als ethanolische Dispersion mit einem Feststoffanteil von 3 Gew.-% vor.

³Die Modifizierungsreaktion wurde von Stephan Späth im Rahmen seiner Masterarbeit für die voll- und teilmodifizierten (1/3) Partikel durchgeführt.

7.2.5. Modifizierung von Silica-NP mit Melpers®

Für die Modifizierung von 100 g kolloidalen Silica-NP (Größe: 20 nm) in wässriger Lösung (K2040, Feststoffanteil 40 Gew.-%, pH: 9,7) wurden 100 g Wasser und 100 g Ethanol mittels Tropftrichter unter Rühren innerhalb von 15 min zugetropft. Anschließend wurden 6 g Melpers® verdünnt in 100 g Ethanol über einen Zeitraum von 45 min zugetropft. Das Gemisch wurde auf 78 °C erhitzt und für 3 h refluxiert, bevor es abgekühlt und für 1 h bei 4500 rpm zentrifugiert wurde. Die Flüssigkeit wurde dekantiert und die Partikel in Wasser redispergiert. Der Waschschrift wurde 3-mal wiederholt. Die modifizierten 20 nm Silica-NP wurden als wässrige Dispersion mit einem Feststoffanteil von 10 Gew.-% erhalten.

Zusätzlich wurden 100 nm Silica-NP mit Melpers® modifiziert. Es handelt sich um dieselbe Vorschrift, nur dass 30 g Silica-NP in wässriger Dispersion (K9550, Feststoffanteil 50 Gew.-%, pH: 9,0) mit 30 g Wasser und 40 g Ethanol gemischt wurden. Es wurden 1,53 g Melpers® verdünnt in 20 g Ethanol zugegeben. Die modifizierten 100 nm Silica-NP wurden als wässrige Dispersion mit einem Feststoffanteil von 10 Gew.-% erhalten.

7.2.6. Synthese von nanostrukturierten Mikropartikeln

Um nanostrukturierte Mikropartikel zu erhalten, wurden die in wässriger oder ethanolischer Suspension vorliegenden Nanopartikel mit einem B-290 Mini-Sprühtrockner von Büchi (Schweiz) sprühgetrocknet. In Abbildung 7.2 ist der Sprühtrockner schematisch dargestellt. Zum Versprühen der Speisen wurden eine Zweistoffdüse mit 0,5 mm Durchmesser und ein Kühlkreislauf verwendet. Die Speise (Nanopartikeldispersion) wurde durch Zuleitung von Druckluft in der Düse zerstäubt. Die Zulaufgeschwindigkeit der Speise konnte über eine Schlauchpumpe eingestellt werden. Die Speise wurde in den Heißluftstrom gepumpt. Die im Sprühturm entstandenen Mikropartikel strömten mit der Luft in den Zyklon, indem sie aufgrund der Zentrifugalkraft im Wirbelstrom abgeschieden wurden und anschließend in den Auffangbehälter gelangten. Sehr große Mikropartikel mit einer hohen Dichte konnten nicht vom Luftstrom mitgeführt werden und gelangten so in den Auffangbehälter, der direkt am Sprühturm angebracht war. Partikel mit einer geringen Dichte und Größe wurden ebenfalls nicht im Zyklon abgeschieden, sondern weiter in das nachgeschaltete Filtersystem geleitet und am Filter abgeschieden. Am Ende wurden die Partikel für 48 h bei 110 °C in einem Ofen nachgetrocknet. Die

Sprühtrocknungsparameter wurden je nach Partikeltyp variiert (Tabelle 7.1). Für die Partikelsysteme mit einem niedrigen Feststoffgehalt wurde eine höhere Inlettemperatur gewählt, da mehr Flüssigkeit vorhanden war.

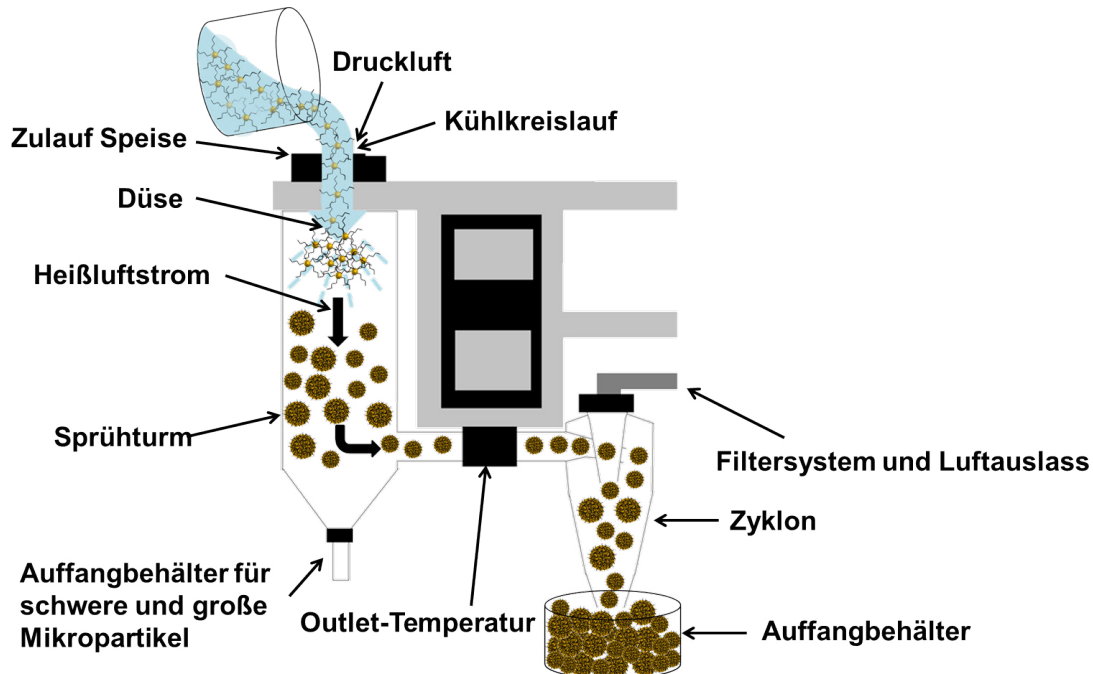


Abbildung 7.2. Schematischer Aufbau eines B290 Minisprühtrockners zur Herstellung von nanostrukturierten Mikropartikeln.

Tabelle 7.1. Übersicht über die sprühgetrockneten Partikel sowie die verwendeten Prozessparameter.

Partikel	Löse- mittel	Feststoff- gehalt (Gew.%)	Inlettem- peratur (°C)	Outlettem- peratur (°C)
Silica-NP	H ₂ O	10	120	ca. 63
Silica-NP mit OCTEO (1, 2/3, 1/2)	EtOH	10	120	ca. 67
Silica-NP mit OCTEO (1/3, 1/5, 1/10)	EtOH/ H ₂ O	10	120	ca. 65
Silica-NP mit Melpers®	H ₂ O	10	120	ca. 67
Eisenoxid-NP ¹	H ₂ O	1,5	140	ca. 67
Eisenoxid-NP mit OCTEO (1, 2/3, 1/2) ¹	EtOH	2	140	ca. 80
Eisenoxid-NP mit OCTEO (1/3, 1/10) ¹	EtOH/ H ₂ O	2	140	ca. 80
LDH	H ₂ O	4	140	ca. 65
LDHs mit OCTEO (1)	EtOH	4	140	ca. 68
LDHs mit OCTEO (1/3)	EtOH/ H ₂ O	4	140	ca. 65

¹ Hier wurde ein Hochleistungszyklon verwendet.

7.2.7. Synthese von nanostrukturierten Mikropartikeln aufgebaut aus Kern-Satellit-Partikel

Für die Herstellung der nanostrukturierten Mikropartikel, aufgebaut aus Kern-Satellit-Partikel, wurden verschiedene Ausgangspartikel verwendet (Tabelle 7.2). Diese wurden entsprechend der Zusammensetzung der Kern-Satellit-Partikel kurz vor der Sprühtrocknung in einer Schottflasche unter ständigem Rühren gemischt. Die verschiedenen Partikelzusammensetzungen und ihre Gewichtsverhältnisse sind in Tabelle 7.3 aufgelistet. Je nach Modifizierung und Zusammensetzung der Partikel wurde das Dispersionsmedium entsprechend angepasst. Für die Sprühtrocknung wurde aufgrund der geringen Partikelmengen, die versprüht wurden (max. 10 g), ein Hochleistungszyklon verwendet. Die Sprühparameter wurden für alle Partikelzusammensetzungen gleich gewählt: Feststoffgehalt = 10 Gew.-%, Inlettemperatur = 120 °C und Outlettemperatur = ca. 60 °C. Am Ende wurden die Partikel für 48 h bei 110 °C in einem Ofen nachgetrocknet.

Tabelle 7.2. Verschiedene Nanopartikeltypen, die für die Herstellung der nanostrukturierten Mikropartikel verwendet wurden, und ihre Abkürzungen.

Partikeltyp	Abkürzung
20 nm unmodifizierte Silica-NP (K2040)	20 nm blank
20 nm Silica-NP (K2040) 1/3-modifiziert mit OCTEO	20 nm OCTEO
20 nm Silica-NP (K2040) modifiziert mit Melpers [®]	20 nm Mel
100 nm Silica-NP (Stöber-Partikel und K9550) unmodifiziert	100 nm blank
100 nm Silica-NP (K9550) modifiziert mit Melpers [®]	100 nm Mel
15 nm unmodifizierte Eisenoxid-NP	15 nm blank

Tabelle 7.3. Verschiedene Nanopartikeltypen und ihre gewichtsmäßige Zusammensetzungen für die Sprühtrocknung.

Partikel	Dispersionsmedium	Verhältnis (Gew.-%)
100 nm blank ¹ : 20 nm blank	H ₂ O	90:10
100 nm blank ¹ : 20 nm OCTEO	EtOH/H ₂ O	90:10
100 nm blank ¹ : 20 nm blank : 20 nm OCTEO	EtOH/H ₂ O	45:5:50
100 nm blank ¹ : 20 nm blank : 20 nm Mel	H ₂ O	45:5:50
100 nm Mel : 100 nm blank : 20 nm blank	H ₂ O	70:20:10
		60:30:10
		60:20:20
		70:10:20
100 nm Mel : 20 nm blank	H ₂ O	90:10
100 nm Mel : 100 nm blank : 15 nm blank	H ₂ O	70:20:10
Selbstassimilierungspartikel	H ₂ O	70:20:10
100 nm Mel : 100 nm blank : 20 nm blank		

¹ Hier wurden 100 nm Stöber-Partikel verwendet, ansonsten K9550. Die Mikropartikel wurden von Alexander Göbel im Rahmen seiner Bachelorarbeit gesprühtrocknet.

7.2.8. Herstellung von ORMOCER[®]-Mischungen

Für die ORMOCER[®]-Mischungen wurden 2 ml des ORMOCER[®] mit 0,2 g nanostrukturiertem Mikropartikelpulver in eine Silikonform gegeben und mit einem Spatel vermischt. Anschließend wurde die Dispersion für 12 h bei 110 °C ausgehärtet.

7.2.9. Herstellung von IR-Mischungen⁴

Die Silica-IR-Komposite wurden in zwei Stufen gemischt. In der ersten Stufe (Stufe I) wurden die Silica-Füllstoffe in die IR-Matrix inkorporiert. Dazu wurden die Silica-Partikel in der Matrix durch Schmelzmischen unter Einwirkung von Temperatur und Scherung unter Verwendung eines Banbury-Rotor in einem HAAKE™ PolyLab™ OS-System dispergiert. Es wurde ein Füllfaktor von 0,68, eine Rotorgeschwindigkeit von 60 rpm und eine Mischzeit von 10 min eingestellt, um eine optimale Redispersierung zu erreichen. In derselben Stufe wurden Prozessöl, Antioxidans, Wax, Stearinsäure und Zinkoxid der Reihe nach in die Matrix eingearbeitet. Die Ausstoßtemperatur betrug $140\text{ °C} \pm 5\text{ °C}$. Anschließend wurde die Mischung aus Stufe I auf 60 °C abgekühlt. In der zweiten Stufe (Stufe II) wurde die Mischung aus Stufe I in einem Zweiwalzwerk wieder aufgearbeitet. Während der Stufe II wurden die Vulkanisationsmittel eingearbeitet und in der Matrix bei Temperaturen unter 80 °C für 5 min dispergiert. Schließlich wurden 2 mm dicke Platten durch einen Vulkanisationsprozess in einer Hydraulikpresse hergestellt. In dieser letzten Stufe findet die chemische Vernetzung, bedingt durch die Bildung von Schwefelbrücken zwischen den Polymerketten, bei 150 °C und 100 bar statt. Als Zeitdauer für die Vulkanisation wurde $t_{c,95}$ gewählt, entsprechend der Zeit, in der ein Vernetzungsgrad von 95 % im Komposit erreicht wurde, was aus Kinetikstudien der Vulkanisation mit einem Moving Die Rheometer (MDR 3000, MonTech, Deutschland) erhalten wurde.

7.2.10. Herstellung von PDMS-Mischungen

Zur Herstellung der PDMS-Mischungen wurden das Polymer VS100.000 und der Vernetzer CL120 zusammen mit dem Füllstoff in einen Kunststoffbecher eingewogen. Die genauen Mengen können Tabelle 7.4 entnommen werden. Für die unmodifizierten und teilmodifizierten Füllstoffpartikel wurde zusätzlicher Vernetzer verwendet, um den Verbrauch von Hydrosilan durch den Füllstoff zu kompensieren. Die Mischung wurde für 2 min in einem Freifallmischer (SpeedMixer™ DAC 150 1 FVZ Hausschild, Deutschland) mit 3500 rpm gemischt und danach noch für 3 min in einem Vakuum-Freifallmischer (vacuum speedmixer DAC 400.2 VAC-P, Hausschild, Deutschland) mit 2500 rpm. Der Mischvorgang wurde einmal wiederholt. Anschließend wurden in die Mischung 10 Trop-

⁴Die IR-Mischungen wurden von Sriharish Malebennur, Dr. Jaqueline Wötzel und Prof. Mario Beiner hergestellt.

fen eines mit Silikonöl TR50 verdünnten, 10 %igen MT-Platinkatalysators hinzugetropft und nochmals 30 s mit 3500 rpm gemischt. Die zähflüssige Mischung wurde in eine Pressform mit 2 mm Höhe gegossen und verschraubt. Zum Vernetzen wurde die Form für 1 h in einen 100 °C heißen Ofen gegeben.

Für die Messung der Verformungs-Amplituden-Sweeps wurden Prüfkörper mit einem Durchmesser von 20 mm und einer Höhe von 2 mm aus der entstandenen Silikonplatte mit einer Stanze (NRP-20, Nordpräzision, Deutschland) ausgestanzt.

Tabelle 7.4. Zusammensetzung der PDMS-Mischungen mit verschiedenen Füllstoffen.

Füllstoff	$m_{Polymer}$ (g)	$m_{Vernetzer}$ (g)	$m_{Füllstoff}$ (g)
Silica-NP	67,8	7,4	18,8
Silica-NP mit OCTEO (1/5, 1/10)			
Silica-NP mit Melpers®			
LDHs			
Silica-NP mit OCTEO (1/3, 1/5, 1/10)	67,8	5,5	18,3
LDHS mit OCTEO (1/3)			
Silica-NP mit OCTEO (1)	67,8	2,2	17,5
LDHs mit OCTEO (1)			
Eisenoxid-NP ^{1,2}	4	3,1	0,5
Eisenoxid-NP mit OCTEO (1/3) ^{1,2}	3,9	2,5	1,4
Eisenoxid-NP mit OCTEO (1) ²	5,8	0,2	1,5
Silica-Kern-Satellit-Partikel ²	5,8	0,6	1,6
Silica-Eisenoxid-Kern-Satellit-Partikel ^{1,2}			

¹ Mischung war nicht vollständig vernetzt.

² Es wurden 2 Tropfen Katalysator hinzugegeben.

7.2.11. Herstellung von Hydrogel-Mischungen⁵

Für die Hydrogel-Mischungen wurde POzi-*block*-POx mit Reinstwasser auf 25 Gew.-% verdünnt. Anschließend wurde 1 Gew.-% nanostrukturierte Mikropartikel, bestehend aus 100 nm Silica-NP (K9550), mit Melpers® modifiziert, in das Hydrogel eingearbeitet.

⁵Die Hydrogel-Mischungen wurde von Jennifer Stubenrauch im Rahmen ihrer Bachelorarbeit hergestellt.

7.3. Polaritätsuntersuchungen

7.3.1. Dispergierbarkeitsuntersuchungen

Dispergierbarkeit der nanostrukturierten Mikropartikel in verschiedenen Flüssigkeiten

50 mg des nanostrukturierten Mikropartikelpulvers, bestehend aus Nanopartikeln (Silica-NP, Eisenoxid-NP, LDH), die zu unterschiedlichen Graden modifiziert wurden, wurden zu je 10 g Flüssigkeit (H₂O, EtOH, 2-Propanol, Toluol, Cyclohexan) gegeben. Die Dispersionen wurden entweder nur geschüttelt (Abbildung 4.12, 4.51) oder 10 min in einem Ultraschallbad (Bandelin Sonorex super RK102H, Bandelin, Deutschland) und 5 min mit einem Ultraschallfinger (Branson Sonifier 450, 400 W Netzteil nach Angaben des Herstellers, Einstellungen: Duty Cycle = 40, Output Control = 3, Branson Ultrasonics, Danbury, USA) behandelt (Abbildung 4.20, 4.26, 4.75).

Zweiphasenversuche

50 mg nanostrukturiertes Mikropartikelpulver (aus Silica-NP mit verschiedenen Modifizierungsgraden: 0 - 1) wurde zu einem Zweiphasensystem aus 5 g Toluol und 5 g Wasser gegeben. Die Mischung wurde für 4 x 5 min einem Ultraschallfinger (Branson Sonifier 450, 400 W Netzteil nach Angaben des Herstellers, Einstellungen: Duty Cycle = 40, Output Control = 3, Branson Ultrasonics, Danbury, USA) behandelt, wobei die Probe zwischendurch immer wieder geschüttelt wurde. Anschließend wurden die Partikel für 8 min bei 5000 rpm zentrifugiert.

Benetzbarkeitsversuche

Es wurden 50 mg Mikropartikelpulver (aus Silica-NP mit verschiedenen Modifizierungsgraden: 0 - 1) auf die Oberfläche von 10 ml reinem Wasser, 10 ml verschiedener Mischungen aus Wasser und Methanol im Verhältnis 25:75, 50:50, 75:25 und 10 ml reinem Methanol gegeben, um die Benetzungszeit der Partikel zu untersuchen.

7.3.2. Hansen-Dispergierbarkeitsparameter (HDP) nach Süß *et al.*^[157]

Flüssigkeiten

Die Flüssigkeiten zur Bestimmung der Hansen-Dispergierbarkeitsparameter wurden so gewählt, dass der komplette HDP-Raum abgedeckt wurde (Tabelle 7.5). Zusätzlich wurde noch H₂O als Probenflüssigkeit verwendet, da die verwendeten Silica-NP in dieser Flüssigkeit synthetisiert und gelagert wurden.

Tabelle 7.5. Flüssigkeiten, die zur Bestimmung der HDP verwendet wurden.

Flüssigkeiten	
1. n-Hexan	2. Toluol
3. n-Methyl-2-pyrrolidon	4. 1,4-Dioxan
5. Essigsäureethylester	6. Aceton
7. Diacetonalkohol	8. Tetrahydrofuran
9. 2-Propanol	10. Dimethylsulfoxid
11. Propylencarbonat	12. Methanol
13. Reinstwasser	

Herstellung der Dispersion⁶

Aus den sprühgetrockneten nanostrukturierten Mikropartikelpulvern wurden Dispersionen mit einem Feststoffgehalt von 0,01 Gew.-% mit den entsprechenden Flüssigkeiten aus Tabelle 7.5 hergestellt. Anschließend wurden die Dispersionen für 15 min Ultraschall behandelt (Ultraschallbad mit 20 °C, Leistung: 30 W laut Hersteller, VWR International). Anschließend wurden alle Dispersionen in Messzellen für die analytische Zentrifugation (AZ) gefüllt.

Analytische Zentrifugationsanalyse⁷

Alle AZ-Messungen wurden mit einem LUMiSizer LS 651 (LUM GmbH, Berlin) unter Verwendung der blauen Wellenlänge (470 nm), um das Signal bei einer gewählten Temperatur von 20 °C zu maximieren, durchgeführt. Polyamid-Messzellen mit einer optischen Weglänge von 2 mm (LUM GmbH, Berlin) wurden wie erhalten verwendet und mit 430 µl Dispersion befüllt. Nach der Ultraschallbehandlung wurden die Messzellen sofort in den Rotor eingesetzt und ohne Verzögerung mit 500 rpm zentrifugiert.

⁶Die Dispersionen wurden von Sebastian Süß FAU Erlangen hergestellt.

⁷Die AZ-Messungen wurden von Sebastian Süß FAU Erlangen hergestellt.

*HDP-Auswertung*⁸

Zur Beurteilung der HDP musste die Stabilität der Partikel, d.h. die Anwesenheit/Abwesenheit von Agglomeraten/Ausflockung, in einer definierten Anzahl an Probenflüssigkeiten beurteilt/bewertet werden. Anschließend müssen die Proben in „gut“ und „schlecht“ eingestuft werden, um eine Einteilung der Flüssigkeiten von der besten Flüssigkeit bis zur schlechtesten Flüssigkeit zu erhalten. Um die Stabilität der Partikel in der Flüssigkeit objektiv visuell zu beurteilen, wurde das Sedimentationsverhalten in einem AZ-Experiment beobachtet. Es wurde sowohl der Bereich in dem die Sedimentation statt fand als auch die Zeit berücksichtigt. Da größere Agglomerate/Flocken im Vergleich zu kleineren schneller sedimentieren, ist die Sedimentationszeit (t_{sed}) der Partikel in verschiedenen Flüssigkeiten, die aus der integralen Extinktion als Messgröße abgeleitet werden konnte, ein Maß für ihre Stabilität gegen Agglomeration/Flockung. Aus t_{sed} lässt sich die relative Sedimentationszeit (RST) unter Berücksichtigung des Dichteunterschieds zwischen Partikel (ρ_P) und Flüssigkeit (ρ_L), der Viskosität der Flüssigkeit (η_L), der Beschleunigung (a) und der optischen Wellenlänge der Küvette (d_{Zelle}) ableiten:

$$RST = \frac{t_{sed}(\rho_P - \rho_{L,i})a}{\eta_{L,i}d_{zelle}} \quad (7.2)$$

Werden die RSt-Werte in verschiedenen Flüssigkeiten verglichen, kann eine Einstufung der Flüssigkeiten von der besten (längste RST) zu der schlechtesten (kürzeste RST) Flüssigkeit erhalten werden. Unter der Verwendung der Bewertungsmethode, welche von Süß *et al.*^[157] entwickelt wurde und bei der die gut eingestuften Flüssigkeiten schrittweise gemäß RST-Einstufung zunehmen, konnten unter objektiven Bedingungen definierte HDP für ein bestimmtes Material erhalten werden.

Intensitätsgewichtete Partikelgrößenverteilung der Mikropartikel

Die intensitätsgewichtete Partikelgrößenverteilung der Mikropartikel wurde aus den Sedimentationsprofilen der HDP-Messung in Methanol mithilfe einer Anwendersoftware der LUM GmbH berechnet.

Die intensitätsgewichtete Partikelgrößenverteilung wurde von Sebastian Süß FAU Erlangen berechnet.

⁸Die HDP-Auswertung wurde von Sebastian Süß FAU Erlangen hergestellt.

7.3.3. Farbstoffbeladung von nanostrukturierten Mikropartikeln

Farbstoffbeladung mit Reichardt-Farbstoff (RD)

10 mg RD wurde in 10 g Toluol gelöst und mit einem Vortexer (Vortex 4 basic, IKA, Staufen im Breisgau, Deutschland) durchmischt. Anschließend wurde 1,5 g nanostrukturiertes Mikropartikelpulver (aus Silica-NP mit verschiedenen Modifizierungsgraden: 0 - 1) zu 3,75 g der Toluol-Farbstoff-Mischung (4,5 $\mu\text{mol/g}$ Farbstoff) gegeben. Die Dispersion wurde für 5 min an einem Rotationsverdampfer rotiert und danach bei 7513 x g für 1 h zentrifugiert. Die nach dem Dekantieren erhaltenen Partikel wurden für 48 h bei 60 °C und 60 mbar in einem Ofen getrocknet.

7.4. Analytische Methoden

Dynamische Lichtstreuung (DLS)

Die Dynamische Lichtstreuung (DLS) ist eine Methode zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung in Flüssigkeiten. Als Lichtquelle wird ein monochromatischer, kohärenter Laser verwendet, dessen Licht an den dispergierten Partikeln gestreut und die Interferenz gemessen wird. Diese Interferenz fluktuiert aufgrund der Brownschen Molekularbewegung der Partikel. Da sich kleine Partikel schneller bewegen als große Partikel führen sie zu größeren Fluktuationen. Daraus lässt sich mithilfe einer Autokorrelationsfunktion der Diffusionskoeffizient D der Partikel bestimmen. Der hydrodynamische Radius/Durchmesser kann über die Stokes-Einstein-Gleichung berechnet werden (Gleichung 2.10).⁹

Die DLS-Messungen wurde mit einem Zetasizer Nano (Malvern Panalytical, Deutschland) unter einem Streuwinkel von 173° und mit einem Brechungsindex von 1,543 für Silica-NP, 2,42 für Eisenoxid-NP und 1,542 für LDH-Partikel durchgeführt. Der Hydrodynamische Durchmesser der Partikel wurden für jede Probe mindestens drei Mal gemessen und gemittelt.

⁹Vergleiche^[370] Seite 17.

Rasterelektronenmikroskop (REM)¹⁰

Bei der Rasterelektronenmikroskopie wird ein Elektronenstrahl im Vakuum fokussiert und über eine Probe gerastert. Wenn die Elektronen auf die Oberfläche der Probe treffen, können verschiedene Wechselwirkungen stattfinden. Die Elektronen können entweder inelastisch an den atomaren Elektronen oder elastisch am Atomkern gestreut werden. Bei einem inelastischen Zusammenstoß mit einem Elektron kommt es zu einer Energieübertragung zwischen den Elektronen. Ist die übertragene kinetische Energie ausreichend, kommt es zur Freisetzung sogenannter Sekundärelektronen, welche eine geringere kinetische Energie als die Primärelektronen besitzt. Aufgrund ihrer geringen Energie können nur Sekundärelektronen, die nahe der Probenoberfläche erzeugt werden, die Probe auch verlassen und detektiert werden. Mit den Sekundärelektronen lassen sich Informationen zur Oberflächenbeschaffenheit der Probe mit einem hohen Topographiekontrast erhalten. Für die Detektion der Sekundärelektronen können zwei verschiedene Detektoren verwendet werden. Der Inlens-Detektor befindet sich direkt am Strahlengang des Elektronenstrahls und ist in nächster Nähe zur Probenoberfläche. Die erhaltenen Aufnahmen besitzen eine höhere Auflösung, jedoch einen geringeren Topographiekontrast im Vergleich zum konventionellen Sekundärelektronendetektor, der sich seitlich in der Probenkammer befindet.¹¹

Für die REM-Aufnahmen der nanostrukturierten Mikropartikelpulver wurde eine Spatelspitze Pulver auf einen REM-Probenträger (Plano, Deutschland) mit einem Leit-Tab (Plano, Deutschland) gegeben und das nicht anhaftende Pulver mit Druckluft entfernt. In einer Flüssigkeit dispergierte Partikel wurden verdünnt auf das Leit-Tab aufgetropft und bei 110 °C im Ofen getrocknet. Anschließend wurden die Proben mit Pt besputtert.

Um Querschnitte der nanostrukturierten Mikropartikel zu erzeugen, wurden die ausgehärteten ORMOCER[®]-Mischungen mit einer Rasierklinge in kleine Stücke zerbrochen. Die Bruchkanten wurden mithilfe von Leitsilber (Plano, Deutschland) auf einem REM-Probenträger befestigt und an den Seiten bestrichen. Die Proben wurden mit Kohlestoff bedampft.

Die PDMS- und IR-Komposite wurden mit einer Rasierklinge in dünne 1 cm lange und 3 mm breite Streifen geschnitten. Diese wurden mit der Schnittkante nach oben auf einem mit Leitsilber bestrichenen REM-Probenträger plaziert und mit Kohlenstoff besputtert.

¹⁰Die Indenter-Experimente wurden von Werner Stracke, Mitarbeiter am Fraunhofer ISC, durchgeführt.

¹¹Vergleiche^[389] Seite 70 ff. und^[390] Seite 125 ff.

Die Hydrogel-Mischungen wurden nach den Scherversuchen gefriergetrocknet und anschließend mit einer Rasierklinge in kleine Stücke zerbrochen und auf einen REM-Probenträger gegeben. Die Proben wurden mit Platin besputtert.

Die REM-Aufnahmen der Mikropartikelpulver wurden mit einer Zeiss Supra 25 (Zeiss, Deutschland) mit einer Beschleunigungsspannung von 3 kV, einem Arbeitsabstand von 4 - 5 mm und einer Blende mit einem Durchmesser von 30 μm aufgenommen. Für die Komposit-Aufnahmen wurde die Spannung auf 1 - 1,5 kV, der Arbeitsabstand auf 2 mm verringert und eine 20 μm Blende verwendet.

Zusätzlich wurden Indenter-Experimente durchgeführt. Es wurden Mikromanipulatoren (MM3A-EM, Kleidiek Nanotechnik, Reutlingen, Deutschland) mit einer Wolframspitze (Picoprobe) verwendet. Zur Bestimmung der Kräfte, denen die nanostrukturierten Mikropartikel ausgesetzt waren, wurde der REM-Probenträger mit dem Pulver auf einem Federtisch angebracht. Für die nanostrukturierten Mikropartikel, aufgebaut aus unmodifizierten Silica-NP, wurde eine Federkonstante von 11,1 N/m verwendet, und für nanostrukturierte Mikropartikel, aufgebaut aus mit OCTEO modifizierten Silica-NP, betrug die Federkonstante des Tisches 111 N/m.

Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)¹²

Die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) ist eine bildgebende Analysemethode, mit der Strukturen im Bereich von wenigen Nanometern abgebildet werden können. Dabei wird ein Objekt, das ausreichend dünn sein muss ($< 100 \text{ nm}$), von Elektronen im Vakuum durchstrahlt. Die Elektronen werden vom Kondensator-Linsensystem so abgelenkt, dass die Probe gleichmäßig durchleuchtet wird. Trifft das Elektron auf die zu untersuchende Probe, wird es je nach Material teilweise absorbiert und oder gestreut. Diese Streuung/Absorption und die daraus resultierenden Intensitätsverluste sind für den Bildkontrast verantwortlich. Werden neben den Bildkontrasten noch Informationen zur Zusammensetzung einer Probe benötigt, kann das TEM mit der Energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) kombiniert werden. Durch das Anregen der Atome in der Probe mit Elektronen einer bestimmten Energie werden materialspezifische Röntgenstrahlen ausgesandt, welche Aufschluss über die Zusammensetzung der Probe geben.¹³

¹²Die TEM- und EDX-Aufnahmen wurden von Christopher Hobbs und Dr. Aleksey Shmeliov am Trinity College in Dublin aufgenommen.

¹³Vergleiche^[390] Seite 58 ff.^[391] Seite 15 ff.

Für die TEM- und EDX-Aufnahmen wurde ein FEI Titan 300 mit einem Si(Li) EDX-Detektor verwendet (FEI, OR, USA). Das TEM wurde mit einer Beschleunigungsspannung von 300 kV betrieben. Zusätzlich wurden *in-situ*-Flüssigkeitszellen TEM-Experimente mit einem für *in-situ*-Experimente speziellen TEM-Probenhalter gemacht (Hummingbird Scientific, WA, USA). Der Versuchsaufbau bestand aus zwei Siliciumchips, die mit einem 50 nm dünnen Sichtfenster aus einer SiN-Membran ausgestattet waren. Es wurde ein statischer Flüssigkeitsaufbau verwendet, indem eine flüssige Dispersion der Kern-Satellit-Partikel innerhalb der Siliciumchips verkapselt wurde. Dazu wurde jeder Chip unter Verwendung eines Fischione Instruments 1020 Plasmareiniger mit Plasma gereinigt, um die Chips hydrophil zu machen. Anschließend wurden 3 µl der Partikeldispersion auf einen der Siliciumchips gegeben, und der zweite Chip mit einem 100 nm Abstandshalter auf den Tropfen platziert.

Fouriertransformationsinfrarotspektroskopie (FTIR)¹⁴

Mit der Fouriertransformationsinfrarotspektroskopie (FTIR) können die Zusammensetzung sowie die auftretenden Bindungsverhältnisse untersucht werden. Eine Sonderform ist die diffuse Reflexions-Fouriertransformationsinfrarotspektroskopie (DRIFTS), bei der die Proben über die diffuse Reflexion gemessen werden. Diese Methode ist auch für Pulverproben oder Proben mit rauen Oberflächen geeignet, da keine Probenpräparation (KBr-Pressling) erforderlich ist und auch stark streuende oder absorbierende Proben gemessen werden können. Die Infrarotstrahlung wird auf der zu untersuchenden Probe fokussiert, bei der es zu zwei Arten von Reflexionen kommt. Zum einen gibt es eine gerichtete Reflexion, bei der ein Teil der Strahlung an der Oberfläche reflektiert wird, zum anderen die diffuse Reflexion bei der die Strahlung in die Probe eindringt, gestreut wird, und falls sie nicht absorbiert wird, wieder aus der Probe austritt. Diese austretende Strahlung wird dann mit einem Reflektor auf den Detektor fokussiert.¹⁵

Für die FTIR-Spektren wurde ein Nicolet MagnaIR 760 Spectrometer E.S.P. (Thermo Fisher Scientific, Deutschland) verwendet. Die nanostrukturierten Mikropartikelpulver wurden zusammen mit Kaliumbromid (KBr) gemischt und anschließend vermessen. Für die Hintergrundmessung wurde ein Probenhalter mit reinem KBr präpariert.

¹⁴Die Spektren wurden von Doris Hanselmann, Mitarbeiterin am Fraunhofer ISC, aufgenommen und von Claudia Stauch ausgewertet und interpretiert.

¹⁵Vergleiche^[392] Seite 24 ff.^[393] Seite 247 ff.

UV/Vis-Spektroskopie

Die UV/VIS-Spektroskopie liefert Informationen über niederenergetische Elektronenübergänge in Molekülen. Dafür wird die Probe mit Licht einer bestimmten Wellenlänge bestrahlt, wobei Elektronen Licht absorbieren und in den angeregten Zustand übergehen.¹⁶

Die UV/VIS-Spektren der nanostrukturierten Mikropartikel mit adsorbiertem Farbstoff auf der Oberfläche wurden mit einem Shimadzu UV3100 (Nakagyo-ku, Japan) aufgenommen. Da es sich bei den Proben um Pulver handelte, wurden die Spektren über eine Ulbrichtkugel im diffusen Reflexionsmodus aufgenommen. Die Proben wurden gegen Bariumsulfat gemessen. Es wurden jeweils drei verschiedene Pulverproben vermessen, die Ergebnisse gemittelt und die Abweichung bestimmt.

Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Bei der thermogravimetrische Analyse (TGA) wird die Massenänderung einer Probe in Abhängigkeit von der Temperatur und Zeit gemessen. Die Probe (Pulver) wird in einem temperaturstabilen Tiegel in einem Ofen aufgeheizt, und die Massenänderungen während des Aufheizens mit einer Mikrowaage gemessen. Es können Endtemperatur, Heizrate und Gasstrom eingestellt werden. Während der Aufheizphase kommt es zu Verdampfungsprozessen flüchtiger Stoffe und Zersetzungsreaktionen. Die damit verbundenen Gewichtsänderungen können Hinweise auf die Zusammensetzung der Probe geben.

Die thermogravimetrische Analyse (TGA) wurde mit einem Netzsch TG 209F1 Iris (Netzsch, Selb, Deutschland) in einem Temperaturbereich von 30 - 900 °C mit einer Heizrate von 10 K/min unter synthetischer Luft durchgeführt. Für die Messung wurden ungefähr 20 mg Mikropartikelpulver in einen Aluminiumoxid-Tiegel eingewogen und vermessen.

Vibrating Sample Magnetometer (VSM)¹⁷

Mit einem Vibrating Sample Magnetometer (VSM) können magnetische Messungen durchgeführt werden. Dabei kann das magnetische Moment einer Probe in Abhängigkeit von der Temperatur und der magnetischen Feldstärke bestimmt werden. Die Proben wird hierzu in einem homogenen Magnetfeld in eine senkrechte periodische Schwingung versetzt. Die periodische Schwingung führte nach dem Faraday-Gesetz zu einer

¹⁶Vergleiche^[394] Seite 302 ff.

¹⁷Die VSM-Aufnahmen wurden für (0, 1/3, 1 und 0&1) von Stephan Späth aufgenommen und ausgewertet. Für die Mikropartikel (1/10, 1/2, 2/3) von Claudia Stauch ausgewertet.

Änderung des magnetischen Flusses, der mit Pickup-Spulen gemessen wird.¹⁸ Mit dieser Methode lassen sich Magnetisierungskurven sowie temperaturabhängige magnetische Messungen durchführen.

Für die Messungen der magnetischen nanostrukturierten Mikropartikel wurde ein 3 Tesla Cryogen-free Vibrating Sample Magnetometer (VSM, VersaLab[®]) verwendet. Für die ZFC- und FC-Kurven wurden die Mikropartikel bei 300 K und einem magnetischen Feld von 10.000 Oe entmagnetisiert. Dazu wurde das magnetische Feld schrittweise (200 Oe/s) auf 0 Oe gesetzt. Danach wurde die entmagnetisierte Probe auf 60 K abgekühlt, bevor sie wieder schrittweise (1 K/min) auf 300 K bei einem angelegten Magnetfeld von 10 Oe erwärmt wurde. Bei Erreichen der 300 K wurde die Probe erneut mit 1 K/min auf 60 K abgekühlt, nur diesmal bei angelegtem Magnetfeld (10 Oe). Die Magnetisierung M der Probe wurde über den ganzen Temperaturbereich bei einer Schwingungsfrequenz von 40 Hz gemessen. Ein Datenpunkt für M wurde innerhalb 1 s gemessen. Die Magnetisierungskurven wurden bei 80 K und 300 K aufgenommen. Das dabei angelegte magnetische Feld wurde von -30.000 - +30.000 Oe in 100 Oe/s Schritten zweimal durchlaufen.

Bestimmung der spezifischen Oberflächen nach Brunauer, Emmett und Teller (BET)¹⁹

Für die Bestimmung der spezifischen Oberflächen nach Brunauer, Emmett und Teller (BET) wird ein Analysegas über die Probe geleitet und die Menge an Gas bestimmt, welche adsorbiert wird. Anschließend wird der Druck innerhalb des Messaufbaus verringert, sodass ein Teil des adsorbierten Gases wieder desorbieren kann. Mit den Messdaten können Adsorptions-Desorption-Isotherme aufgestellt und die spezifische Oberfläche der Probe berechnet werden.^[397]

Die Messungen wurden mit einem Quantachrome AS1Win[®] (Quantachrome, Deutschland) durchgeführt. Die Pulverproben waren getrocknet und wurden vor der Messung 20 h bei einer Temperatur von 110 °C ausgegast. Als Analysegas und Adsorbat wurde Stickstoff mit einem Platzbedarf von 16,2 Å² pro Stickstoffmolekül gewählt.

¹⁸Vergleiche^[395] Seite 408 und^[396].

¹⁹Die BET-Messungen wurden von Dominik Heuler, Institut für Anorganische Chemie, an der Universität Würzburg durchgeführt.

*Dehnungsamplitudentest und Scherversuche*²⁰

Die Messung der Dehnungsamplitudentests erfolgte an einem Universalrotationsrheometer (Anton Paar Physikca MCR 102, Deutschland) mit einem Platte-Platte-Messsystem (Durchmesser 20 mm, PP20/MDR/TI). Die ausgestanzten Probenkörper mit einem Durchmesser von 2 mm wurden mit zunehmender Scheramplitude von 0,001 - 1,0 % bei 20 °C und einer konstanten Frequenz von 1 Hz verformt. Es wurden jeweils mindestens drei verschiedene Probekörper vermessen, die Ergebnisse gemittelt und die Abweichung bestimmt.

Die Scherversuche wurden an einem Universalrotationsrheometer (Anton Paar Physikca MCR 103, Deutschland) durchgeführt. Die rotierenden Messungen wurden mit einem Platte-Platte-Messsystem mit einem Plattendurchmesser von 25 mm und einem Plattenabstand von 0,5 mm. Das Messprogramm für die Scherversuche wurde von Thomas Lorson (Universität Würzburg) geschrieben. Genauere Angaben zu den Scherversuchen sind in der Bachelorarbeit von Jennifer Stubenrauch zu finden, die die Scherversuche durchgeführt hat.^[398]

*Dynamisch mechanische Analyse (DMA)*²¹

Für die dynamisch-mechanische Analyse wurde ein MCR 502 Rheometer verwendet (Anton Paar, Deutschland). Zur Quantifizierung des Payneeffekts wurden Dehnungsamplitudensweeps gemacht. Probenkörper mit einer Abmessung von 2 x 8 x 30 mm³ wurden mit zunehmender Scheramplitude von 0,001 - 40 % bei 25 °C und einer Winkelfrequenz von $\omega = 10$ rad/s verformt. Der Beitrag des Füllstoffnetzwerks zur Verstärkung (G') und Dissipation (G'') wurde unter Verwendung des Kraus Fits (Gleichung 7.3) und der modifizierten Kraus Gleichung (Gleichung 7.4) für G' und G'' ermittelt. Der Beitrag des Füllstoffnetzwerks zur Verstärkung $\Delta = G'_0 - G'_\infty$, welcher die Belastungskapazität des Füllstoffnetzwerks repräsentiert, wurde unter Verwendung der Kraus Gleichung 7.3 erhalten.

$$G'_\gamma = \frac{G'_0 - G'_\infty}{1 + (\frac{\gamma}{\gamma_c})^{2m}} + G'_\infty \quad (7.3)$$

G'_γ ist das Speichermodul als Funktion der Scherdehnungsamplitude, Exponent m bezieht sich auf die Abnahme des Speichermoduls G'_0 von kleinen Dehnungsamplituden zu G'_∞ bei großen Dehnungsamplituden, γ_c ist die charakteristische Dehnungsamplitude, bei der G' abzunehmen beginnt.

²⁰Die Scherversuche wurden von Jennifer Stubenrauch im Rahmen ihrer Bachelorarbeit durchgeführt.

²¹Die DMA wurde von Sriharish Malebennur, Dr. Jaqueline Wötzel und Prof. Mario Beiner durchgeführt und ausgewertet.

Der Beitrag des Füllstoffnetzwerks zur Dissipation wurde durch die Fitparameter der modifizierten Kraus-Gleichung erhalten.^[399]

$$G''_{\gamma} = \frac{G''_0 - G''_{\infty}}{1 + \left(\frac{\gamma}{\gamma_c}\right)^{2m}} + \frac{2(G''_m - G''_{\infty})\left(\frac{\gamma}{\gamma_c}\right)^m}{1 + \left(\frac{\gamma}{\gamma_c}\right)^{2m}} + G''_{\infty} \quad (7.4)$$

Es gibt drei Beiträge zur Dissipation. Der erste Term ist auf die Dissipation, die durch die periodische Verformung des intakten Füllstoffnetzwerks verursacht wird, bezogen, während der zweite Term von der Energie, die während des Zusammenbrechens des Füllstoffnetzwerks freigesetzt wird, stammt. Der Term G''_{∞} beinhaltet netzwerkunabhängige Beiträge zur Gesamtdissipation.

Zugversuche²²

Die Zugversuche wurden mit Probekörpern der ISO-Norm 527-2 Typ 5B, welche aus den 2 mm dicken vulkanisierten Elastomerplatten ausgestanzt wurden, durchgeführt. Das Spannungs-Dehnungs-Verhalten wurde mit einer Zwick Universalprüfmaschine (Z010, Zwick/Roell, Deutschland) bei Raumtemperatur und einer Testgeschwindigkeit von 27 mm/min (für das Young-Modul 8,1 mm/min) getestet. Es wurden jeweils mindestens drei verschiedene Probekörper vermessen, die Ergebnisse gemittelt und die Abweichung bestimmt.

Materialermüdung²³

Materialermüdung ist einer der Mechanismen für Elastomerabrieb, wenn das Elastomer moderater tribologischer Beanspruchung ausgesetzt ist (z.B. Abrieb, der durch das Gleiten eines rollenden/fahrenden Reifens verursacht wird).^[400,401] Durch Materialermüdung verursachter Abrieb kann mit einem sogenannten „Klingenschleifer“-Aufbau gemessen werden. In diesem Experiment gleitet eine Klinge über die Elastomerprobe, wobei die Klinge senkrecht zur Gleitrichtung ausgerichtet ist.

Anstelle von Stahlklingen wurden in diesem Fall drei fest angebrachte polierte Stahlkugeln (Durchmesser 10 mm) als Schleifpartner, welcher über die Elastomerprobe gleitet, verwendet (7.3).^[402] Die Normalkraft wurde als Eigengewicht verwendet und der Abrieb wurde gravimetrisch bestimmt. Es wurde eine Gleitgeschwindigkeit von 5,6 cm/s und eine Normalkraft $F_N = 10$ N, welche aus einem durchschnittlichen Anpressdruck

²²Die Zugversuche wurden von Sriharish Malebennur, Dr. Jaqueline Wötzel und Prof. Mario Beiner durchgeführt und ausgewertet.

²³Die Untersuchungen zur Materialermüdung wurden von Stefan Stiller und Dr. Raimund durchgeführt und ausgewertet.

von ungefähr $\sigma = 0,2$ MPa resultiert, verwendet. Ein charakteristischer Abriebversuch umfasst 750 Umdrehungen. Die gesamte Versuchszeit wurde auf 10 Intervalle mit 75 Umdrehungen gekürzt. Der Abrieb wurde nach jedem Intervall gravimetrisch mit einer analytischen Waage (R160 P, Sartorius, Deutschland) bestimmt. Für die Probenpräparation der Abriebversuche wurden die Prüfkörper (Abmessung $40 \times 40 \times 2$ mm³) auf Polymethylmethacrylat-Platten mit Cyanoacrylatkleber befestigt und anschließend auf dem Abriebtester angebracht. Vor dem Wiegen wurden die Prüfkörper mit einem mit Ethanol befeuchteten Papiertuch gereinigt, um die beim Abrieb entstandenen Ablagerungen zu entfernen. Verbleibende Rückstände wurden unter Druck mit Stickstoff entfernt.

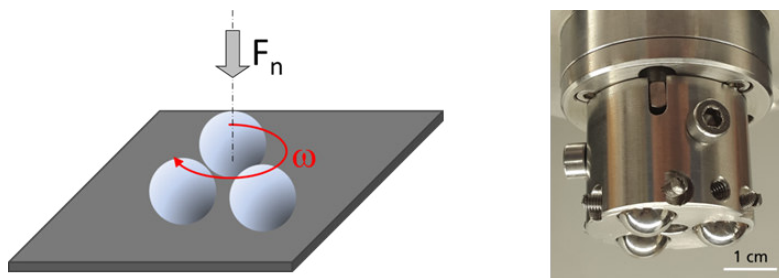


Abbildung 7.3. Darstellung der Kugelgeometrie für die Abriebversuche. Der Rotationsradius beträgt 9 mm. Die Abbildung wurde bereits veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Wiley-VCH wiederverwendet. Originalartikel: C. Stauch *et al. Polym. Compos.*, **2018**, 48, 410.

Literaturverzeichnis

- [1] S. Bhatia (Hrsg.:), *Natural polymer drug delivery systems: Nanoparticles, plants, and algae*, Springer Science+Business Media, New York NY, **2016**.
- [2] C. Barbé, J. Bartlett, L. Kong, K. Finnie, H. Q. Lin, M. Larkin, S. Calleja, A. Bush, G. Calleja, *Adv. Mater.* **2004**, *16*(21), 1959–1966.
- [3] S. Rigby, M. Fairhead, C. van der Walle, *Curr. Pharm. Des.* **2008**, *14*(18), 1821–1831.
- [4] J. Noack, K. Scheurell, E. Kemnitz, P. Garcia-Juan, H. Rau, M. Lacroix, J. Eicher, B. Lintner, T. Sontheimer, J. Hegemann, R. Jahn, P. Löbmann, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 18535.
- [5] J. Hegmann, M. Mandl, P. Löbmann, *Thin Solid Films* **2016**, *564*, 201–206.
- [6] W. Glaubitt, P. Löbmann, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2012**, *32*, 2995–2999.
- [7] W. Glaubitt, P. Löbmann, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2011**, *59*(2), 239–244.
- [8] T. Hanemann, D. V. Szabó, *Materials* **2010**, *3*(6), 3468–3517.
- [9] H. Goesmann, C. Feldmann, *Angew. Chem.* **2010**, *122*(8), 1402–1437.
- [10] N. W. Egon Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, **2007**.
- [11] K. Sengloyluan, K. Sahakaro, W. K. Dierkes, J. W. Noordermeer, *Eur. Polym. J.* **2014**, *51*, 69–79.
- [12] G. Chen, S. Zhou, G. Gu, H. Yang, L. Wu, *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, *281*(2), 339–350.
- [13] G. Chen, S. Zhou, G. Gu, L. Wu, *Colloids Surf., A* **2007**, *296*(1-3), 29–36.
- [14] P. K. Jal, M. Sudarshan, A. Saha, S. Patel, B. K. Mishra, *Colloids Surf., A* **2004**, *240*(1-3), 173–178.
- [15] J. V. Alemán, A. V. Chadwick, J. He, M. Hess, K. Horie, R. G. Jones, P. Kratochvíl, I. Meisel, I. Mita, G. Moad, S. Penczek, R. F. T. Stepto, *Pure Appl. Chem.* **2007**, *79*(10), 1801–1829.
- [16] H. Dohi, S. Horiuchi, *Langmuir* **2007**, *23*(24), 12344–12349.

- [17] S.-J. Park, K.-S. Cho, *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, *267*(1), 86–91.
- [18] M. V. Chaubal, C. Popescu, *Pharm. Res.* **2008**, *25*(10), 2302–2308.
- [19] L. Amirav, A. Amirav, E. Lifshitz, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*(20), 9857–9860.
- [20] B. Faure, J. S. Lindeløv, M. Wahlberg, N. Adkins, P. Jackson, L. Bergström, *Powder Technol.* **2010**, *203*(2), 384–388.
- [21] A. S. Mujumdar, *Handbook of industrial drying*, fourth edition Aufl., CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, **2015**.
- [22] M. Woźniak, G. Derkachov, K. Kolwas, J. Archer, T. Wojciechowski, D. Jakubczyk, M. Kolwas, *Langmuir* **2015**, *31*(28), 7860–7868.
- [23] I. Khan, K. Saeed, I. Khan, *Arabian J. Chem.* **2017**, 1–24.
- [24] D. Braga, F. Grepioni, *Acc. Chem. Res.* **1994**, *27*, 51–56.
- [25] J. Jeevanandam, A. Barhoum, Y. S. Chan, A. Dufresne, M. K. Danquah, *Beilstein J. Nanotechnol.* **2018**, *9*, 1050–1074.
- [26] A. M. Ealia, M. P. Saravanakumar, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **2017**, *263*, 032019.
- [27] P. Savolainen, *9th International Symposium on Advanced Packaging Materials: Processes, properties and interfaces 2004 proceedings, March 24-26, 2004, Atlanta, GA, USA, IEEE, Piscataway N.J., 2004*.
- [28] J. N. Tiwari, R. N. Tiwari, K. S. Kim, *Prog. Mater. Sci.* **2012**, *57*(4), 724–803.
- [29] V. V. Pokropivny, V. V. Skorokhod, *Mater. Sci. Eng. C* **2007**, *27*(5-8), 990–993.
- [30] D. Guo, G. Xie, J. Luo, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2014**, *47*(1), 013001.
- [31] A. Rössler, G. Skillas, S. E. Pratsinis, *Chem. Unserer Zeit* **2001**, *35*(1), 32–41.
- [32] A. Gzásó, *NanoTrust-Dossiers* **2008**, *006*(1), 1–2.
- [33] Dr. Werner Hintz, „Nanopartikelsynthese“, **2012**, http://www.mvt.ovgu.de/mvt_media/Vorlesungen/VO_GPVT/Folien_GPVT_4.pdf (Zugegriffen: 3. Januar 2019).
- [34] H. Cochrane, C. S. Lin, *Rubber Chem. Technol.* **1993**, *66*(1), 48–60.
- [35] S. Sun, C. Li, L. Zhang, H. L. Du, J. S. Burnell-Gray, *Eur. Polym. J.* **2006**, *42*(7), 1643–1652.
- [36] Evonik Industries, „Aerosil - Pyrogene Kieselsäure: Technical Overview“, <https://www.aerosil.com/sites/lists/RE/DocumentsSI/AEROSIL-technical-overview-DE.pdf> (Zugegriffen: 3. Januar 2019).

- [37] G. Sextl, „Materialwissenschaften II Kieselsäuren“, **2010**, Vorlesung Materialwissenschaften II, Universität Würzburg.
- [38] Wacker Chemie AG, „Silicone - Verbindungen und Eigenschaften“, https://www.wacker.com/cms/media/publications/downloads/6415_DE.pdf (Zugegriffen: 3. Januar 2019).
- [39] T. A. Okel, „Precipitated Silica: Fundamental Technology, Production, Compounding and Applications“, **2005**, ACS Konferenz in San Antonio.
- [40] S. Wilhelm, M. Kind, *Polymers* **2014**, *6*(12), 2896–2911.
- [41] H. Sahabi, M. Kind, *Polymers* **2011**, *3*(3), 1423–1432.
- [42] H. E. Bergna, W. O. Roberts, *Colloidal Silica: Fundamentals and Applications*, Taylor & Francis, Boca Raton, **2006**.
- [43] R. K. Iler, *The chemistry of silica: Solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry*, Wiley, New York, **2004**.
- [44] H. M. Lim, J. Lee, J.-H. Jeong, S.-G. Oh, S.-H. Lee, *Eng.* **2010**, *2*(12), 998–1005.
- [45] Stephan Ranis, „Das Kieselsol“, Poster, Chemiewerk Bad Köstritz.
- [46] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.* **1968**, *26*(1), 62–69.
- [47] A. M. Buckley, M. Greenblatt, *J. Chem. Educ.* **1994**, *71*(7), 599–602.
- [48] ECETOC JACC, „Synthetic Amorphous Silica“, <http://www.ecetoc.org/wp-content/uploads/2014/08/JACC-051.pdf> (Zugegriffen: 3. Januar 2019).
- [49] K. Mandel, Dissertation, Julius-Maximilians-Universität, **06.09.2013**.
- [50] S. Späth, Masterarbeit, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2017**.
- [51] M. Fernández-García, A. Martínez-Arias, J. C. Hanson, J. A. Rodriguez, *Chemical reviews* **2004**, *104*(9), 4063–4104.
- [52] T. Hülser, Diplomarbeit, Universität Duisburg-Essen, **2003**.
- [53] H. El Ghandoor, H. M. Zidan, M. M. H. Khalil, M. I. Ismail, *Int. J. Electrochem. Sci* **2012**, *7*(6), 5734–5745.
- [54] A. S. Drozdov, V. Ivanovski, D. Avnir, V. V. Vinogradov, *J. Colloid Interface Sci.* **2016**, *468*, 307–312.
- [55] R. Massart, *IEEE Trans. Magn.* **1981**, *17*(2), 1247–1248.
- [56] K. Mandel, F. Hutter, C. Gellermann, G. Sextl, *Colloids Surf., A* **2011**, *390*(1-3), 173–178.
- [57] K. Mandel, W. Szczerba, A. F. Thünemann, H. Riesemeier, M. Girod, G. Sextl, *J. Nanopart. Res.* **2012**, *14*(8), 1–9.

- [58] A. Drenkova-Tuhtan, K. Mandel, A. Paulus, C. Meyer, F. Hutter, C. Gellermann, G. Sextl, M. Franzreb, H. Steinmetz, *Water Res.* **2013**, *47*(15), 5670–5677.
- [59] J. Conde, G. Doria, P. Baptista, *J. Drug Delivery* **2012**, *2012*, 751075.
- [60] A. K. Gupta, M. Gupta, *Biomaterials* **2005**, *26*(18), 3995–4021.
- [61] V. Rives, M. Angeles Ulibarri, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *181*(1), 61–120.
- [62] S. M. Auerbach, K. A. Carrado, P. K. Dutta, *Handbook of layered materials*, M. Dekker, New York, **2004**.
- [63] Q. Wang, Y. Gao, J. Luo, Z. Zhong, A. Borgna, Z. Guo, D. O’Hare, *RSC Adv.* **2013**, *3*(10), 3414.
- [64] V. Ambrogi, G. Fardella, G. Grandolini, L. Perioli, *Int. J. Pharm.* **2001**, *220*(1-2), 23–32.
- [65] A. C. S. Alcântara, P. Aranda, M. Darder, E. Ruiz-Hitzky, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*(42), 9495.
- [66] J. Wang, L. Wang, X. Chen, Y. Lu, W. Yang, *J. Solid State Electrochem.* **2015**, *19*(7), 1933–1948.
- [67] Y. Gao, J. Wu, Q. Wang, C. A. Wilkie, D. O’Hare, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*(29), 10996.
- [68] C. M. Becker, A. D. Gabbardo, F. Wypych, S. C. Amico, *Composites, Part A* **2011**, *42*(2), 196–202.
- [69] F. R. Costa, U. Wagenknecht, G. Heinrich, *Polym. Degrad. Stab.* **2007**, *92*(10), 1813–1823.
- [70] D. J. Shaw, *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, Butterworth-Heinemann, Burlington, **1992**.
- [71] BASF, „Little helpers love great achievements: Practical Guide to Dispersing Agents“, <https://www.dispersions-pigments.basf.com/portal/load/fid807190/Dispersing%20Agents.pdf> (Zugegriffen: 3. Januar 2019).
- [72] S. Srinivasan, *Fuel Cells: From Fundamentals to Applications*, Springer, New York, **2006**.
- [73] D. C. Grahame, *Chem. Rev.* **1947**, *41*(3), 441–501.
- [74] M. Iijima, H. Kamiya, *KONA Powder Part. J.* **2009**, *27*, 119–129.
- [75] M. Kobayashi, F. Juillerat, P. Galletto, P. Bowen, M. Borkovec, *Langmuir* **2005**, *21*(13), 5761–5769.
- [76] B. Derjaguin, L. Landau, *Prog. Surf. Sci.* **1993**, *43*, 30–59.
- [77] G. Frens, J. TH. G. Overbeek, *J. Colloid Interface Sci.* **1972**, *38*(2), 376–387.

- [78] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, 3. Aufl., Elsevier, Waltham, **2011**.
- [79] H. K. Schmidt, *Chem. Unserer Zeit* **2001**, *35*(3), 176–184.
- [80] Wacker Chemie AG, „Genosil“, https://www.wacker.com/cms/media/publications/downloads/6085_EN.pdf (Zugegriffen: 3. Januar 2019).
- [81] G. Tesoro, Y. Wu, *J. Adhes. Sci. Technol.* **1991**, *5*(10), 771–784.
- [82] Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. Silicone Division, „Silane Coupling Agents“, https://www.quidelta.com.mx/archivos/SilaneCouplingAgents_e.pdf2016-06-30_15_30_31_SyP_cat_en.pdf (Zugegriffen: 3. Januar 2019).
- [83] Y. Xie, C. A. Hill, Z. Xiao, H. Militz, C. Mai, *Composites, Part A* **2010**, *41*(7), 806–819.
- [84] Gelest, „Silane Coupling Agents:“, http://thenanoholdings.com/data/goodsImages/GOODS1_1273652420.pdf (Zugegriffen: 3. Januar 2019).
- [85] J. Zhao, M. Milanova, M. M. Warmoeskerken, V. Dutschk, *Colloids Surf., A* **2012**, *413*, 273–279.
- [86] M. Iijima, M. Tsukada, H. Kamiya, *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, *307*(2), 418–424.
- [87] M.-C. Brochier Salon, P.-A. Bayle, M. Abdelmouleh, S. Boufi, M. N. Belgacem, *Colloids Surf., A* **2008**, *312*(2-3), 83–91.
- [88] F. D. Osterholtz, E. R. Pohl, *J. Adhes. Sci. Technol.* **1992**, *6*(1), 127–149.
- [89] M.-C. Brochier Salon, M. N. Belgacem, *Colloids Surf., A* **2010**, *366*(1-3), 147–154.
- [90] F. Ahangaran, A. Hassanzadeh, S. Nouri, *Int. Nano Lett.* **2013**, *3*(1), 23.
- [91] F. Grasset, N. Saito, D. Li, D. Park, I. Sakaguchi, N. Ohashi, H. Haneda, T. Roisnel, S. Mornet, E. Duguet, *J. Alloys Compd.* **2003**, *360*(1-2), 298–311.
- [92] S. A. Kulkarni, S. B. Ogale, K. P. Vijayamohanan, *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, *318*(2), 372–379.
- [93] J. Zou, S. M. Kauzlarich, *J. Clust. Sci.* **2008**, *19*(2), 341–355.
- [94] S. Kango, S. Kalia, A. Celli, J. Njuguna, Y. Habibi, R. Kumar, *Prog. Polym. Sci.* **2013**, *38*(8), 1232–1261.
- [95] M.-A. Neouze, U. Schubert, *Monatsh. Chem.* **2008**, *139*(3), 183–195.
- [96] R. D. Badley, W. T. Ford, F. J. McEnroe, R. A. Assink, *Langmuir* **1990**, *6*(4), 792–801.
- [97] R. Brambilla, G. P. Pires, J. H. dos Santos, M. S. L. Miranda, B. Chornik, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **2007**, *156-158*, 413–420.

- [98] T. Jesionowski, A. Krysztafkiewicz, *Appl. Surf. Sci.* **2001**, *172*(1-2), 18–32.
- [99] H. Shirono, Y. Amano, M. Kawaguchi, T. Kato, *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, *239*(2), 555–562.
- [100] M. Yamaura, R. Camilo, L. Sampaio, M. Macêdo, M. Nakamura, H. Toma, *J. Magn. Magn. Mater.* **2004**, *279*(2-3), 210–217.
- [101] M. Ma, Y. Zhang, W. Yu, H.-y. Shen, H.-q. Zhang, N. Gu, *Colloids Surf., A* **2003**, *212*(2-3), 219–226.
- [102] A. Durdureanu-Angheluta, R. Ardeleanu, M. Pinteala, V. Harabagiu, H. Chiriac, B. C. Simionescu, *Dig. J. Nanomater. Bios.* **2008**, *3*(1), 33–40.
- [103] J. Zhao, M. Milanova, M. M. Warmoeskerken, V. Dutschk, *Colloids Surf., A* **2012**, *413*, 273–279.
- [104] E. Ukaji, T. Furusawa, M. Sato, N. Suzuki, *Appl. Surf. Sci.* **2007**, *254*(2), 563–569.
- [105] C. A. García-González, J. Fraile, A. López-Periago, C. Domingo, *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, *338*(2), 491–499.
- [106] M. Ádok Sipiczki, I. Szilagyi, I. Pálkó, M. Pavlovic, P. Sipos, C. Nardin, *Colloid Polym. Sci.* **2017**, *295*(9), 1463–1473.
- [107] E. Hongjun, Y. Yang, P. Su, W. Zhang, *J. Anal. Chem.* **2009**, *64*(4), 393–397.
- [108] H. Chen, G. Qian, X. Ruan, R. L. Frost, *J. Colloid Interface Sci.* **2015**, *448*, 65–72.
- [109] X.-k. Ma, N.-H. Lee, H.-J. Oh, J.-W. Kim, C.-K. Rhee, K.-S. Park, S.-J. Kim, *Colloids Surf., A* **2010**, *358*(1-3), 172–176.
- [110] R. Atkin, V. S. J. Craig, S. Biggs, *Langmuir* **2000**, *16*(24), 9374–9380.
- [111] H. Hommer, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2009**, *29*(10), 1847–1853.
- [112] J. M. Fernández, A. Duran, I. Navarro-Blasco, J. Lanás, R. Sirera, J. I. Alvarez, *Cem. Concr. Res.* **2013**, *43*, 12–24.
- [113] G. Sun, L. Wang, L.-T. Weng, J. Zhang, Z. Li, G. Chen, *RSC Adv.* **2014**, *4*(49), 25479–25485.
- [114] Y. de Hazan, T. Reuter, D. Werner, R. Clasen, T. Graule, *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, *323*(2), 293–300.
- [115] Y. de Hazan, D. Werner, M. Z'graggen, M. Groteklaes, T. Graule, *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, *328*(1), 103–109.
- [116] S. Koch, M. Kessler, K. Mandel, S. Dembski, K. Heuzé, S. Hackenberg, *Colloids Surf., B* **2016**, *143*, 7–14.
- [117] L. Zhang, Q. Lu, Z. Xu, Q. Liu, H. Zeng, *J. Colloid Interface Sci.* **2012**, *378*(1), 222–231.

- [118] A. Bouty, L. Petitjean, C. Degrandcourt, J. Gummel, P. Kwaśniewski, F. Meneau, F. Boué, M. Couty, J. Jestin, *Macromolecules* **2014**, *47*(15), 5365–5378.
- [119] R. Y. Hong, H. P. Fu, Y. J. Zhang, L. Liu, J. Wang, H. Z. Li, Y. Zheng, *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *105*(4), 2176–2184.
- [120] O. D. Velev, K. Furusawa, K. Nagayama, *Langmuir* **1996**, *12*(10), 2374–2384.
- [121] F. Leal-Calderon, V. Schmitt, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2008**, *13*(4), 217–227.
- [122] T. S. Horozov, B. P. Binks, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*(5), 773–776.
- [123] E. Dickinson, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2010**, *15*(1-2), 40–49.
- [124] V. N. Paunov, O. J. Cayre, P. F. Noble, S. D. Stoyanov, K. P. Velikov, M. Golding, *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, *312*(2), 381–389.
- [125] B. P. Binks, J. H. Clint, *Langmuir* **2002**, *18*(4), 1270–1273.
- [126] S. U. Pickering, *J. Chem. Soc.* **1907**, *91*, 2001–2021.
- [127] B. P. Binks, S. O. Lumsdon, *Langmuir* **2001**, *17*(15), 4540–4547.
- [128] A. Hasan, L. M. Pandey, *Mater. Sci. Eng. C* **2016**, *68*, 423–429.
- [129] R. M. Pasternack, S. Rivillon Amy, Y. J. Chabal, *Langmuir* **2008**, *24*(22), 12963–12971.
- [130] W. Lin, J. Walter, A. Burger, H. Maid, A. Hirsch, W. Peukert, D. Segets, *Chem. Mater.* **2014**, *27*(1), 358–369.
- [131] J. Mijatovic, W. H. Binder, H. Gruber, *Microchim. Acta* **2000**, *133*(1-4), 175–181.
- [132] J. de Roo, S. Coucke, H. Rijckaert, K. de Keukeleere, D. Sinnaeve, Z. Hens, J. C. Martins, I. van Driessche, *Langmuir* **2016**, *32*(8), 1962–1970.
- [133] J. de Roo, I. van Driessche, J. C. Martins, Z. Hens, *Nat. Mater.* **2016**, *15*(5), 517–521.
- [134] T. Schindler, T. Schmutzler, M. Schmiele, W. Lin, D. Segets, W. Peukert, M.-S. Appavou, A. Kriele, R. Gilles, T. Unruh, *J. Colloid Interface Sci.* **2017**, *504*, 356–362.
- [135] D. Sriramulu, E. L. Reed, M. Annamalai, T. V. Venkatesan, S. Valiyaveettil, *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 35993.
- [136] C. H. Lee, S. H. Park, W. Chung, J. Y. Kim, S. H. Kim, *Colloids Surf., A* **2011**, *384*, 318–322.
- [137] T. J. Athauda, D. S. Decker, R. R. Ozer, *Mater. Lett.* **2012**, *67*(1), 338–341.
- [138] F. Fan, K. J. Stebe, *Langmuir* **2005**, *21*(4), 1149–1152.

- [139] N. Giovambattista, P. G. Debenedetti, P. J. Rossky, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*(32), 9581–9587.
- [140] R. Aveyard, J. H. Clint, D. Nees, V. N. Paunov, *Langmuir* **2000**, *16*(4), 1969–1979.
- [141] S. Park, J. An, I. Jung, R. D. Piner, S. J. An, X. Li, A. Velamakanni, R. S. Ruoff, *Nano Lett.* **2009**, *9*(4), 1593–1597.
- [142] L. Vaisman, H. D. Wagner, G. Marom, *Adv. Colloid Interface Sci.* **2006**, *128-130*, 37–46.
- [143] Y. Zhao, M. Wang, Y. Liu, H. Cui, *Nanotec.* **2014**, *8*(1), 18–30.
- [144] Y.-S. Lin, N. Abadeer, K. R. Hurley, C. L. Haynes, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*(50), 20444–20457.
- [145] S.-M. Liu, S. Sato, K. Kimura, *Langmuir* **2005**, *21*(14), 6324–6329.
- [146] J. Ren, W. Wang, S. Lu, J. Shen, F. Tang, *Powder Technol.* **2003**, *137*(1-2), 91–94.
- [147] Z. Li, S. C. Rutan, S. Dong, *Anal. Chem.* **1996**, *68*, 124–129.
- [148] B. P. Binks, S. O. Lumsdon, *Langmuir* **2000**, *16*(6), 2539–2547.
- [149] B. P. Binks, S. O. Lumsdon, *Langmuir* **2000**, *16*(23), 8622–8631.
- [150] B. P. Binks, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2002**, *7*(1-2), 21–41.
- [151] B. P. Binks, C. P. Whitby, *Colloids Surf., A* **2005**, *253*(1-3), 105–115.
- [152] P. Finkle, H. D. Draper, J. H. Hildebrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1923**, *45*, 2780–2788.
- [153] R. Aveyard, B. P. Binks, J. H. Clint, *Adv. Colloid Interface Sci.* **2003**, *100-102*, 503–546.
- [154] R. Murakami, H. Moriyama, M. Yamamoto, B. P. Binks, A. Rocher, *Adv. Mater.* **2012**, *24*(6), 767–771.
- [155] S. Gårdebjer, M. Andersson, J. Engström, P. Restorp, M. Persson, A. Larsson, *Polym. Chem.* **2016**, *7*(9), 1756–1764.
- [156] D. Lerche, S. Horvat, T. Sobisch, *Dispersion Lett.* **2015**, *6*, 13–18.
- [157] S. Süß, T. Sobisch, W. Peukert, D. Lerche, D. Segets, *Adv. Powder Technol.* **2018**, *29*(7), 1550–1561.
- [158] C. M. Hansen, *Hansen solubility parameters: A user's handbook*, CRC Press, Boca Raton, **2000**.
- [159] J. B. Petersen, J. Meruga, J. S. Randle, W. M. Cross, J. J. Kellar, *Langmuir* **2014**, *30*(51), 15514–15519.
- [160] S. Süß, W. Lin, O. Getmanenko, L. Pflug, T. Sobisch, W. Peukert, D. Lerche, D. Segets, *Particuology* **2018**, in press.

- [161] J. N. Coleman, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*(23), 3680–3695.
- [162] C. Backes, N. C. Berner, X. Chen, P. Lafargue, P. LaPlace, M. Freeley, G. S. Duesberg, J. N. Coleman, A. R. McDonald, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*(9), 2638–2642.
- [163] J. M. Hughes, D. Aherne, J. N. Coleman, *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, *127*(6), 4483–4491.
- [164] K. Adamska, R. Bellinghausen, A. Voelkel, *J. Chromatogr. A* **2008**, *1195*(1-2), 146–149.
- [165] K.-C. Choi, E.-J. Lee, Y.-K. Baek, M.-J. Kim, Y.-D. Kim, P.-W. Shin, Y.-K. Kim, *RSC Adv.* **2014**, *4*(14), 7160.
- [166] A. J. Guenther, K. R. Lamison, L. M. Lubin, T. S. Haddad, J. M. Mabry, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51*(38), 12282–12293.
- [167] H. T. Ham, Y. S. Choi, I. J. Chung, *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, *286*(1), 216–223.
- [168] K. Maleski, V. N. Mochalin, Y. Gogotsi, *Chem. Mater.* **2017**, *29*(4), 1632–1640.
- [169] G. J. Price, I. M. Shillcock, *J. Chromatogr. A* **2002**, *964*(1-2), 199–204.
- [170] S.-H. Wang, J.-H. Liu, C.-T. Pai, C.-W. Chen, P.-T. Chung, A. S.-T. Chiang, S.-J. Chang, *J. Colloid Interface Sci.* **2013**, *407*, 140–147.
- [171] Y. Hernandez, M. Lotya, D. Rickard, S. D. Bergin, J. N. Coleman, *Langmuir* **2010**, *26*(5), 3208–3213.
- [172] D. Konios, M. M. Stylianakis, E. Stratakis, E. Kymakis, *J. Colloid Interface Sci.* **2014**, *430*, 108–112.
- [173] B. N. Jang, D. Wang, C. A. Wilkie, *Macromolecules* **2005**, *38*(15), 6533–6543.
- [174] D. Segets, C. Lutz, K. Yamamoto, S. Komada, S. Süß, Y. Mori, W. Peukert, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*(8), 4009–4022.
- [175] M. A. Boles, D. Ling, T. Hyeon, D. V. Talapin, *Nat. Mater.* **2016**, *15*(2), 141–153.
- [176] B. Fritzing, I. Moreels, P. Lommens, R. Koole, Z. Hens, J. C. Martins, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*(8), 3024–3032.
- [177] N. H. Moreira, A. Dominguez, T. Frauenheim, A. L. da Rosa, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*(44), 15445–15451.
- [178] M. C. S. Pierre, P. M. Mackie, M. Roca, A. J. Haes, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*(38), 18511–18517.
- [179] G. Ramakrishna, H. N. Ghosh, *Langmuir* **2003**, *19*(7), 3006–3012.
- [180] S. Saha, P. Sarkar, *RSC Adv.* **2014**, *4*(4), 1640–1645.

- [181] M. Zobel, A. Windmüller, E. M. Schmidt, K. Götz, T. Milek, D. Zahn, S. A. J. Kimber, J. M. Hudspeth, R. B. Neder, *CrystEngComm* **2016**, *18*(12), 2163–2172.
- [182] S. Dash, S. Mishra, S. Patel, Mishra, K., Bijay, *Adv. Colloid Interface Sci.* **2008**, *140*, 77–94.
- [183] Jones, J. L., Rutan, S. C., *Anal. Chem.* **1991**, *63*, 1318–1322.
- [184] Y. Zimmermann, S. Anders, K. Hofmann, S. Spange, *Langmuir* **2002**, *18*(24), 9578–9586.
- [185] C. Reichardt, *Chem. Rev.* **1994**, *94*(8), 2319–2358.
- [186] E. Buncel, S. Rajagopal, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 226–231.
- [187] S. Nigam, S. Rutan, *Appl. Spectrosc.* **2016**, *55*(11), 362A–370A.
- [188] C. Reichardt, *Green Chem.* **2005**, *7*(5), 339.
- [189] D. J. Macquarrie, S. J. Tavener, G. W. Gray, P. A. Heath, J. S. Rafelt, S. I. Saulzet, J. J. E. Hardy, J. H. Clark, P. Sutra, D. Brunel, F. Ddi Renzo, F. Fajula, *New J. Chem.* **1999**, *23*, 725–731.
- [190] S. J. Tavener, J. H. Clark, G. W. Gray, P. A. Heath, D. J. Macquarrie, *Chem. Commun.* **1997**, 1147–1148.
- [191] S. Spange, A. Reuter, D. Lubda, *Langmuir* **1999**, *15*(6), 2103–2111.
- [192] J. J. Michels, J. G. Dorsey, *Langmuir* **1990**, *6*, 414–419.
- [193] S. Spange, E. Vilsmeier, Y. Zimmermann, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*(27), 6417–6428.
- [194] S. Spange, E. Vilsmeier, K. Fischer, A. Reuter, S. Prause, Y. Zimmermann, C. Schmidt, *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, *21*(10), 643–659.
- [195] S. Spange, A. Reuter, *Langmuir* **1999**, *15*, 141–150.
- [196] D. Crowther, X. Liu, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 2445.
- [197] C. Rottman, G. S. Grader, Y. de Hazan, D. Avnir, *Langmuir* **1996**, *12*(23), 5505–5508.
- [198] C. Rottman, G. Grader, D. Avnir, *Chem. Mater.* **2001**, *13*(10), 3631–3634.
- [199] S. Fiorilli, B. Onida, D. Macquarrie, E. Garrone, *Sens. Actuators, B* **2004**, *100*(1–2), 103–106.
- [200] B. Onida, S. Fiorilli, L. Borello, G. Viscardi, D. Macquarrie, E. Garrone, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*(43), 16617–16620.
- [201] T. Kister, M. Mravlak, T. Schilling, T. Kraus, *Nanoscale* **2016**, *8*(27), 13377–13384.

- [202] J. Guo, B. L. Tardy, A. J. Christofferson, Y. Dai, J. J. Richardson, W. Zhu, M. Hu, Y. Ju, J. Cui, R. R. Dagastine, I. Yarovsky, F. Caruso, *Nat. Nanotechnol.* **2016**, *11*(12), 1105–1111.
- [203] Y. Xia, T. D. Nguyen, M. Yang, B. Lee, A. Santos, P. Podsiadlo, Z. Tang, S. C. Glotzer, N. A. Kotov, *Nat. Nanotechnol.* **2011**, *6*(9), 580–587.
- [204] Z. Meng, W. Yang, P. Chen, W. Wang, X. Jia, K. Xi, *J. Colloid Interface Sci.* **2013**, *408*, 1–5.
- [205] E. W. Edwards, D. Wang, H. Möhwald, *Macromol. Chem. Phys.* **2007**, *208*(5), 439–445.
- [206] S. Wintzheimer, T. Granath, M. Oppmann, T. Kister, T. Thai, T. Kraus, N. Vogel, K. Mandel, *ACS Nano* **2018**, *12*(6), 5093–5120.
- [207] M. Maas, C. C. Silvério, J. Laube, K. Rezwan, *J. Colloid Interface Sci.* **2017**, *501*, 256–266.
- [208] I. Choi, H. D. Song, S. Lee, Y. I. Yang, T. Kang, J. Yi, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*(29), 12083–12090.
- [209] Q. Xiao, X. Zheng, W. Bu, W. Ge, S. Zhang, F. Chen, H. Xing, Q. Ren, W. Fan, K. Zhao, Y. Hua, J. Shi, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*(35), 13041–13048.
- [210] L. Xie, X. Huang, B.-W. Li, C. Zhi, T. Tanaka, P. Jiang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*(40), 17560–17569.
- [211] S. Pal, J. Sharma, H. Yan, Y. Liu, *Chem. Commun.* **2009**, (40), 6059–6061.
- [212] P. Rohani, M. K. Sharma, M. T. Swihart, *J. Colloid Interface Sci.* **2016**, *463*, 207–213.
- [213] X. Lai, J. E. Halpert, D. Wang, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*(2), 5604–5618.
- [214] T. Granath, A. Sanchez-Sanchez, A. Shmeliov, V. Nicolosi, V. Fierro, A. Celzard, K. Mandel, *ACS Nano* **2016**, *10*(11), 10347–10356.
- [215] A. D. Dinsmore, M. F. Hsu, M. G. Nikolaides, M. Marquez, A. R. Bausch, D. A. Weitz, *Science* **2002**, *298*, 1006–1009.
- [216] K. L. Thompson, M. Williams, S. P. Armes, *J. Colloid Interface Sci.* **2015**, *447*, 217–228.
- [217] T. Bollhorst, K. Rezwan, M. Maas, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*(8), 2091–2126.
- [218] A. Walther, A. H. E. Müller, *Chem. Rev.* **2013**, *113*(7), 5194–5261.
- [219] N. Glaser, D. J. Adams, A. Böker, G. Krausch, *Langmuir* **2006**, *22*(12), 5227–5229.
- [220] R. K. Shah, J.-W. Kim, D. A. Weitz, *Adv. Mater.* **2009**, *21*(19), 1949–1953.
- [221] V. N. Paunov, O. J. Cayre, *Adv. Mater.* **2004**, *16*(910), 788–791.

- [222] P. Yang, J. Huang, W. Sun, Y. Wei, Y. Liu, L. Ding, J. Bao, Z.-R. Chen, *RSC Adv.* **2016**, 6(61), 55860–55866.
- [223] X. Liu, J. He, *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, 314(1), 341–345.
- [224] X. Li, J. He, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, 4(4), 2204–2211.
- [225] W. Ming, D. Wu, R. van Bentem, G. de With, *Nano Lett.* **2005**, 5(11), 2298–2301.
- [226] S. Reculosa, C. Poncet-Legrand, S. Ravaine, C. Mingotaud, E. Duguet, E. Bourgeat-Lami, *Chem. Mater.* **2002**, 14(5), 2354–2359.
- [227] D. Nguyen, E. Duguet, E. Bourgeat-Lami, S. Ravaine, *Langmuir* **2010**, 26(9), 6086–6090.
- [228] M. Kanahara, M. Shimomura, H. Yabu, *Soft Matter* **2014**, 10(2), 275–280.
- [229] M. D’Acunzi, L. Mammen, M. Singh, X. Deng, M. Roth, G. K. Auernhammer, H.-J. Butt, D. Vollmer, *Faraday Discuss.* **2010**, 146, 35–48.
- [230] Z. Qian, Z. Zhang, L. Song, H. Liu, *J. Mater. Chem.* **2009**, 19(9), 1297.
- [231] X. Zhang, Y. Sun, Y. Mao, K. Chen, Z. Cao, D. Qi, *RSC Adv.* **2018**, 8(7), 3910–3918.
- [232] A. B. D. Nandiyanto, K. Okuyama, *Adv. Powder Technol.* **2011**, 22(1), 1–19.
- [233] W. Ahmed, R. P. B. Laarman, C. Hellenthal, E. S. Kooij, A. van Silfhout, B. Poelsema, *Chem. Commun.* **2010**, 46(36), 6711–6713.
- [234] A. Das, D. Sen, S. Mazumder, A. K. Ghosh, C. B. Basak, K. Dasgupta, *RSC Adv.* **2015**, 5(103), 85052–85060.
- [235] F. Iskandar, H. Chang, K. Okuyama, *Adv. Powder Technol.* **2003**, 14(3), 349–367.
- [236] O. D. Velev, S. Gupta, *Adv. Mater.* **2009**, 21(19), 1897–1905.
- [237] Y. Xia, Z. Tang, *Chem. Commun.* **2012**, (48), 6320–6336.
- [238] S. Sacanna, D. J. Pine, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2011**, 16(2), 96–105.
- [239] E. Duguet, A. Désert, A. Perro, S. Ravaine, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40(2), 941–960.
- [240] A. B. Pawar, I. Kretzschmar, *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, 31(2), 150–168.
- [241] S.-M. Yang, S.-H. Kim, J.-M. Lim, G.-R. Yi, *J. Mater. Chem.* **2008**, 18(19), 2177.
- [242] F. Li, D. P. Josephson, A. Stein, *Angew. Chem.* **2011**, 50(2), 360–388.
- [243] S. Sacanna, W. T. M. Irvine, P. M. Chaikin, D. J. Pine, *Nature* **2010**, 464(7288), 575–578.
- [244] S. Sacanna, W. T. M. Irvine, L. Rossi, D. J. Pine, *Soft Matter* **2011**, 7(5), 1631–1634.

- [245] S. Sacanna, M. Korpics, K. Rodriguez, L. Colón-Meléndez, S.-H. Kim, D. J. Pine, G.-R. Yi, *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 1688.
- [246] M. Youssef, T. Hueckel, G.-R. Yi, S. Sacanna, *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 12216.
- [247] J. I. Park, T. D. Nguyen, G. de Queirós Silveira, J. H. Bahng, S. Srivastava, G. Zhao, K. Sun, P. Zhang, S. C. Glotzer, N. A. Kotov, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 3593.
- [248] M. Cerbelaud, A. Videcoq, P. Abélard, C. Pagnoux, F. Rossignol, R. Ferrando, *Soft Matter* **2010**, *6*(2), 370–382.
- [249] Q. Li, U. Jonas, X. S. Zhao, M. Kappl, *Asia-Pac. J. Chem. Eng.* **2008**, *3*(3), 255–268.
- [250] Z. Mao, H. Xu, D. Wang, *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*(7), 1053–1074.
- [251] S. Zhou, A. Sugawara-Narutaki, S. Tsuboike, J. Wang, A. Shimojima, T. Okubo, *Langmuir* **2015**, *31*(48), 13214–13220.
- [252] K. Okuyama, M. Abdullah, I. W. Lenggoro, F. Iskandar, *Adv. Powder Technol.* **2006**, *17*(6), 587–611.
- [253] S. Zellmer, G. Garnweitner, T. Breinlinger, T. Kraft, C. Schilde, *ACS Nano* **2015**, *9*(11), 10749–10757.
- [254] F. Iskandar, I. W. Lenggoro, B. Xia, K. Okuyama, *J. Nanopart. Res.* **2001**, *3*(4), 263–270.
- [255] F. Iskandar, L. Gradon, K. Okuyama, *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, *265*(2), 296–303.
- [256] P. Biswas, D. Sen, S. Mazumder, C. B. Basak, P. Doshi, *Langmuir* **2016**, *32*(10), 2464–2473.
- [257] K. Hadinoto, W. S. Cheow, *Drug Dev. Ind. Pharm.* **2009**, *35*(10), 1167–1179.
- [258] S. Zellmer, M. Lindenau, S. Michel, G. Garnweitner, C. Schilde, *J. Colloid Interface Sci.* **2016**, *464*, 183–190.
- [259] K. Okuyama, I. Wuled Lenggoro, *Chem. Eng. Sci.* **2003**, *58*(3-6), 537–547.
- [260] F. Iskandar, I. W. Lenggoro, O. T. Kim, N. Naoto, S. Manabu, K. Okuyama, *J. Chem. Eng.* **2001**, *34*(10), 1285–1292.
- [261] F. Iskandar, Mikrajuddin, K. Okuyama, *Nano Lett.* **2001**, *1*(5), 231–234.
- [262] F. Iskandar, A. B. D. Nandiyanto, W. Widiyastuti, L. S. Young, K. Okuyama, L. Gradon, *Acta Biomater.* **2009**, *5*(4), 1027–1034.
- [263] F. E. Bastan, G. Erdogan, T. Moskalewicz, F. Ustel, *J. Alloys Compd.* **2017**, *724*, 586–596.

- [264] K. Kho, K. Hadinoto, *Powder Technol.* **2010**, *198*(3), 354–363.
- [265] A. B. D. Nandiyanto, N. Hagura, F. Iskandar, K. Okuyama, *Acta Mater.* **2010**, *58*(1), 282–289.
- [266] D. Sen, S. Mazumder, J. S. Melo, A. Khan, S. Bhattacharya, S. F. D’Souza, *Langmuir* **2009**, *25*(12), 6690–6695.
- [267] D. E. Walton, *Drying Technol.* **2000**, *18*(9), 1943–1986.
- [268] R. Vehring, W. R. Foss, D. Lechuga-Ballesteros, *J. Aerosol Sci.* **2007**, *38*(7), 728–746.
- [269] R. Balgis, L. Ernawati, T. Ogi, K. Okuyama, L. Gradon, *AIChE J.* **2017**, *63*(5), 1503–1511.
- [270] A. Stunda-Zujeva, Z. Irbe, L. Berzina-Cimdina, *Ceram. Int.* **2017**, *43*(15), 11543–11551.
- [271] R. Vehring, *Pharm. Res.* **2008**, *25*(5), 999–1022.
- [272] S. Wang, T. Langrish, *Food Res. Int.* **2009**, *42*(1), 13–25.
- [273] L. Grado, S. Janeczko, M. Abdullah, F. Iskandar, K. Okuyama, *AIChE J.* **2004**, *50*(10), 2583–2593.
- [274] J. Broadhead, S. K. Edmond Rouan, C. T. Rhodes, *Drug Dev. Ind. Pharm.* **2008**, *18*(11-12), 1169–1206.
- [275] A. L. Costa, B. Ballarin, A. Spegni, F. Casoli, D. Gardini, *J. Colloid Interface Sci.* **2012**, *388*(1), 31–39.
- [276] T. Leebhardt, S. Roesler, H. P. Uusitalo, T. Kissel, *Eur. J. Pharm. Biopharm.* **2011**, *78*(1), 90–96.
- [277] K. Kho, K. Hadinoto, *Colloids Surf., A* **2010**, *359*(1-3), 71–81.
- [278] Y. Wang, A. K. Wise, J. Tan, J. W. Maina, R. K. Shepherd, F. Caruso, *Small* **2014**, *10*(21), 4244–4248.
- [279] I. I. Slowing, J. L. Vivero-Escoto, C.-W. Wu, V. S.-Y. Lin, *Adv. Drug Delivery Rev.* **2008**, *60*(11), 1278–1288.
- [280] N. Korin, M. Kanapathipillai, B. D. Matthews, M. Crescente, A. Brill, T. Mammoto, K. Ghosh, S. Jurek, S. A. Bencherif, D. Bhatta, A. U. Coskun, C. L. Feldman, D. D. Wagner, D. E. Ingber, *Science* **2012**, *337*(6095), 738–742.
- [281] Y. Piao, A. Burns, J. Kim, U. Wiesner, T. Hyeon, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*(23), 3745–3758.
- [282] F. Röthemeyer, F. Sommer, *Kautschuk Technologie: Werkstoffe, Verarbeitung, Produkte*, 2. Aufl., Hanser, München and Wien, **2006**.

- [283] S. Thomas, R. Stephen, *Rubber nanocomposites: Preparation, properties, and applications*, Wiley, Singapore, **2010**.
- [284] C. Wortmann, F. Dettmer, F. Steiner, *Chem. Unserer Zeit* **2013**, *47*(5), 300–309.
- [285] D. C. Edwards, *J. Mater. Sci.* **1990**, *25*(10), 4175–4185.
- [286] Wacker Chemie AG, „Fest- und Flüssigsiliconkautschuk - Der Leitfaden für die Praxis“, https://www.wacker.com/cms/media/publications/downloads/6709_DE.pdf (Zugegriffen: 3. Januar 2019).
- [287] A. Voet, *J. Polym. Sci.* **1980**, *15*, 327–373.
- [288] J. H. Bachmann, J. W. Sellers, M. P. Wagner, R. F. Wolf, *Rubber Chem. Technol.* **1967**, *49*(3), 703–774.
- [289] E. M. Dannenberg, *Rubber Chem. Technol.* **1975**, *48*(3), 410–444.
- [290] H. Zou, S. Wu, J. Shen, *Chem. Rev.* **2008**, *108*(9), 3893–3957.
- [291] G. P. Baeza, A.-C. Genix, C. Degrandcourt, L. Petitjean, J. Gummel, M. Couty, J. Oberdisse, *Macromolecules* **2013**, *46*(1), 317–329.
- [292] J. Fröhlich, W. Niedermeier, H.-D. Luginsland, *Composites, Part A* **2005**, *36*(4), 449–460.
- [293] L. Bokobza, *Macromol. Mater. Eng.* **2004**, *289*(7), 607–621.
- [294] A. J. Chan, K. Steenkeste, A. Canette, M. Eloy, D. Brosson, F. Gaboriaud, M.-P. Fontaine-Aupart, *Langmuir* **2015**, *31*(45), 12437–12446.
- [295] D. W. Schaefera, C. Suryawanshia, P. Pakdelb, J. Ilavskyc, Jemiand P. R., *Physica* **2002**, *314*, 686–695.
- [296] L. Ladouce-Stelandre, Y. Bomal, L. Flandin, D. Labarre, *Rubber Chem. Technol.* **2003**, *76*(1), 145–159.
- [297] F. Yatsuyanagi, N. Suzuki, M. Ito, H. Kaidou, *Polymer* **2001**, *42*(23), 9523–9529.
- [298] K. W. Stöckelhuber, A. S. Svistkov, A. G. Pelevin, G. Heinrich, *Macromolecules* **2011**, *44*(11), 4366–4381.
- [299] P. Mèlè, S. Marceau, D. Brown, Y. de Puydt, N. D. Albèrola, *Polymer* **2002**, *43*(20), 5577–5586.
- [300] S. Prasertsri, N. Rattanasom, *Polym. Test.* **2012**, *31*(5), 593–605.
- [301] B. Omnès, S. Thuillier, P. Pilvin, Y. Grohens, S. Gillet, *Composites, Part A* **2008**, *39*(7), 1141–1149.
- [302] A. Voet, J. C. Morawski, J. B. Donnet, *Rubber Chem. Technol.* **1977**, *50*(2), 342–355.

- [303] S. S. Sarkawi, W. Kaewsakul, K. Sahakaro, W. K. Dierkes, J. Noordermeer, *J. Rubb. Res.* **2015**, *18*(4), 203–233.
- [304] J. A. Balmer, A. Schmid, S. P. Armes, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*(47), 5722.
- [305] M. Bhattacharya, A. K. Bhowmick, *J. Mater. Sci.* **2010**, *45*(22), 6126–6138.
- [306] A. K. Manna, P. P. De, D. K. Tripathy, S. K. De, D. G. Peiffer, *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, *74*(2), 389–398.
- [307] K. Murakami, S. Iio, Y. Ikeda, H. Ito, M. Tosaka, S. Kohjiya, *J. Mater. Sci.* **2003**, *38*(7), 1447–1455.
- [308] W. Kaewsakul, K. Sahakaro, W. K. Dierkes, J. W. Noordermeer, *Polym. Eng. Sci.* **2015**, *55*(4), 836–842.
- [309] C. G. Robertson, C. J. Lin, R. B. Bogoslovov, M. Rackaitis, P. Sadhukhan, J. D. Quinn, *Rubber Chem. Technol.* **2011**, *84*(4), 507–519.
- [310] H.-D. Luginsland, J. Fröhlich, A. Wehmeier, *Rubber Chem. Technol.* **2002**, *75*(4), 563–579.
- [311] C. Kaynak, C. Celikbilek, G. Akovali, *Eur. Polym. J.* **2003**, *39*(6), 1125–1132.
- [312] J. Ramier, C. Gauthier, L. Chazeau, L. Stelandre, L. Guy, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **2007**, *45*(3), 286–298.
- [313] H.-D. Luginsland, *Kautsch. Gummi Kunstst.* **2000**, *53*(1-2), 10–23.
- [314] J. W. ten Brinke, P. J. van Swaaij, L. A. E. M. Reuvekamp and J. W. M. Noordermeer, Enschede, *Kautsch. Gummi Kunstst.* **2002**, *55*(5), 244–254.
- [315] P. Sae-oui, C. Sirisinha, U. Thepsuwan, K. Hatthapanit, *Polym. Test.* **2004**, *23*(8), 871–879.
- [316] Y. Nakamura, H. Honda, A. Harada, S. Fujii, K. Nagata, *J. Appl. Polym. Sci.* **2009**, *113*(3), 1507–1514.
- [317] L. Qu, G. Yu, X. Xie, L. Wang, J. Li, Q. Zhao, *Polym. Compos.* **2013**, *34*(10), 1575–1582.
- [318] F. Yatsuyanagi, N. Suzuki, M. Ito, H. Kaidou, *Polym. J.* **2002**, *34*(5), 332–339.
- [319] P. L. Teh, Z. A. Mohd Ishak, A. S. Hashim, J. Karger-Kocsis, U. S. Ishiaku, *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, *94*(6), 2438–2445.
- [320] S. Thongsang, N. Sombatsompop, *Polym. Compos.* **2006**, *27*(1), 30–40.
- [321] M. Messori, M. Fiorini, *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, *119*(6), 3422–3428.
- [322] N. Sombatsompop, E. Wimolmala, T. Markpin, *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *104*(5), 3396–3405.

- [323] F. Bignotti, S. Borsacchi, R. de Santis, M. Geppi, M. Messori, U. P. Sudhakaran, *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, 125(S1), 398–412.
- [324] B. Chaichua, P. Prasassarakich, S. Poompradub, *J. Sol-Gel. Sci. Technol.* **2009**, 52(2), 219–227.
- [325] Y. Ikeda, S. Poompradub, Y. Morita, S. Kohjiya, *J. Sol-Gel. Sci. Technol.* **2008**, 45(3), 299–306.
- [326] V. Tangpasuthadol, A. Intasiri, D. Nuntivanich, N. Niyompanich, S. Kiatkamjornwong, *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, 109(1), 424–433.
- [327] D. Fragiadakis, L. Bokobza, P. Pissis, *Polymer* **2011**, 52(14), 3175–3182.
- [328] N. Suzuki, F. Yatsuyanagi, M. Ito, H. Kaidou, *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, 86(7), 1622–1629.
- [329] A. R. Payne, *J. Appl. Polym. Sci.* **1962**, 6(21), 368–372.
- [330] D. W. Schaefer, D. Kohls, E. Feinblum, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **2012**, 22(3), 617–623.
- [331] B. Bhandari (Hrsg.:), *Handbook of food powders: Processes and properties*, Bd. number 255 von *Woodhead Publishing series in food science, technology and nutrition*, Woodhead Pub, Philadelphia, PA, **2013**.
- [332] B. D. Plouffe, D. K. Nagesha, R. S. DiPietro, S. Sridhar, D. Heiman, S. K. Murthy, L. H. Lewis, *J. Magn. Magn. Mater.* **2011**, 323(17), 2310–2317.
- [333] C. de Julián, C. Sangregorio, G. Mattei, G. Battaglin, E. Cattaruzza, F. Gonella, S. Lo Russo, F. D’Orazio, F. Lucari, G. De, D. Gatteschi, P. Mazzoldi, *J. Magn. Magn. Mater.* **2001**, 226-230, 1912–1914.
- [334] X. Zhang, Y. Guan, Y. Zhao, Z. Zhang, D. Qiu, *Polym. Int.* **2015**, 64(8), 992–998.
- [335] M. Li, X. Tian, Kozinski, J., A., X. Chen, Hwang, K. D., *J. Mech. Med. Biol.* **2015**, 15(5), 1550073.
- [336] S. L. Westcott, S. J. Oldenburg, T. R. Lee, N. J. Halas, *Langmuir* **1998**, 14(19), 5396–5401.
- [337] E. F. Vansant, P. van der Voort, K. C. Vrancken, *Characterization and Chemical Modification of the Silica Surface*, Studies in Surface Science & Catalysis, v.93, Elsevier, Burlington, **1995**.
- [338] P. Hoffmann, *Surf. Sci.* **1987**, 188, 181–198.
- [339] G. Bissadi, R. Weberskirch, *Polym. Chem.* **2016**, 7(32), 5157–5168.
- [340] E. Janowska-Renkas, *Procedia Eng.* **2015**, 108, 575–583.
- [341] Q. Ren, H. Zou, M. Liang, Y. Wang, J. Wang, *RSC Adv.* **2014**, 4(83), 44018–44025.

- [342] A. F. M. Santos, L. J. A. Macedo, M. H. Chaves, M. Espinoza-Castañeda, A. Merkoçi, F. d. C. A. Lima, W. Cantanhêde, *J. Braz. Chem. Soc.* **2015**.
- [343] G. Zhao, J.-J. Feng, Q.-L. Zhang, S.-P. Li, H.-Y. Chen, *Chem. Mater.* **2005**, *17*(12), 3154–3159.
- [344] A. M. Atta, G. A. El-Mahdy, H. A. Al-Lohedan, S. A. Al-Hussain, *Int. J. Mol. Sci.* **2014**, *15*(4), 6974–6989.
- [345] R. A. Marcus, J. M. Fresco, *J. Chem. Phys.* **1957**, *27*(2), 564–568.
- [346] J. T. Klopogge, D. Wharton, L. Hickey, R. L. Frost, *Am. Mineral.* **2002**, *87*(5-6), 623–629.
- [347] D. C. Pereira, D. L. A. d. Faria, V. R. L. Constantino, *J. Braz. Chem. Soc.* **2006**, *17*(8), 1651–1657.
- [348] K. Mandel, F. Hutter, C. Gellermann, G. Sextl, *J. Magn. Magn. Mater.* **2013**, *331*, 269–275.
- [349] S. Bedanta, W. Kleemann, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2008**, *42*(1), 013001.
- [350] J. J. Lu, H. Y. Deng, H. L. Huang, *J. Magn. Magn. Mater.* **2000**, *209*(1-3), 37–41.
- [351] X. Batlle, A. Labarta, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2002**, *35*(6), R15–R42.
- [352] G. S. Rajan, S. L. Stromeier, K. A. Mauritz, G. Miao, P. Mani, M. Shamsuzzoha, D. E. Nikles, A. Gupta, *J. Magn. Magn. Mater.* **2006**, *299*(1), 211–218.
- [353] S. P. Gubin, Y. A. Koksharov, G. B. Khomutov, G. Y. Yurkov, *Russ. Chem. Rev.* **2005**, *74*(6), 489–520.
- [354] M.-J. Kim, Y.-H. Choa, D. H. Kim, K. H. Kim, *IEEE Trans. Magn.* **2009**, *45*(6), 2446–2449.
- [355] D. Kumar, J. Narayan, A. Kvit, A. Sharma, J. Sankar, *J. Magn. Magn. Mater.* **2001**, *232*(3), 161–167.
- [356] M. Tadic, V. Kusigerski, D. Markovic, I. Milosevic, V. Spasojevic, *J. Magn. Magn. Mater.* **2009**, *321*(1), 12–16.
- [357] X. Zhang, G. Wen, G. Xiao, S. Sun, *J. Magn. Magn. Mater.* **2003**, *261*(1-2), 21–28.
- [358] M. Mikhaylova, D. K. Kim, N. Bobrysheva, M. Osmolowsky, V. Semenov, T. Tsakalakos, M. Muhammed, *Langmuir* **2004**, *20*(6), 2472–2477.
- [359] A. Poddar, R. N. Bhowmik, A. De, P. Sen, *J. Magn. Magn. Mater.* **2009**, *321*(13), 2015–2020.
- [360] Z. Zheng, K. Gao, Y. Luo, D. Li, Q. Meng, Y. Wang, D. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*(30), 9785–9789.

- [361] M. Marrone, T. Montanari, G. Busca, L. Conzatti, G. Costa, M. Castellano, A. Turturro, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*(11), 3563–3572.
- [362] F. Vilmin, I. Bottero, A. Travert, N. Malicki, F. Gaboriaud, A. Trivella, F. Thibault-Starzyk, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*(8), 4056–4071.
- [363] M. Schmitt, Diplomarbeit, Fachhochschule Würzburg-Schweinfurt, **2015**.
- [364] S. Spanheimer, Diplomarbeit, Fachhochschule Würzburg-Schweinfurt, **2015**.
- [365] A. I. Medalia, *Rubber Chem. Technol.* **1974**, *47*(2), 411–433.
- [366] A. Dorigato, Y. Dzenis, A. Pegoretti, *Mech. Mater.* **2013**, *61*, 79–90.
- [367] V. Mironov, N. Reis, B. Derby, *Tissue Eng.* **2006**, *12*(4), 631–634.
- [368] V. Mironov, T. Trusk, V. Kasyanov, S. Little, R. Swaja, R. Markwald, *Biofabrication* **2009**, *1*(2), 022001.
- [369] N. Paxton, W. Smolan, T. Böck, F. Melchels, J. Groll, T. Jungst, *Biofabrication* **2017**, *9*(4), 044107.
- [370] W. Schärftl, *Light scattering from polymer solutions and nanoparticle dispersions*, Springer laboratory manuals in polymer science, Springer, Berlin and New York, **2007**.
- [371] B. J. Berne, R. Pecora, *Dynamic Light Scattering: With Applications to Chemistry, Biology and Physics*, Dover Publications, Inc., Mineola. New York, **2000**.
- [372] J. Maitra, V. K. Shukla, *Am. J. Polym. Sci.* **2014**, *4*(2), 25–31.
- [373] E. Ruel-Gariépy, J.-C. Leroux, *Eur. J. Pharm. Biopharm.* **2004**, *58*(2), 409–426.
- [374] T. Lorson, S. Jaksch, M. M. Lübtow, T. Jüngst, J. Groll, T. Lühmann, R. Luxenhofer, *Biomacromolecules* **2017**, *18*(7), 2161–2171.
- [375] T. G. Mezger, *Das Rheologie Handbuch: Für Anwender von Rotations- und Oszillations-Rheometern*, 3. Aufl., Vincentz Network, Hannover, **2000**.
- [376] N. Mehrban, G. Z. Teoh, M. A. Birchall, *Int. J. Bioprint.* **2016**, *2*(1), 6–19.
- [377] A. Flegler, M. Schneider, J. Prieschl, R. Stevens, T. Vinnay, K. Mandel, *RSC Advances* **2016**, *6*(62), 57236–57244.
- [378] S. Mallakpour, M. Dinari, V. Behranvand, *J. Mater. Sci.* **2014**, *49*(20), 7004–7013.
- [379] F. M. Labajos, M. D. Sastre, R. Trujillano, V. Rives, *J. Mater. Chem.* **1999**, (9), 1033–1039.
- [380] F. Millange, R. I. Walton, D. O’Hare, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*(7), 1713–1720.
- [381] Y. Kim, W. Yang, P. K. T. Liu, M. Sahimi, T. T. Tsotsis, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, *43*(16), 4559–4570.

- [382] Q. Wu, A. O. Sjøstad, r. B. Vistad, K. D. Knudsen, J. Roots, J. S. Pedersen, P. Norby, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*(10), 965–971.
- [383] Z. Matusinovic, C. A. Wilkie, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*(36), 18701.
- [384] H. Wang, S. Tan, R. Song, *Fire and Materials* **2018**, *46*(22), 9314.
- [385] O. G. Tovmachenko, C. Graf, D. J. van den Heuvel, A. van Blaaderen, H. C. Gerritsen, *Adv. Mater.* **2006**, *18*(1), 91–95.
- [386] S. Amberg-Schwab, H. Katschorek, U. Weber, M. Hoffmann, A. Burger, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2000**, *19*, 125–129.
- [387] L. T. Zhuravlev, *Colloids Surf., A* **2000**, *173*(1-3), 1–38.
- [388] L. T. Zhuravlev, *Langmuir* **1987**, *3*(3), 316–318.
- [389] C. R. Brundle, C. A. Evans, S. Wilson, *Encyclopedia of materials characterization: Surfaces, interfaces, thin films*, Materials characterization series, Butterworth-Heinemann, Boston and Greenwich, CT, **2010**.
- [390] R. F. Egerton, *Physical principles of electron microscopy*, Springer, New York, **2005**.
- [391] H. Pasch, B. Trathnigg, *HPLC of polymers*, Springer laboratory, Springer, Berlin and New York, **1998**.
- [392] R. J. Anderson, D. J. Bendell, P. W. Groundwater, *Organic Spectroscopic Analysis*, Bd. 22 von *Tutorial chemistry texts*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2004**.
- [393] F. A. Settle, *Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry*, Prentice Hall PTR, New Jersey.
- [394] S. Hünig, *Arbeitsmethoden in der organischen Chemie*, Lehmanns Media LOB.de, Berlin, **2006**.
- [395] H. S. Nalwa, *Handbook of Thin Film Materials: Nanomaterials and magnetic thin films*, Deposition and Processing, Academic Press, Cambridge, **2002**.
- [396] S. Foner, *Rev. Sci. Instrum.* **1959**, *30*(7), 548–557.
- [397] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*(2), 309–319.
- [398] J. Stubenrauch, Bachelorarbeit, Universität Würzburg, **2018**.
- [399] S. M. Nagaraja, A. Mujtaba, M. Beiner, *Polymer* **2017**, *111*, 48–52.
- [400] E. Southern, A. G. Thomas, *Rubber Chem. Technol.* **1979**, *52*(5), 1008–1018.
- [401] A. N. Gent, C. T. R. Pulford, *J. Appl. Polym. Sci.* **1983**, *28*(3), 943–960.
- [402] Z. Mané, J.-L. Loubet, C. Guerret, L. Guy, O. Sanseau, L. Odoni, L. Vanel, D. R. Long, P. Sotta, *Wear* **2013**, *306*(1-2), 149–160.

Abbildungsverzeichnis

1.1. Schematische Darstellung einer Dispersion und eines Pulvers.	2
2.1. Schematische Darstellung der Partikelgenes in der Flamme.	6
2.2. Übersicht der gängigsten Herstellungsverfahren für kolloidale Silica-Partikel.	8
2.3. Graphische Darstellung der DLVO-Theorie.	13
2.4. Anbindung eines Triethoxysilans an eine Silica-Oberfläche.	15
2.5. Strukturformel von Melpers [®] und Adsorption an eine Partikeloberfläche.	17
2.6. 3D Hansen-Raum.	21
2.7. Molekulare Struktur des Reichardt-Farbstoffs.	24
2.8. Reichardt-Farbstoff gelöst in verschiedenen Lösemitteln.	25
2.9. Verschiedene Formen von Suprapartikeln.	27
2.10. Verschiedene durch Sprühtrocknung hergestellte Partikelmorphologien.	31
2.11. Einflussfaktoren der mechanischen Verstärkung von Elastomeren.	34
2.12. Speichermodul in Abhängigkeit der Dehnung für gefüllte Elastomere.	37
3.1. Schematische Darstellung der Herstellung der nanostrukturierten Mikro- partikel.	39
4.1. Überblick über die Synthese und Charakterisierung von nanostrukturier- ten Mikropartikeln und deren Zerfall.	42
4.2. Schematische Darstellung der Modifizierung von Silica-NP mit Silanen.	44
4.3. Silica-NP modifiziert mit OCTEO in abgestuften Modifizierungsgraden dispergiert in Wasser und Toluol.	45
4.4. DLS-Messung der zu verschiedenen Graden mit OCTEO modifizierten Silica-NP dispergiert in Ethanol.	46
4.5. DLS-Messung von vollmodifizierten Silica-NP mit OCTEO dispergiert in verschiedenen Flüssigkeiten.	47
4.6. Schematische Darstellung der Synthese der nanostrukturierten Mikropar- tikel mittels Sprühtrocknung.	48
4.7. REM-Aufnahmen der sprühgetrockneten Silica-NP mit verschiedenen Mo- difizierungsgraden.	49
4.8. REM-Aufnahmen von Indenter-Experimenten mit nanostrukturierten Mi- kropartikeln.	50
4.9. Intensitätsgewichtete Partikelgrößenverteilung der nanostrukturierten Mi- kropartikel.	51

4.10. FTIR-Spektrum der zu verschiedenen Graden mit OCTEO modifizierten und sprühgetrockneten Silica-NP.	54
4.11. TG-Analyse der zu verschiedenen Graden mit OCTEO modifizierten und sprühgetrockneten Silica-NP.	56
4.12. Spühgetrocknete Mikropartikelpulver aufgebaut aus Silica-NP modifiziert mit OCTEO in abgestuften Modifizierungsgraden dispergiert in Wasser und Toluol.	58
4.13. Sprühgetrocknete Silica-NP dispergiert in verschiedenen Flüssigkeiten.	59
4.14. Nanostrukturierte Mikropartikelpulver aufgebaut aus Nanopartikeln mit unterschiedlichen Modifizierungsgraden dispergiert in einem Zweiphasensystem aus Wasser und Toluol.	60
4.15. Hansen-Dispergierbarkeitsparameter Kugel der unmodifizierten nanostrukturierten Mikropartikel abgeleitet von der HSPiP-Software.	62
4.16. Entwicklung der einzelnen HDP-Beiträge in Abhängigkeit von der OCTEO-Oberflächenbedeckung der Silica-NP.	64
4.17. Entwicklung des Hildebrandparameters in Abhängigkeit der Oberflächenbedeckung der Silica-NP.	65
4.18. Einfluss des Modifizierungsgrades der Silica-NP auf den Reichardt-Farbstoff.	67
4.19. Modellhafter Vorschlag für eine mögliche Anordnung der Alkylgruppen auf der Silica-NP-Oberfläche mit zunehmender Silanmenge.	68
4.20. Masseverlust zwischen 250 - 900 °C und der E_T^N -Wert in Abhängigkeit der Silanbedeckung.	69
4.21. REM-Aufnahmen von nanostrukturierten Mikropartikeln aufgebaut aus Silica-NP modifiziert mit Melpers®.	70
4.22. Charakterisierung von Silica-NP modifiziert mit Melpers®.	71
4.23. Schematische Darstellung des Prozesses zur Herstellung von Mikropartikeln aus Eisenoxid-NP.	73
4.24. REM-Aufnahmen der sprühgetrockneten Eisenoxid-NP mit verschiedenen Modifizierungsgraden.	73
4.25. FTIR-Spektrum der zu verschiedenen Graden mit OCTEO modifizierten Eisenoxid-NP.	74
4.26. Eisenoxid-NP, Mikropartikelpulver und dispergierte Eisenoxid-NP.	75
4.27. Magnetisierungskurven der Mikropartikel bestehend aus Eisenoxid-NP mit verschiedenen Modifizierungsgraden bei 300 K.	78
4.28. Magnetisierungskurven der Mikropartikel bestehend aus Eisenoxid-NP mit verschiedenen Modifizierungsgraden bei 80 K.	79
4.29. ZFC-/FC-Messungen der verschiedenen Mikropartikel.	80
4.30. Magnetisierungskurven der nanostrukturierten Mikropartikel bestehend aus mit OCTEO modifizierten und unmodifizierten Eisenoxid-NP. ZFC-/FC-Messung der Mikropartikel.	81
4.31. T_B - und T_{ir} -Werte der verschiedenen Mikropartikel aufgetragen gegen die Silanbedeckung der Eisenoxid-NP.	83

4.32. Schematische Darstellung eines Mikropartikels aus Eisenoxid-NP, der je nach Modifizierungsgrad der Nanopartikel in entsprechende Einheiten zerfallen kann.	85
4.33. REM-Aufnahmen der nanostrukturierten Mikropartikel aus Eisenoxid-NP mit verschiedenen Modifizierungsgraden in PDMS eingearbeitet.	86
4.34. Magnetisierungskurven der Mikropartikel bestehend aus Eisenoxid-NP mit verschiedenen Modifizierungsgraden in PDMS.	86
4.35. ZFC-/FC-Messungen der PDMS-Komposite mit Mikropartikelpulver aus Eisenoxid-NP mit verschiedenen Modifizierungsgraden.	87
4.36. Schematische Darstellung der Synthese der Kern-Satellit-Partikel.	90
4.37. REM-Aufnahmen der sprühgetrockneten nanostrukturierten Mikropartikel bestehend aus Silica-NP mit verschiedenen Größen.	92
4.38. REM-Aufnahmen von Querschnitten der nanostrukturierten Mikropartikel.	93
4.39. Schematische Darstellung des Herstellungsprozesses von Kern-Satellit-Partikeln aus hydrophilen Ausgangspartikeln.	95
4.40. REM-Aufnahmen der sprühgetrockneten Mikropartikel bestehend aus 100 nm Silica-NP modifiziert mit Melpers [®] und 100 nm sowie 20 nm unmodifizierte Silica-NP.	96
4.41. REM-Aufnahmen von Querschnitten der nanostrukturierten Mikropartikel.	97
4.42. REM- und TEM-Aufnahmen der isolierten Kern-Satellit-Partikel.	98
4.43. RTEM-Aufnahme und EDX-Spektrum der Kern-Satelliten mit Eisenoxid-NP.	99
4.44. DLS-Messungen der Kern-Satellit-Partikel.	99
4.45. REM-Aufnahmen der sprühgetrockneten Mikropartikel bestehend aus 100 nm Melpers [®] modifizierten Silica-NP und unmodifizierten 100 nm sowie 20 nm Silica-NP in verschiedenen Gewichtsverhältnissen.	101
4.46. REM-Aufnahmen von sprühgetrockneten nanostrukturierten Mikropartikeln bestehend aus 100 nm Silica-NP modifiziert mit Melpers [®] und 20 nm unmodifizierte Silica-NP bei zwei verschiedenen Vergrößerungen.	102
4.47. REM- und TEM-Aufnahmen der nasschemisch mittels Selbstassemblierung hergestellten und anschließend sprühgetrockneten Silica-NP.	103
4.48. <i>In-situ</i> -Flüssigkeitszellen-TEM-Aufnahmen.	104
4.49. Übersicht der betrachteten Anwendungen nanostrukturierter Mikropartikel.	106
4.50. Schematische Darstellung der Herstellung von IR-Kompositen.	108
4.51. REM-Aufnahmen der sprühgetrockneten Silica-NP, welche mit Si69 TM in verschiedenen Graden modifiziert wurde.	109
4.52. FTIR-Spektren der zu verschiedenen Graden mit Si69 TM modifizierten und sprühgetrockneten Silica-NP.	110
4.53. TG-Analyse der zu verschiedenen Graden mit Si69 TM modifizierten und sprühgetrockneten Silica-NP.	111
4.54. TEM-Aufnahmen von FIB-Schnitten der IR-Silica-Komposite.	114
4.55. Dehnungsamplitude in Abhängigkeit vom Speichermodul und Verlustmodul.	116

4.56. Kumulativer Verschleiß als Funktion der Anzahl der Umdrehungen.	117
4.57. Verschleißrate in Abhängigkeit der Silanbedeckung mit OCTEO in direkter Korrelation mit den mechanischen Eigenschaften der Mischungen.	118
4.58. Speichermodul und Verlustmodul in Abhängigkeit von der Dehnungsamplitude für PDMS-Silica-Komposite.	121
4.59. REM-Aufnahmen von PDMS-Silica-Kompositen.	123
4.60. REM-Aufnahmen von PDMS-Kompositen mit kolloidalen Silica-NP und einer pyrogenen Kieselsäure.	124
4.61. Fotos von reinem PDMS, PDMS mit 20 Gew.-% nanostrukturierten Mikropartikeln bestehend aus unmodifizierten Silica-NP und PDMS mit 20 Gew.-% nanostrukturierten Mikropartikeln bestehend aus komplett mit OCTEO modifizierten Silica-NP.	124
4.62. REM und TEM-Aufnahmen von PDMS mit Kern-Satellit-Partik.	125
4.63. Speichermodul in Abhängigkeit von der Dehnungsamplitude für PDMS-Komposite mit verschiedener Füllstoffsysteme.	126
4.64. Schematische Darstellung des Zerfalls von nanostrukturierten Mikropartikeln.	129
4.65. REM-Aufnahmen und DLS-Messungen von nanostrukturierten Mikropartikeln sowie von den Scherprodukten nach Ultraschalleinwirkung.	130
4.66. REM-Aufnahmen von Poly(2-Oxazin)- <i>block</i> -Poly(2-Oxazolin) nach 30 min Scherung mit einer Schergeschwindigkeit von 3000 1/s bei zwei verschiedenen Vergrößerungen.	131
4.67. REM-Aufnahmen der in Poly(2-Oxazin)- <i>block</i> -Poly(2-Oxazolin) eingearbeiteten nanostrukturierten Mikropartikel nach der Scherung mit verschiedenen Scherzeiten.	132
4.68. REM-Aufnahmen der in Poly(2-Oxazin)- <i>block</i> -Poly(2-Oxazolin) eingearbeiteten nanostrukturierten Mikropartikel nach der Scherung mit verschiedenen Schergeschwindigkeiten.	133
4.69. 3D-Darstellung des Redispergierungsgrades der nanostrukturierten Mikropartikel unter Einwirkung von Scherkräften.	134
4.70. REM-Aufnahmen von 1 Gew.-% nanostrukturierten Mikropartikel bestehend aus Silica-NP, die mit Melpers [®] modifiziert wurden, in Poly(2-Oxazin)- <i>block</i> -Poly(2-Oxazolin) nach dem Extraktionsdruck mit Drücken von 50 kPa, 75 kPa und 100 kPa bei zwei verschiedenen Vergrößerungen.	135
4.72. Übertragung der Synthese der nanostrukturierten Mikropartikel auf Layered double hydroxides.	137
4.73. REM-Aufnahmen der sprühgetrockneten LDHs mit verschiedenen Modifizierungsgraden.	138
4.74. FTIR-Spektren und TG-Analyse der sprühgetrockneten LDHs mit verschiedenen Modifizierungsgraden.	139
4.75. LDHs dispergiert in verschiedenen Flüssigkeiten mit DLS-Messungen.	141

4.76. REM-Aufnahmen der in PDMS eingearbeiteten nanostrukturierten Mikropartikel bestehend aus LDHs mit verschiedenen Modifizierungsgraden.	142
4.77. Dehnungsamplitude in Abhängigkeit vom Speichermodul G' und Verlustmodul G'' für reines PDMS und PDMS mit 20 Gew.-% nanostrukturierten Mikropartikeln aus LDHs mit verschiedenen Modifizierungsgrade.	143
4.78. Flammtests.	145
7.1. Strukturformel von Poly(2-Oxazin)- <i>block</i> -Poly(2-Oxazolin).	162
7.2. Schematischer Aufbau eines B290 Minisprühtrockners zur Herstellung von nanostrukturierten Mikropartikeln.	167
7.3. Darstellung der Kugelgeometrie für die Abriebversuche.	183

Tabellenverzeichnis

4.1. Intensitätsgewichtete Partikelgrößenverteilung der nanostrukturierten Mikropartikel, die aus zu verschiedenen Graden mit OCTEO modifizierten Silica-NP bestehen.	52
4.2. Spezifische Oberfläche der Mikropartikel, die aus zu unterschiedlichen Graden mit OCTEO modifizierten Silica-NP aufgebaut sind.	53
4.3. Zuordnung der wichtigsten FTIR-Banden der nanostrukturierten Mikropartikel.	55
4.4. Masseverlust der zu verschiedenen Graden mit OCTEO modifizierten und sprühgetrockneten Silica-NP im Vergleich mit den eingesetzten Mengen an OCTEO sowie die Belegungsdichte der Partikel. Gewichtszusammensetzung aus den einzelnen TGA-Messungen (grau hinterlegter Bereich). Die Tabelle wurde bereits veröffentlicht und wird hier in abgeänderter und übersetzter Form mit Erlaubnis von Wiley-VCH wiederverwendet. Originalartikel: C. Stauch <i>et al.</i> , <i>Polym. Compos.</i> , 2018 , 48, 410.	57
4.5. Quantitative Bestimmung der Benetzbarkeit von nanostrukturierten Mikropartikelpulvern, welche zu verschiedenen Graden mit OCTEO modifiziert sind, durch Beobachtung des Verhaltens in verschiedenen Mischungen aus Wasser/Methanol (H ₂ O/MeOH) und den reinen Flüssigkeiten. Es wurde die benötigte Zeit bestimmt, bis eine bestimmte Menge an Pulver vollständig durch die Flüssigkeit benetzt wurde. Die Tabelle wurde bereits veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Wiley-VCH übersetzt und wiederverwendet. Originalartikel: C. Stauch <i>et al.</i> , <i>Part. Part. Syst. Charact.</i> , 2018 , 281, 1800328.	61
4.6. $E_T(30)$ - und E_T^N -Werte für die Mikropartikel bestehend aus Silica-NP, die zu unterschiedlichen Graden mit OCTEO modifiziert sind. Adsorption des Farbstoffs auf die Partikel in Toluol (ungefüllte Spalte) und DCM (graue Spalten). Die Abbildung wurde bereits veröffentlicht und wird hier in abgeänderter Form mit Erlaubnis von Wiley-VCH wiederverwendet. Originalartikel: C. Stauch <i>et al.</i> , <i>Part. Part. Syst. Charact.</i> , 2018 , 281, 1800328.	68
4.7. Zuordnung der wichtigsten FTIR-Banden. Die Tabelle wurde bereits veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Elsevier wiederverwendet. Originalartikel: C. Stauch <i>et al.</i> , <i>J. Colloid Interface Sci.</i> , 2017 , 505, 605-614.	75

4.8. Überblick über die T_B -, T_{ir} - und $\Delta T_{ir,B}$ -Werte der verschiedenen Partikelsysteme. Reproduktion der Messergebnisse mit dem selben Mikropartikelpulver (graue Spalten). Die Abbildung wurde bereits veröffentlicht und wird hier in abgeänderter Form mit Erlaubnis von Elsevier wiederverwendet. Originalartikel: C. Stauch <i>et al.</i> , <i>J. Colloid Interface Sci.</i> , 2017 , 505, 605-614.	82
4.9. Überblick über die T_B -, T_{ir} - und $\Delta T_{ir,B}$ -Werte der verschiedenen Partikeltypen in PDMS. Reproduktion der Messergebnisse mit dem selben Komposit (graue Spalten). Die Tabelle wurde bereits veröffentlicht und wird hier in abgeänderter Form mit Erlaubnis von Elsevier wiederverwendet. Originalartikel: C. Stauch <i>et al.</i> , <i>J. Colloid Interface Sci.</i> , 2017 , 505, 605-614.	88
4.10. Masseverlust der zu verschiedenen Graden mit Si69 TM -modifizierten und sprühgetrockneten Silica-NP im Vergleich mit den eingesetzten Mengen an Si69 TM sowie die Belegungsdichte der Partikel. Gewichtszusammensetzung aus den TGA-Messungen (grau hinterlegter Bereich). Die Tabelle wurde bereits veröffentlicht und wird hier in abgeänderter und übersetzter Form mit Erlaubnis von Wiley-VCH wiederverwendet. Originalartikel: C. Stauch <i>et al.</i> , <i>Polym. Compos.</i> , 2018 , 48, 410.	113
4.11. Masseverlust der zu verschiedenen Graden mit OCTEO modifizierten LDHs im Vergleich mit den berechneten und verwendeten Mengen an OCTEO. Gewichtszusammensetzung aus den TGA-Messungen (grau hinterlegter Bereich).	140
7.1. Übersicht über die sprühgetrockneten Partikel sowie die verwendeten Prozessparameter.	168
7.2. Verschiedene Nanopartikeltypen, die für die Herstellung der nanostrukturierten Mikropartikel verwendet wurden, und ihre Abkürzungen.	169
7.3. Verschiedene Nanopartikeltypen und ihre gewichtsmäßige Zusammensetzungen für die Sprühtrocknung.	169
7.4. Zusammensetzung der PDMS-Mischungen mit verschiedenen Füllstoffen.	171
7.5. Flüssigkeiten, die zur Bestimmung der HDP verwendet wurden.	173