

**Thermoresponsive Mikrogele auf
N-Alkylacrylamidbasis:
Einfluss der chemischen Struktur der
Monomere auf die Partikelbildung sowie die
strukturellen und thermischen Eigenschaften
von Homopolymer- und Copolymersystemen**

Dissertation

zur Erlangung des
Doktorgrades der Naturwissenschaften
Dr. rer. nat.
an der Fakultät der Chemie
der Universität Bielefeld

vorgelegt von
Bastian Wedel
Master of Science
geboren in Coburg

Bielefeld, 20.07.2015

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum zwischen Dezember 2010 und Juli 2015 an der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld an dem Lehrstuhl für Physikalische und Biophysikalische Chemie unter der wissenschaftlichen Anleitung von Prof. Dr. Thomas Hellweg angefertigt.

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld genehmigten Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.). Die Arbeit wurde auf alterungsbeständigem Papier nach DIN-ISO 9706 gedruckt.

Dissertation eingereicht am: 20.07.2015

Amtierender Dekan:
Prof. Dr. Norbert W. Mitzel

Themensteller/Erstgutachter:
Prof. Dr. Thomas Hellweg

Zweitgutachter:
Prof. Dr. Thomas Koop

*Geheimnisvoll am lichten Tag
Lässt sich Natur des Schleiers nicht berauben,
Und was sie deinem Geist nicht offenbaren mag,
Das zwingst du ihr nicht ab mit Hebeln und mit Schrauben.*

Johann Wolfgang von Goethe (1749 - 1832)

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei Prof. Dr. Thomas Hellweg für das interessante Thema und die Möglichkeit, diese Dissertation in seinem Arbeitskreis anfertigen zu können, bedanken.

Prof. Dr. Thomas Koop danke ich für die Übernahme der Zweitkorrektur.

Aus tiefstem Herzen danke ich meiner Lebensgefährtin Nadine, die mich bei allen Entscheidungen unterstützt und immer zu mir gehalten hat. Du hast mein Leben von Beginn des Studiums bis zum Abschluss der Promotion und darüber hinaus immer positiv beeinflusst und mir geholfen, der zu sein, der ich heute bin. Danke vielmals für alles.

Ich danke meinen Eltern, Geschwistern und Großeltern dafür, dass sie immer an mich geglaubt haben und für mich da waren, wenn ich ein offenes Ohr gebraucht habe.

Ein ganz besonderer Dank geht an Elena, die mir in vielen Situationen hilfreich, aufbauend und tröstend zur Seite stand und durch ihre offene und herzliche Art mein Leben bereichert hat. Außerdem möchte ich Olli, Johannes, Michi und Timo ganz besonders für die vielen konstruktiven Gespräche und Diskussionen sowie tollen und lustigen Abende im Labor, im Büro und auf der ein oder anderen Konferenz, Tagung und Messzeit danken.

Ein weiterer großer Dank geht natürlich an die gesamte Arbeitsgruppe der PCIII für die angenehme Arbeitsatmosphäre und Hilfe zu allen Zeiten. Hierbei möchte ich besonders Ina, Meike A. und Jonna für die große Hilfe bei den Partikelsynthesen danken. Außerdem danke ich Sandra für die Unterstützung bei allen organisatorischen Fragestellungen und dafür, dass meine Urlaubskarte nie verschwunden ist.

Ein großer Dank gilt Frank Lehmann, der mich über 3 Jahre zuverlässig und sicher von Bielefeld nach Bamberg gebracht hat.

Zusätzlich danke ich allen Freunden für die vielen schönen Abende und tollen Feiern. Schlecht heimgehen war mit euch allen nie ein Problem.

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird eine Studie über die Korrelation zwischen den Eigenschaften von thermoresponsiven Mikrogelen auf Acrylamidbasis und der chemischen Struktur der eingesetzten Monomere präsentiert. Bei den Untersuchungen lag der Fokus auf der Partikelgröße der Mikrogele, deren Volumenphasenübergangstemperatur (VPTT) sowie dem Verlauf des Phasenübergangs. Als Monomere kamen die monosubstituierten Alkylacrylamide *N*-*n*-Propylacrylamid (NNPAM), *N*-Isopropylacrylamid (NIPAM) und *N*-Isopropylmethacrylamid (NIPMAM) zum Einsatz. Für die Studie wurden zahlreiche Mikrogele unter identischen Reaktionsbedingungen hergestellt und mit Hilfe von mehreren Analysemethoden (Rasterelektronen- und Rasterkraftmikroskopie, statische und dynamische Lichtstreuung, Lichtabschwächungsmessungen und Fluoreszenzspektroskopieexperimente) analysiert.

Zunächst wurde der Einfluss der Monomerstruktur auf die Eigenschaften von Homopolymermikrogelen, die aus einem einzelnen thermoresponsiven Monomer und dem Vernetzer bestanden, untersucht. Die chemische Struktur der Monomere beeinflusste eindeutig die Größe und das Quellverhalten der Partikel. Anhand der experimentellen Daten konnten die für die beobachteten Einflüsse ausschlaggebenden Strukturelemente der Monomere identifiziert werden. Außerdem spielte die chemische Struktur der Monomere auch bei Synthesen in Gegenwart von Tensid eine große Rolle für die resultierende Partikelgröße. Dies konnte auf unterschiedlich stark ausgeprägte Interaktionen zwischen den Polymeren und den Tensidmolekülen zurückgeführt werden.

Anschließend wurden Copolymerpartikel, die aus dem Vernetzer und zwei der zu Beginn genannten Acrylamide bestanden, untersucht. Diese Partikel wurden mit unterschiedlichen Zusammensetzungen und in Gegenwart von verschiedenen Tensidkonzentrationen synthetisiert. Die VPTT dieser Partikel korrelierte unabhängig von der Tensidkonzentration linear mit der Zusammensetzung der Mikrogele. Die Größe der Partikel war sowohl von der Zusammensetzung, als auch von der Tensidkonzentration abhängig. Die Eigenschaften der Copolymermikrogele konnten von den Homopolymerpartikeln abgeleitet werden.

Zusätzlich wurden Kern-Schale Mikrogele in einer Zwei-Stufen-Synthese hergestellt. Hierbei bestand die Schale stets aus NNPAM. Das Kernmaterial wurde durch den Einsatz von unterschiedlichen Acrylamiden (Homopolymere und Copolymere) variiert, wodurch die VPTT des Kerns verändert wurde. Die Quelleigenschaften der hergestellten Kern-Schale Mikrogele hing signifikant von der Differenz der VPTT von Kern und Schale ab.

Abstract

Within this work a study about the correlation between the properties of thermoresponsive acrylamide based microgels and the chemical structure of the incorporated monomers is presented. The centre of attention of the performed experiments was the investigation of the particle size, the volume phase transition temperature (VPTT) and the shape of the phase transition. As monomers the monosubstituted acrylamides *N*-*n*-propylacrylamide (NNPAM), *N*-isopropylacrylamide (NIPAM) und *N*-isopropylmethacrylamide (NIPMAM) were used. For this study, a great number of microgels were synthesized under identical reaction conditions and the obtained microgels were analyzed by using scanning electron microscopy, atomic force microscopy, static and dynamic light scattering, light attenuation experiments and fluorescence spectroscopy.

Firstly, the influence of the chemical structure of the monomer on the properties of homopolymer microgels (based on one thermoresponsive monomer and a cross-linker) was investigated. A correlation between the size and the swelling behaviour of the particles was found. The experimental data allowed the identification of the structures of the monomers which were accountable for the observed correlations. Furthermore, different particle sizes were obtained by using the same amount of surfactant in the synthesis procedure. This is caused by different interactions between the surfactant molecules and the polymers.

Thereafter, copolymer microgels were investigated. These particles were consisting of a cross-linker and two of the acrylamides mentioned above. The influence of varied monomer compositions and different surfactant concentrations in the reaction solution was analyzed. A linear correlation between the VPTT and the composition was observed. This correlation could be found regardless of the used surfactant concentration. In contrast, the size of the particles was depending on the composition and on the surfactant concentration as well. Interestingly, the properties of the copolymer particles could be derived from the homopolymer systems.

Finally, core-shell microgels were synthesized by using a seeded growth reaction process. The shell of all particles was based on NNPAM. Due to that, the VPTT of the shell was constant. In contrast, the VPTT of the core was varied using different acrylamides (homopolymers as well as copolymers). It was found, that the swelling properties of the core-shell microgels was depending on the difference of the VPTTs between the core and the shell material.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Motivation	1
2. Theorie	9
2.1. Stimuliresponsive Gele	9
2.2. Bildungsmechanismus von Mikrogelen	12
2.3. Volumenphasenübergang thermoresponsiver Mikrogele	19
2.3.1. Thermodynamische Beschreibung des Phasenübergangs mit Hilfe der Flory-Rehner Theorie	19
2.3.2. Einfluss intrinsischer sowie extrinsischer Faktoren auf den Phasenübergang	22
2.4. Analytische Verfahren zur Charakterisierung von Mikrogelen .	34
2.4.1. Streuexperimente - Allgemeine Grundlagen	34
2.4.2. Lichtstreuung	41
2.4.3. Neutronenkleinwinkelstreuung	47
2.4.4. Lichtabschwächungsmessungen	50
2.4.5. Fluoreszenzspektroskopie	52
2.4.6. Rasterelektronenmikroskopie	54
2.4.7. Rasterkraftmikroskopie	58
3. Experimenteller Teil	63
3.1. Chemikalien	63
3.2. Synthesen	64
3.2.1. Synthese von <i>N-n</i> -Propylacrylamid	64
3.2.2. Allgemeine Synthesevorschrift für die Mikrogelsynthese	64
3.2.3. Homopolymermikrogele	65
3.2.4. Copolymermikrogele	65
3.2.5. Kern-Schale Mikrogele	66

3.3. Analytische Methoden	68
3.3.1. Lichtstreuung	68
3.3.2. Lichtabschwächungsmessungen	71
3.3.3. Fluoreszenzspektroskopie	72
3.3.4. Rasterelektronenmikroskopie	72
3.3.5. Rasterkraftmikroskopie	73
4. Homopolymere Mikrogele	75
4.1. Einfluss der Monomerstruktur auf die Mikrogele	77
4.1.1. Partikelgrößen und interne Morphologie	77
4.1.2. Quellverhalten der Mikrogele	90
4.2. Korrelation zwischen Tensid und Partikeleigenschaften	108
4.2.1. Partikelgrößen	108
4.2.2. Quellverhalten der Mikrogele	131
5. Copolymermikrogele und Kern-Schale Partikel	151
5.1. Copolymermikrogele	153
5.1.1. Tensidfrei synthetisierte Copolymermikrogele	154
5.1.2. Tensidgestützte Partikelsynthesen	166
5.2. Kern-Schale Mikrogele	181
6. Zusammenfassung und Ausblick	195
7. Summary	205
8. Literaturverzeichnis	211
A. Anhang	225
B. Quellcode	231
B.1. Erläuterung	231
B.2. uvvis.sh	232
B.3. uvvis-temperatureextract.sh	234
B.4. uvvis-temperatureinterpolation.sh	236
B.5. uvvis-temperatureabsorbancemerging.sh	237
B.6. uvvis-normalization.sh	240



1

Einleitung und Motivation

Die Kolloidchemie bzw. Kolloidwissenschaft stellt ein interdisziplinäres Fachgebiet zwischen der Chemie, der Physik und der Biologie dar. [1, 2] In diesem Wissenschaftsbereich werden Systeme untersucht, die zum einen aus einem Dispergiermedium und zum anderen aus einer dispersen Phase, die in dem Dispergiermedium gleichmäßig verteilt ist, bestehen.[3] Die disperse Phase wird hierbei als Kolloid bezeichnet. Nach der bis heute gültigen IUPAC-Definition für Kolloide von 1971 liegt die Ausdehnung von Kolloiden zwischen 1 und 1000 nm.[4] Neben der Größe ist ein weiteres Kriterium durch die makroskopische Systemeigenschaft gegeben, dass die gleichmäßige Verteilung der Kolloide über einen beobachtbaren Zeitraum Bestand hat.

Wolfgang Ostwald, ein Mitbegründer der Kolloidchemie, brachte bereits im Jahre 1922 den Stellenwert dieses Fachgebiets folgendermaßen zum Ausdruck:

Ich weiß keinen Zweig der heutigen Naturwissenschaften, der derartig viele verschiedene Interessenkreise berührt, wie die Kolloidchemie. Gewiß, auch Atomtheorie und Radioaktivität interessieren heute jeden intellektuell wachen Menschen. Aber dies sind geistige Delikatessen verglichen mit der Kolloidchemie, die für viele theoretische und praktische Gebiete nötig ist heute wie das liebe Brot.
(Wolfgang Ostwald [3])

Die Gültigkeit dieser Aussage bis in die heutige Zeit hinein ist daran erkennbar, dass uns kolloidale Systeme in vielen alltäglichen Situationen begegnen

und für unser heutiges Leben eine große Rolle spielen. Beispiele sind Mizellen und Vesikel in Kosmetikprodukten[2], pharmazeutischen Erzeugnissen[2] und Lebensmitteln[2] sowie Polymerpartikeln in Dispersionsfarben[2] und Klebstoffen[5] sowie Klebebändern[5, 6]. Auch in der Natur lassen sich kolloidale Systeme finden, wie z. B. rote Blutkörperchen im Blutplasma oder Proteine in Wasser[2].

Im Laufe der letzten 25 Jahre erlangten die sogenannten *intelligenten Mikrogele* immer mehr Bedeutung im Bereich der Kolloidwissenschaften, was an der großen Anzahl an Veröffentlichungen zu diesem Thema erkennbar ist.[7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26] Bei Mikrogelelen handelt es sich um Partikel auf Polymerbasis, die die Kriterien von kolloidalen Systemen erfüllen. Sie besitzen einen Durchmesser von wenigen Nanometern bis zu einem Mikrometer und liegen typischerweise in dispergierter Form in einem Lösungsmittel, oftmals Wasser, vor. Die Mikrogele bestehen aus einem kovalent oder physikalisch vernetzten Polymer, das vollständig von dem Lösungsmittel durchdrungen wird. In diesem Zustand liegt also ein gequollenes Netzwerk vor. Ein solches System besitzt sowohl Eigenschaften eines Festkörpers (vom Polymernetzwerk stammend) als auch die Eigenschaften einer Flüssigkeit (vom Lösungsmittel stammend), weshalb der Begriff Gel zur Beschreibung solcher Partikel verwendet wird. Der Ausdruck "intelligent" beschreibt die Fähigkeit der Partikel, auf einen externen Stimulus durch eine Veränderung des Quellungs Zustands zu reagieren. Beispiele für einen solchen Stimulus sind Veränderungen der Temperatur[22, 27, 28, 29], des pH-Werts[21, 30, 31], des Drucks[32], der Zusammensetzung des Lösungsmittels[33, 34, 35] oder der Ionenstärke[9, 36, 37]. Welcher Stimulus letztendlich entscheidend ist, kann durch die chemische Struktur des Netzwerks beeinflusst werden.[18]

Mikrogele, deren Quellungs Zustand von der Temperatur abhängt, werden als thermoresponsive Mikrogele bezeichnet. Zur Erzeugung solcher Partikel werden Monomere eingesetzt, deren Polymere eine untere kritische Lösungstemperatur (LCST) aufweisen. Das bedeutet, bei Überschreitung einer bestimmten Temperatur wird die Löslichkeit des Polymers deutlich verringert, wodurch die Polymerketten präzipitieren. Dieses Verhalten ist darauf zurückzuführen, dass die Amidfunktionen mit Wassermolekülen Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden, die bei einer Temperaturerhöhung aufgelöst werden. Bei Mikrogelelen ist ein vergleichbares Verhalten zu beobachten. Da die Partikel aus vernetzten Polymerketten bestehen, tritt keine Präzipitation auf, sondern die Partikel kollabieren, wobei die Größe der Mikrogele reduziert wird. Hieraus folgt

letztendlich, dass temperaturresponsive Mikrogele in der Lage sind, ihr Größe durch eine Veränderung der Temperatur zu variieren. Die Temperatur, bei der dieser Prozess abläuft, wird als Volumenphasenübergangstemperatur (VPTT) bezeichnet. Solche Partikel besitzen typischerweise eine geladene Oberfläche, wodurch die kolloidale Stabilität der Systeme im kollabierten Zustand gewährleistet ist. Die Oberflächenladung wird durch den Initiator, der bei der Synthese der Partikel eingesetzt wird, in das System eingebracht. In Abbildung 1.1 ist der Volumenphasenübergang solcher Partikel schematisch dargestellt.

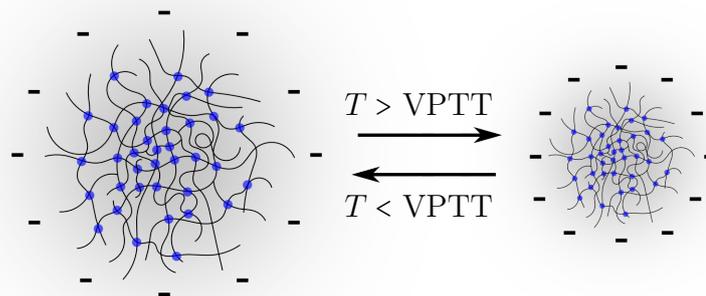


Abbildung 1.1.: Schematische Darstellung des Volumenphasenübergangs eines chemisch vernetzten thermoresponsiven Mikrogeles. Hier stellen die durchgezogenen Linien die Polymerketten und die blauen Punkte die chemischen Vernetzungspunkte dar. Die durch den Initiator eingebrachte negative Ladung ist ebenfalls angedeutet. Unterhalb der Volumenphasenübergangstemperatur (**links**) befindet sich das Mikrogel im gequollenen Zustand und oberhalb der VPTT (**rechts**) im kollabierten Zustand.

Als Monomere mit einer LCST werden unter anderem Acrylamide eingesetzt. Ein sehr häufig verwendetes und sehr intensiv untersuchtes Acrylamid stellt *N*-Isopropylacrylamid (NIPAM) dar (siehe Abbildung 1.2), welches eine VPTT von ca. 32 °C aufweist.[27, 28, 33, 38, 39, 40, 41, 42]

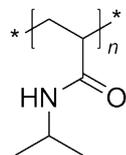


Abbildung 1.2.: Strukturformel von linearem poly(*N*-Isopropylacrylamid) (PNIPAM) mit n Wiederholungseinheiten.

Aufgrund der Abhängigkeit der Partikelgröße von der Temperatur sind thermoresponsive Mikrogele für unterschiedlichste Anwendungen interessant. So

wurde bereits gezeigt, dass katalytisch aktive Metallnanopartikel in MikrogeleNetzwerke eingebracht werden können und anschließend die Aktivität der Katalysatoren über den Quellungszustand des Netzwerks gesteuert werden kann.[43, 44] Während ein gequollenes Netzwerk eine hohe Aktivität aufgrund einer guten Erreichbarkeit der Katalysatoren durch das Substrat ermöglicht, ist die Aktivität im kollabierten Zustand eingeschränkt. Vergleichbare Ergebnisse wurden auch für Enzyme erhalten.[45, 46]

Ein weiterer Anwendungsbereich stellt die gezielte Medikamentenapplikation dar. Ein vielversprechendes System ist ein NIPAM basiertes Mikrogel, das Boronatfunktionalitäten beinhaltet.[47, 48, 49, 50, 51] Diese Funktionalitäten sind in der Lage, Komplexe mit cis-diol-Gruppen auszubilden, wie sie in Glucosemolekülen zu finden sind. Während die Komplexe im gequollenen Zustand der Partikel existieren, werden sie beim Kollaps der Partikel aufgelöst, wodurch die Glucose freigesetzt wird. Diese Schaltbarkeit der Bindung der Glucose und die Tatsache, dass die Partikel bei physiologischen Temperaturen stabil sind, macht diese Partikel für die Verabreichung von Insulin und für die Detektion von Glucose interessant.

Als letztes soll noch der Einsatz von Mikrogelen als schaltbares Substratmaterial bei der Zellkultivierung genannt werden.[52] So ist es möglich, Zellen auf kollabierten Mikrogelen bei physiologischen Temperaturen von ca. 37 °C zu kultivieren. Nach einer erfolgreichen Kultivierung können die Partikel durch eine Verringerung der Temperatur in den gequollenen Zustand überführt werden, wodurch die Interaktion mit den Zellen stark abnimmt. Dies führt dazu, dass eine Ernte der Zellen durch Spülen mit Wasser ohne eine mechanische Belastung möglich ist.

Für alle diese Anwendungen ist es essentiell, dass die strukturellen und thermischen Eigenschaften der Mikrogele gezielt kontrolliert werden können. Grundlegende Arbeiten hierzu haben gezeigt, dass der Einsatz von unterschiedlichen Mengen an Tensid bei der Synthese zu einer Veränderung der Partikelgröße führt.[53, 54, 55] Außerdem wurden eindeutige Abhängigkeiten der Quelleigenschaften und Quellfähigkeiten der Partikel von der Vernetzungsdichte festgestellt.[10, 24, 53, 56, 57, 58, 59, 60] Weiterhin wurde gezeigt, dass die VPTT von Mikrogelen durch die Copolymerisation von verschiedenen Monomeren möglich ist, wobei mindestens eines der eingesetzten Monomere eine thermoresponsive Komponente darstellen muss.[18, 20, 22, 61] Mit Hilfe der Copolymerisationsprozedur ist es auch möglich, geladene Grup-

pen in ein Mikrogel einzubringen, wodurch eine pH-Sensitivität erzielt werden kann.[9, 21, 30, 31, 62, 63, 64]

Trotz der Tatsache, dass bereits in zahlreichen Arbeiten grundsätzliche Möglichkeiten zur Eigenschaftskontrolle von Mikrogelen aufgezeigt wurden, ist der tatsächliche Einfluss der chemischen Struktur von verschiedenen monosubstituierten Acrylamiden auf die Partikeleigenschaften nicht eindeutig erfassbar, da ein direkter Vergleich der Ergebnisse der einzelnen Arbeiten nur bedingt möglich ist. Dies ist vor allem darauf zurückzuführen, dass die Synthesebedingungen, Eduktkonzentrationen oder andere relevante Parameter bei den verschiedenen Veröffentlichungen voneinander abwichen.

Ziel dieser Arbeit war die Erstellung einer Studie, die die Untersuchung der Korrelation zwischen der chemischen Struktur der eingesetzten Monomere und den Eigenschaften der Partikel ermöglicht. Hierfür sollten thermoresponsive Mikrogele aus unterschiedlichen Acrylamiden unter identischen Synthesebedingungen synthetisiert sowie analysiert und die Ergebnisse direkt miteinander verglichen werden. Der Fokus lag dabei auf der Partikelgröße der Mikrogele und deren Volumenphasenübergangstemperatur (VPTT) sowie dem zugehörigen Verlauf des Phasenübergangs.

Im ersten Teil der Arbeit wurden hierfür zunächst thermoresponsive Mikrogele, bestehend aus dem Vernetzer *N-N'*-Methylenbisacrylamid (BIS) und einem thermoresponsiven Monomer, hergestellt. Dies ist die einfachste Form der Mikrogele und kann als Homopolymermikrogel angesehen werden, da nur ein thermoresponsives Monomer eingebaut ist. Als Monomere kamen die monosubstituierten Alkylacrylamide *N-n*-Propylacrylamid (NNPAM), *N*-Isopropylacrylamid (NIPAM) und *N*-Isopropylmethacrylamid (NIPMAM) zum Einsatz. Diese Monomere sind strukturell sehr ähnlich und unterscheiden sich lediglich in der Alkylseitenkette (*n*-Propylgruppe bei NNPAM gegenüber Isopropylgruppe bei NIPAM und NIPMAM) und der polymerisierbaren Vinylgruppe (bei NIPMAM ist ein Wasserstoffatom durch eine Methylgruppe substituiert). Trotz der Ähnlichkeit der Strukturen zeigen Polymere, die aus diesen Monomeren bestehen, Unterschiede in der VPTT und auch in dem Verlauf des Phasenübergangs. Daher ist der Einfluss der Struktur auf die Partikeleigenschaften von Interesse. Um sicherstellen zu können, dass alle feststellbaren Unterschiede der Partikeleigenschaften tatsächlich eine Folge der voneinander abweichenden Strukturen der Monomere sind, wurden alle Synthesen unter identischen Reaktionsbedingungen und mit äquivalenten Eduktkonzentrationen durchgeführt.

Da bei der Herstellung von Mikrogelen typischerweise Tensid in der Reaktion verwendet wird, um Partikel mit geringen Größenverteilungen zu erzeugen und zusätzlich die Größe der Partikel zu steuern, wurden Mikrogele in Gegenwart von unterschiedlichen Tensiden (Natriumdodecylsulfat und Natriumdecylsulfat) und Tensidkonzentrationen synthetisiert. Mit Hilfe dieser Experimente sollte beobachtet werden, wie sich die chemische Struktur der Monomere auf die Interaktion mit dem vorliegenden Tensid auswirkt und welche Folgen dies für die erhaltenen Partikeleigenschaften hat. Zusätzlich wurden Synthesen durchgeführt, bei denen das Tensid zu unterschiedlichen Zeitpunkten zugegeben wurde. Hiermit sollte die Bildungsprozedur der Partikel näher untersucht werden.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurden komplexere Systeme aus den zuvor erwähnten Monomeren synthetisiert und analysiert. In diesen Mikrogelen wurden zwei thermoresponsive Monomere eingesetzt, wobei die Anordnung der Monomere variiert wurde. Zum einen wurden die beiden thermoresponsiven Komponenten gleichzeitig bei der Synthese eingesetzt, wodurch eine statistische Verteilung erreicht werden sollte. Die erhaltenen Partikel werden als Copolymermikrogele bezeichnet. Mit Hilfe dieser Systeme sollte untersucht werden, ob die beobachteten Struktur-Eigenschaftsbeziehungen der Homopolymersysteme zur Vorhersage der Eigenschaften der Copolymerpartikel herangezogen werden können. Dies gilt sowohl für den Einfluss der Struktur der Monomere als auch den Einfluss des in der Reaktionslösung vorliegenden Tensids. Als wichtigste Frage sollte hiermit geklärt werden, ob es durch die Veränderung der Zusammensetzung und chemischen Struktur in Kombination mit der Variation der Tensidkonzentration möglich ist, die Partikelgröße und die VPTT der Mikrogele simultan zu kontrollieren.

Abschließend erfolgte die Synthese von Kern-Schale Systemen, in denen die beiden thermoresponsiven Komponenten nicht statistisch, sondern in zwei Domänen angeordnet sind. Eine Domäne stellt der Kern, die andere Domäne stellt die Schale dar. Als Schalenmaterial wurde stets das Monomer NNPAM verwendet. Hierdurch war die VPTT der Schale immer konstant. Die VPTT des Kerns hingegen wurde variiert, indem Homopolymere und auch Copolymere als Kernmaterial eingesetzt wurden. Diese Systeme wurden mit Hilfe eines Zweistufen-Prozesses hergestellt. Hierbei wurden zunächst die Kerne hergestellt und anschließend als Saatpartikel in der Schalensynthese vorgelegt. Mit Hilfe dieser Systeme wurde untersucht, ob die Schalensynthese unabhängig von dem Material des Kerns funktioniert und inwieweit die Differenz der VPTTs

von Schale und Kern die thermoresponsiven Eigenschaften der Kern-Schale Partikel beeinflusst.

Zur Charakterisierung der Partikel wurden unterschiedliche Analysemethoden herangezogen. Da Mikrogele kolloidale Systeme darstellen, die typischerweise in Wasser dispergiert sind, wurden die meisten Experimente an Mikrogele dispersionen durchgeführt. Hierfür kamen die statische und dynamische Lichtstreuung zum Einsatz, wodurch die Partikelgrößen und deren Temperaturabhängigkeit untersucht wurde. Außerdem wurden temperaturabhängige Lichtabschwächungsmessungen durchgeführt. Für diese Messmethode sollte im Rahmen der Arbeit eine Optimierung des Messaufbaus durchgeführt und eine Vereinfachung der Datenverarbeitung durch die Programmierung eines Stapelverarbeitungsprogramms erzielt werden. Zusätzlich wurden die Dispersionen mit Hilfe der Fluoreszenzspektroskopie analysiert, wobei Pyren als Sondenmolekül zum Einsatz kam. Diese Methode erlaubte es, das Phasenverhalten der Partikel über die Veränderung der Polarität des Systems während des Phasenübergangs zu beobachten. Ergänzend zu den genannten Methoden wurden abbildende Verfahren eingesetzt. Es kamen die Rasterelektronen- und Rasterelektronenmikroskopie zum Einsatz, wobei bei diesen Methoden die Partikel im eingetrockneten Zustand auf einem Si-Substrat untersucht wurden.



2

Theorie

2.1. Stimuliresponsive Gele

Gele sind Materialien, die aus zwei Komponenten bestehen: einem 3-dimensionalen Netzwerk und einem Fluid, das ein Gas oder eine Flüssigkeit sein kann.[4] Beide Komponenten sind homogen durchmischt und durchdringen sich gegenseitig. Im Falle eines Gases wird die Bezeichnung Xerogel und bei Flüssigkeiten Lyogel verwendet.[4] Aufgrund des beschriebenen Aufbaus aus einer festen und einer flüssigen bzw. gasförmigen Phase weisen Gele sowohl Eigenschaften eines Festkörpers als auch einer Flüssigkeit auf.[56, 65, 66] In einem Gel besteht neben der strukturellen Integrität eines Festkörpers das Vermögen, Moleküle, die wesentlich kleiner als die Maschenweite bzw. der Porendurchmesser des Netzwerks sind, zu transportieren.

Zusätzlich werden Gele anhand der Vernetzungsart in zwei unterschiedliche Klassen eingeteilt: chemisch vernetzte und physikalisch vernetzte Gele.[18] Bei den chemisch vernetzten Gelen bestehen die Vernetzungspunkte aus kovalenten Bindungen, die stabil und typischerweise irreversibel sind. Physikalisch vernetzte Gele hingegen weisen reversible Vernetzungen auf, die durch physikalische Wechselwirkungen, wie beispielsweise Wasserstoffbrückenbindungen, ionische Wechselwirkungen, Dipol-Dipol-Wechselwirkungen oder Verschlaufungen generiert werden.

Eine wichtige Gel-Klasse sind sogenannte Hydrogele. Hierbei handelt es sich um Lyogele, in denen Wasser die flüssig Komponente darstellt. Hydrogele können, bedingt durch ihre chemische Struktur, stimulusresponsive Eigenschaften aufweisen. Das bedeutet, sie reagieren auf einen externen Stimu-

lus mit einer Änderung des Quellzustands bzw. des Quellverhaltens. Beispiele für einen solchen externen Stimulus sind Veränderungen der Temperatur[22, 27, 28, 29], des pH-Werts[21, 30, 31], des Drucks[32], der Zusammensetzung des Lösungsmittels[33, 34, 35] oder der Ionenstärke[9, 36, 37]. Welche Responsivität in einem Gel vorliegt, hängt von der molekularen Struktur und den funktionellen Gruppen des Netzwerks ab (z. B. pH-Sensitivität durch Säuregruppen) und kann bereits bei der Herstellung der Gele oder durch eine post-synthetische Modifikation des Netzwerks beeinflusst werden.[18]

Ausgelöst wird die Reaktion auf einen externen Stimulus durch eine Änderung der Löslichkeit der festen Komponente bzw. durch eine Veränderung der Wechselwirkungen innerhalb des Netzwerks. Allgemein kann die Löslichkeit von Polymeren mit Hilfe der Flory-Huggins-Theorie erklärt werden.[67] Wird eine Lösung durch das Vermischen von zwei niedermolekularen Substanzen erzeugt, ergibt sich für das durchmischte System eine höhere Entropie als für den nicht durchmischten, phasenseparierten Zustand. Polymere zeigen im Vergleich zu Lösungen von niedermolekularen Substanzen eine geringere Löslichkeit, da die Anzahl der Anordnungsmöglichkeiten der einzelnen Moleküle aufgrund der kovalenten Verknüpfungen der Monomereinheiten innerhalb eines Polymers reduziert ist.[67] Daraus folgt, dass der Entropiegewinn des Systems bei der Durchmischung der Substanzen geringer als bei niedermolekularen Systemen ausfällt. Demnach spielen bei der Löslichkeit von Polymeren Wechselwirkungen eine größere Rolle. Hierbei wird zwischen den Polymer-Polymer-, Polymer-Lösungsmittel- sowie Lösungsmittel-Lösungsmittel-Wechselwirkungen unterschieden.

Bei thermoresponsiven Polymeren tritt eine signifikante Veränderung der Wechselwirkungen als Folge einer Temperaturänderung auf. Eine Polymerklasse, die diese Abhängigkeit aufweist, sind Polyacrylamide. Der bekannteste Vertreter ist poly(*N*-Isopropylacrylamid).[27, 28, 33, 38, 39, 40, 41, 42] Dieses Polymer besitzt eine untere kritische Lösungstemperatur (*lower critical solution temperature*, LCST) von ungefähr 32-33 °C.[68, 69, 70] Unterhalb dieser Temperatur liegen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Amidgruppen und den umgebenden Wassermolekülen vor. Zusätzlich kommt es an den hydrophoben Bestandteilen der Polymerketten (Polymerrückgrat und Alkylseitenketten) aufgrund des hydrophoben Effekts zu einer geordneten Zusammenlagerung von Wassermolekülen. Aus entropischer Sicht ist demnach die Lösung gegenüber einem entmischten System ungünstiger, da für die Wassermoleküle im entmischten Zustand eine größere Anzahl an Anordnungsmöglich-

keiten existiert. Dies hat die Ausbildung von entropiegetriebenen Polymer-Polymer-Wechselwirkungen zur Folge.[71] Aufgrund der hohen Bindungsenergie von Wasserstoffbrückenbindungen kann die verringerte Entropie jedoch unter bestimmten Bedingungen ausgeglichen werden, wodurch eine stabile einphasige Polymerlösung erhalten werden kann. In diesem Zustand sind die Wechselwirkungen zwischen den Polymer- und den Lösungsmittelmolekülen stärker als die Polymer-Polymer-Wechselwirkungen. Durch eine Erhöhung der Temperatur auf bzw. über die LCST kommt es zu einem Bruch der Wasserstoffbrückenbindungen und die an den hydrophoben Komponenten angeordneten Wassermoleküle werden freigesetzt, da hierdurch die Entropie des Systems erhöht wird. Gleichzeitig werden zwischen den Amidgruppen der Polymere Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet. Die Wechselwirkung zwischen den Polymerketten untereinander ist nun stärker als die Wechselwirkung zwischen Polymer und Lösungsmittel, wodurch das Polymer unlöslich wird. Es erfolgt eine endotherme und entropiegesteuerte Phasenseparation mit der Ausbildung einer polymerreichen und einer polymerarmen Phase.[68] Das bedeutet, dass die Polymerketten präzipitieren.

Gele, die aus dem gleichen Material bestehen, zeigen ein äquivalentes thermoresponsives Verhalten. Ein Unterschied ist jedoch durch die Vernetzung der Polymerketten gegeben. Die Vernetzungspunkte führen zu einem Erhalt der Netzwerkstruktur sowohl ober- als auch unterhalb der LCST. Daher kommt es bei Gelen zu keiner Präzipitation, sondern zu einer Mikrophasenseparation, die als Quellvorgang bzw. Kollaps des Netzwerks wahrgenommen werden kann.[38] Es existiert also eine Abhängigkeit der Ausdehnung des Gelnetzwerks von der Umgebungstemperatur (siehe Abbildung 1.1). Dieser Phasenübergang ist vollständig reversibel. Die Übergangstemperatur von Gelen wird als Volumenphasenübergangstemperatur (*volume phase transition temperature*, VPPT) bezeichnet: unterhalb der VPPT befindet sich das Gel im gequollenen (hydrophilen) und oberhalb im kollabierten (hydrophoben) Zustand.

Die LCST des Polymers bzw. VPPT des Gels spielt für die Synthese eine entscheidende Rolle, da durch die Reaktionstemperatur eingestellt werden kann, ob eine das komplette Reaktionsmedium ausfüllende Gelstruktur (Makrogele) oder kolloidal stabile Gelpartikel (Mikrogele) entstehen.[40, 72, 73]

Makrogele werden bei einer Temperatur hergestellt, bei der das Polymer im Lösungsmittel löslich ist. Bei Reaktionsbeginn sind Monomer, Vernetzer und Initiator homogen im Reaktionsmedium verteilt. Aufgrund der Löslichkeit des gebildeten Polymers erfolgt die Reaktion im kompletten Medium und

es ergibt sich ein Gel, welches ein homogenes Netzwerk aufweist und das komplette Reaktionsgefäß ausfüllt. Makrogele haben eine Ausdehnung von mehreren Millimetern bis zu einigen Zentimetern. Da die Quellgeschwindigkeit von Gelen indirekt proportional zum Quadrat der Ausdehnung des Netzwerks im kollabierten Zustand ist[74], läuft der Phasenübergang bei Makrogelen relativ langsam ab. Typischerweise dauert er einige Sekunden bis zu mehreren Minuten.[73, 74, 75, 76]

Im Gegensatz zu Makrogelen sind Mikrogele dispergierte, kolloidal stabile Partikel mit einer Größe von wenigen Dutzend Nanometern bis zu einigen Mikrometern. Aufgrund der geringen Größe dieser Systeme ist die Quellgeschwindigkeit sehr schnell (Dauer des Übergangs zwischen Nanosekunden und Mikrosekunden).[77, 78] Als Folge der Thermoresponsivität des Systems ergibt sich eine Schaltbarkeit der Partikelgröße durch eine Änderung der Temperatur (siehe Abbildung 1.1). Solche Partikel werden bei einer Temperatur synthetisiert, in der das Lösungsmittel für das Polymer ein schlechtes Lösungsmittel darstellt. Dadurch tritt während der Synthese eine Phasenseparation auf und die Polymerisation läuft nicht homogen in dem gesamten Medium sondern an definierten Orten, genauer innerhalb der Partikel, ab. Das bedeutet, es handelt sich um eine Heterophasenpolymerisation.[8, 79] Diese wird als Emulsions- oder auch Fällungspolymerisation bezeichnet.

Da für diese Arbeit ausschließlich temperatursensitive Mikrogele untersucht wurden, wird im folgenden Abschnitt der Bildungsmechanismus solcher Partikel näher erläutert.

2.2. Bildungsmechanismus von Mikrogelelen

Für die Synthese von Mikrogelelen wird am häufigsten die radikalische Fällungs- oder Emulsionspolymerisation durchgeführt.[8, 18, 80] Das thermoresponsive Monomer wird hierbei mit dem Vernetzer in Wasser gelöst, auf die Reaktionstemperatur erhitzt (typischerweise 60 °C bis 90 °C) und nach Entfernung von Sauerstoff wird die Reaktion mit der Zugabe eines radikalischen Initiators gestartet. Nach Beendigung der Synthese erfolgt eine Aufreinigung der Partikellösung durch mehrmaliges Zentrifugieren und Redispergieren der Partikel, wodurch niedermolekulare Verunreinigungen (z. B. nicht umgesetzte Monomere) und wasserlösliche Oligomere sowie unvernetzte Polymerketten aus der Lösung entfernt werden. Zusätzlich können die Lösungen ultrafiltriert werden.

Als Initiatoren werden üblicherweise wasserlösliche Substanzen eingesetzt, die geladene Gruppen enthalten und die bei der Zufuhr von thermischer Energie zu Radikalen zerfallen. Die Ladungen der Initiatoren sind von großer Bedeutung, da diese in die Partikel eingebaut werden (insbesondere an der Oberfläche der Partikel), wodurch zwischen den Partikeln elektrostatische repulsive Wechselwirkung auftreten. Diese Wechselwirkungen sind anschließend für die kolloidale Stabilität des Systems verantwortlich. In Abbildung 2.1 sind exemplarisch Ammoniumperoxodisulfat (APS) als anionischer und 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid (V50) als kationischer Initiator gezeigt.

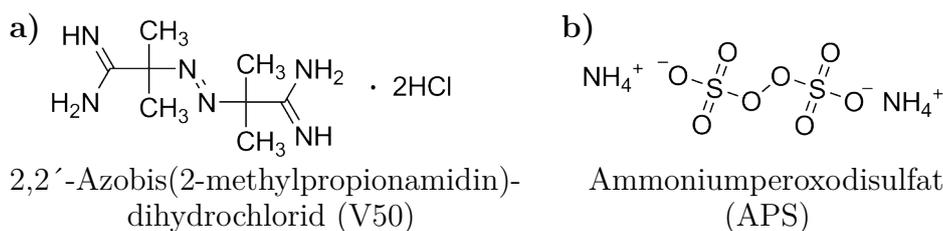


Abbildung 2.1.: Strukturformeln des **a)** kationischen Initiators 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid und des **b)** anionischen Initiators Ammoniumperoxodisulfat.

Vor der Zugabe des Initiators wird die Lösung mit Stickstoff begast, wodurch der vorliegende Sauerstoff entfernt wird. Dieser Schritt ist notwendig, da es bei der Synthese von Mikrogelen zu einer Reaktion zwischen Radikalen und Sauerstoff kommen kann, wodurch ein Reaktionsabbruch und damit eine Beendigung der Polymerisation auftreten würde.[67]

Welche Reaktionstemperatur benötigt wird, hängt von dem Initiator und dem Monomer, welches das thermoresponsive Verhalten bewirkt, ab. Hinsichtlich des Monomers ist es essentiell, dass das entstehende Polymer bei der Reaktionstemperatur unlöslich ist. Das bedeutet, die Reaktion muss oberhalb der LCST des Polymers stattfinden. Hierdurch werden Keime erzeugt, die aus unlöslichen Polymerketten bestehen und als Polymerisationsorte dienen.

Der bei der Partikelbildung ablaufende Mechanismus kann mit Hilfe der homogenen Nukleationstheorie beschrieben werden.[81, 82] Die Bildung von Partikeln durch eine radikalische Polymerisation mit homogener Keimbildung beinhaltet viele unterschiedliche Prozesse, die bei einer exakten quantitativen Beschreibung berücksichtigt werden müssen. Neben der allgemeinen Partikelbildung spielen sekundäre Nukleationsvorgänge und Abbruchreaktionen sowie der Ein- und Austritt von Radikalen in bzw. aus den Partikeln, die die reaktiven Zentren beinhalten, eine Rolle. Eine ausführliche Zusammenfassung

des momentanen Forschungsstands ist der Veröffentlichung von Thickett *et al.*[83] zu entnehmen. Grundsätzlich kann die Bildung von Mikrogelen in vier relevante Phasen eingeteilt werden:

- Phase I** Zerfall des Initiators in Radikale, Entstehung und Wachstum von Oligomeren und Bildung von Vorstufen-Partikeln
- Phase II** Bildung von Primärpartikeln durch Aggregation der Vorstufen-Partikel
- Phase III** Partikelwachstum durch Adsorption von neu gebildeten Vorstufen-Partikeln an bereits bestehenden Primärpartikeln, radikalische Polymerisationsreaktionen und Ad- und Absorption von Oligomeren/Oligomerradikalen
- Phase IV** Ende des Partikelwachstums

Phase I stellt die Keimbildungsphase bei der Partikelbildung dar. Die hierbei ablaufenden Prozesse sind schematisch in Abbildung 2.2 dargestellt. Zunächst zerfallen die zugegebenen Initiator-moleküle in Radikale (A). Diese Radikale reagieren mit dem Monomer bzw. dem Vernetzer zu Oligomeren (B). Nach dem Erreichen einer kritischen Kettenlänge werden die Oligomere unlöslich, kollabieren und bilden Aggregate, da die Reaktion oberhalb der LCST durchgeführt wird (C). Diese kollabierten Oligomere werden als Vorstufen-Partikel bezeichnet und bilden die Keime des Partikelwachstums. Aufgrund der hohen Reaktivität der verwendeten Substanzen und der verwendeten Reaktionsmethode (Heterophasenpolymerisation) dauert **Phase I** oftmals weniger als eine Minute.[72]

Da die Keimbildung maßgeblich für eine geringe Größenverteilung der Partikel ist, spielt **Phase I** bei der Mikrogelsynthese eine entscheidende Rolle. Hier ist die Wahl der korrekten Reaktionsparameter von großer Bedeutung. Dies betrifft insbesondere die Reaktionstemperatur und die Zerfallsrate des Initiators, da beide einen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit besitzen. Ist die Polymerisationsgeschwindigkeit zu gering, werden Partikel mit einer hohen Polydispersität erhalten. Für den Initiator gilt, dass ein schnellerer Zerfall zu einer höheren Anzahl an Radikalen führt. Dies wiederum ergibt eine höhere Polymerisationsgeschwindigkeit.[81] Gleichung 2.1 zeigt den Zusammenhang zwischen der Anzahl der gebildeten Radikale N_{dec} zum Zeitpunkt t , der Initiator-konzentration $[I]$ und der temperaturabhängigen Zerfallskonstante k_d .

$$N_{\text{dec}} = [I] (1 - \exp(-k_d t)) \quad (2.1)$$

Es ist deutlich zu erkennen, dass bei einer höheren Zerfallsrate zum gleichen Zeitpunkt eine größere Anzahl an Radikalen vorliegt. Dies kann durch eine Erhöhung der Temperatur erreicht werden, da hierdurch die thermische Energie vergrößert wird. Ein langsamer Zerfall bewirkt neben der geringen Polymerisationsgeschwindigkeit die ständige Neubildung von Radikalen während der Reaktion und damit auch die Bildung von Partikelkeimen über einen längeren Reaktionszeitraum. Dadurch liegen gleichzeitig Partikel in unterschiedlichen Wachstumsstadien vor, wodurch letztendlich Partikel mit verschiedenen Größen entstehen.

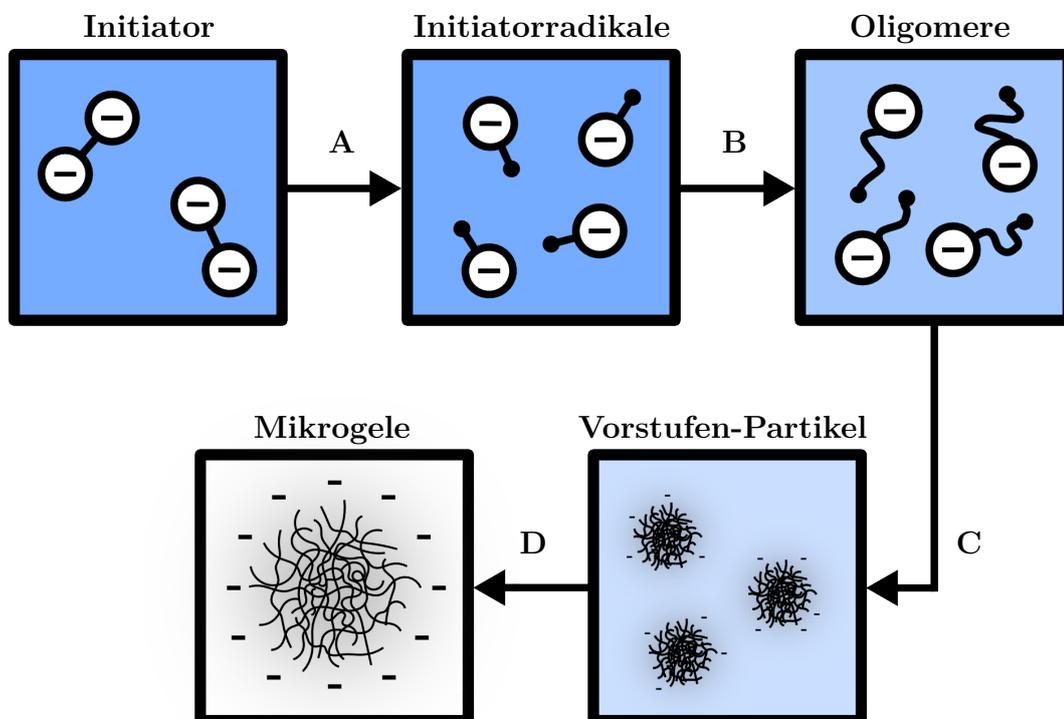


Abbildung 2.2.: Schematische Darstellung von **Phase I** bei der Mikrogelbildung. A) Zerfall der zugegebenen Initiatormoleküle in Radikale. B) Reaktion der Radikale mit dem Monomer bzw. dem Vernetzer zu Oligomeren. C) Nach Erreichen einer kritischen Kettenlänge werden Vorstufen-Partikel durch den Kollaps und die Aggregation bzw. Präzipitation von Oligomeren gebildet. D) Wachstum der Partikel durch Polymerisationsreaktionen und Ad- bzw. Absorption von Oligomeren und Oligomerradikalen. Die Konzentration der polymerisierbaren Monomere ist durch die sich verändernde Blaufärbung angedeutet.

Das sich an die Keimbildung anschließende Wachstum der Partikel (Abbildung 2.2,D) folgt in **Phase II** und **III** der Partikelbildung. Die in **Phase I** entstandenen Vorstufen-Partikel sind kolloidal instabil, weshalb Aggregationsprozesse ablaufen. Das Auftreten der Aggregation kennzeichnet **Phase II**. Die Aggregationsprozesse führen zum einen zu einer Vergrößerung der Partikel und zum anderen zu einer Abnahme der Partikelanzahl. In Abbildung 2.3 ist die Entwicklung der Partikel bei einer Mikrogelsynthese in den verschiedenen Phasen hinsichtlich Partikelgröße und Partikelanzahl als Funktion der Reaktionszeit dargestellt.

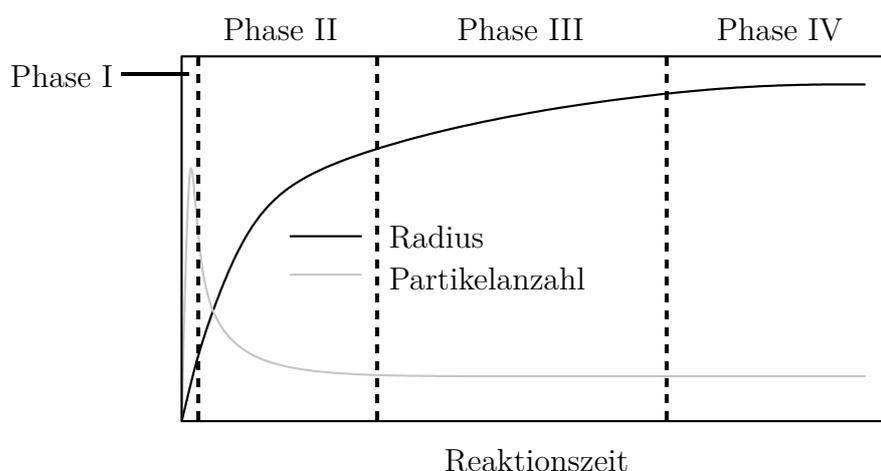


Abbildung 2.3.: Darstellung des Zusammenhangs zwischen Reaktionszeit und Partikelradius sowie Partikelanzahl bei der Synthese von Mikrogelpartikeln. Insgesamt können vier **Phasen (I - IV)** unterschieden werden. **Phase I** beinhaltet den Zerfall des Initiators und die damit verbundene Radikalbildung sowie die Entstehung von Oligomeren und die Bildung von Partikelkeimen (Vorstufen-Partikel). Darauf folgt **Phase II**, die Bildung von Primärpartikeln. Diese ergeben sich aus der Aggregation von kolloidal instabilen Vorstufen-Partikeln. In **Phase III** spielt die Ad- und Absorption der Oligomere und Oligomerradikale sowie die radikalische Reaktion mit Monomeren die entscheidende Rolle. Mit **Phase IV** wird das Ende der Reaktion bezeichnet, bei der keine Veränderung der Partikelgröße mehr auftritt, da alle Monomermoleküle reagiert haben bzw. keine aktiven Ketten (Radikale) mehr vorliegen.

Simultan zum Anstieg der Größe wird in **Phase II** die Ladungsdichte an der Partikeloberfläche erhöht.[84] Es existiert eine kritische Partikelgröße, bei der die Oberflächenladung für eine Stabilisierung der Partikel aufgrund elektrostatischer Abstoßung ausreicht. Ab dem Erreichen dieser Größe tritt keine Aggregation mehr auf. Die daraus erhaltenen Partikel werden als Primärparti-

kel bezeichnet. Diese Partikel wachsen in **Phase III** durch radikalische Reaktionen mit den vorhandenen Monomeren und durch Ad- bzw. Absorption von Oligomeren und Oligomerradikalen. Unter der Bedingung, dass das Wachstum in **Phase III** vergleichbar ist (identischer Monomerumsatz sowie Adsorptions- und Absorptionsvorgänge von Oligomeren), bewirkt eine höhere Primärpartikelanzahl das Entstehen von kleineren Mikrogelen. Daraus wird deutlich, dass die Aggregation und die damit verbundene Veränderung der Partikelanzahl während des Wachstumsprozesses für die entgültige Partikelgröße sehr entscheidend ist. Daher kann eine Größenkontrolle durch einen Eingriff in das Aggregationsverhalten in **Phase II** erreicht werden.

Hierfür können Substanzen zugegeben werden, die eine zusätzliche Stabilisierung der Partikel durch eine Erhöhung der Oberflächenladung über die durch den Initiator eingebrachte Ladung hinaus ermöglichen. Dadurch wird die kritische Partikelgröße, ab der keine Aggregation mehr auftritt, reduziert und folglich die Anzahl der Primärpartikel erhöht.[53, 54, 55] Für eine solche zusätzliche Stabilisierung können Emulgatoren (z. B. Natriumdodecylsulfat, siehe Abbildung 2.4) bei der Synthese zugesetzt werden. Diese sind oberflächen-

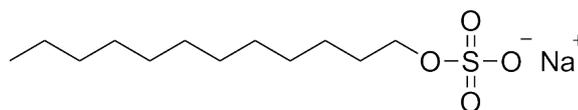


Abbildung 2.4.: Strukturformel von Natriumdodecylsulfat (*sodium dodecyl sulfate*, SDS).

aktiv und lagern sich mit dem hydrophoben Teil an den unlöslichen Vorstufen-Partikeln bzw. Aggregationsprodukten an, während die geladene Kopfgruppe die repulsiven Wechselwirkungen der durch den Initiator eingebrachten Ladungen verstärkt.[53, 83] Gleichzeitig wird die Grenzflächenspannung zwischen den Partikeln und dem Lösungsmittel reduziert. Je höher die Tensidkonzentration ist, desto größer ist die Anzahl der an der Partikeloberfläche adsorbierten Tensidmoleküle, was zu einer Verstärkung der stabilisierenden Wirkung und einer Verringerung der Grenzflächenspannung führt. Demnach ist es durch eine Variation der Tensidkonzentration möglich, die Partikelanzahl und damit auch die Partikelgröße bei der Synthese zu kontrollieren. Neben der Konzentration spielt auch die Wechselwirkung des Tensids mit dem Polymer eine Rolle. Eine stärkere Wechselwirkung führt zu einer stärker ausgeprägten Stabilisierung, wodurch kleinere Partikel erhalten werden.

Neben den Aggregationsprozessen kann es in **Phase II** bereits zu einer Polymerisationsreaktion mit Monomeren oder zu einer Ad- und Absorption von Oligomeren und Oligomerradikalen kommen. Diese beiden Prozesse führen ebenfalls zu einer Vergrößerung. Allerdings wird in **Phase II** das Partikelwachstum maßgeblich durch die Aggregation bestimmt.

Mit Beendigung der Aggregationsprozesse beginnt **Phase III**. Hier ist die Anzahl an Partikeln konstant und die verbliebenen Monomermoleküle werden radikalisch in die Partikel einpolymerisiert oder es werden neu geformte Oligomere und Oligomerradikale ad- und absorbiert. Die Oligomere und Oligomerradikale werden durch Übertragungsreaktionen und Abbruchreaktionen kovalent in das Gelnetzwerk eingebaut. Alle diese Vorgänge laufen bei den vorliegenden Primärpartikeln mit einer identischen Wahrscheinlichkeit ab, wodurch ein gleichmäßiges Wachstum der Partikel gegeben ist. Je einheitlicher die Größe der Primärpartikel ist, desto geringer ist die Größenverteilung der nach Beendigung der Synthese vorhandenen Partikel.

Der Eintritt von Oligomeren und Oligomerradikalen in das aktive Innere eines Partikels und auch die Adsorption an der Oberfläche der Partikel ist für den Wachstumsprozess sehr wichtig, da ein Großteil der in **Phase III** umgesetzten Monomere zunächst in der wässrigen Phase Oligomere bilden und anschließend zum Wachstum beitragen. Aus thermodynamischer Sicht ist es für die Aufnahme eines Oligomerradikals wichtig, dass dieses oberflächenaktiv ist. Ohne diese Aktivität ist die Wahrscheinlichkeit eines Eintritts bzw. einer Adsorption ohne einen anschließenden Austritt bzw. eine Desorption höher. Hierbei stehen sich die Hydrophilie der Kopfgruppe (gegeben durch den Initiator) und die Hydrophobie der Kohlenwasserstoffkette (resultierend aus den polymerisierten Monomeren) gegenüber. Je stärker die Hydrophobie der Kohlenwasserstoffkette bei gleichbleibender Kopfgruppe ausgeprägt ist, desto größer ist die Wahrscheinlichkeit einer erfolgreichen Adsorption. Demnach werden hydrophilere Monomere schlechter in das Partikel eingebaut bzw. es entsteht eine größere Menge an wasserlöslichen Ketten.

Ein Ende der Reaktion (**Phase IV**) wird erreicht, wenn alle Monomere reagiert haben oder keine Radikale mehr für eine weitere Reaktion zur Verfügung stehen. Dann liegen die Mikrogele in ihrer entgültigen Form und Größe vor.

2.3. Volumenphasenübergang thermoresponsiver Mikrogele

2.3.1. Thermodynamische Beschreibung des Phasenübergangs mit Hilfe der Flory-Rehner Theorie

Eine quantitative Beschreibung des Quellverhaltens von vernetzten Polymeren wurde erstmals in der Flory-Rehner Theorie (FRT) formuliert.[85, 86] Die temperaturabhängige Änderung des Quellzustands und damit der Größe von thermoresponsiven Mikrogelpartikeln ist ebenfalls mit dieser Theorie beschreibbar. [13, 22, 87, 88]

Der Theorie liegt die Annahme zu Grunde, dass sich die Änderung der freien Energie bei dem Quellvorgang eines ungeladenen Netzwerks mit Hilfe von zwei Beiträgen erklären lässt. Zum einen ist die Änderung der freien Mischungs-Energie beim Vermischen des Polymers und des Lösungsmittels relevant. Zum anderen spielt die Änderung der freien Elastizitäts-Energie, die durch eine Deformation des elastischen Netzwerks auftritt, eine Rolle. Für die weitere Beschreibung wird an Stelle der freien Energie der osmotische Druck verwendet, da sich dieser aus der partiellen Ableitung der freien Energie nach dem Volumen bei konstanter Temperatur ergibt.

In der Flory-Rehner Theorie wird vorausgesetzt, dass sich das Gel in einem Gleichgewichtszustand befindet. Diese Bedingung ist erfüllt, wenn das chemische Potential des Lösungsmittels innerhalb und außerhalb des Netzwerks identisch ist. In diesem Fall findet kein Austausch von Lösungsmittelmolekülen an der Grenzfläche zwischen Gel und Lösungsmittel statt und der osmotische Druck innerhalb des Gels ist null. Damit kann folgender Zusammenhang formuliert werden:

$$\Pi_{\text{Gel}} = \Pi_{\text{El}} + \Pi_{\text{Mix}} \stackrel{!}{=} 0 \quad (2.2)$$

Π_{Gel} ist der osmotische Druck im Gel, Π_{El} ist der osmotische Druck der aus dem elastischen Beitrag folgt und Π_{Mix} ist der osmotische Druck der sich aus der Vermischung von Polymer und Lösungsmittel ergibt. Um diesen Zusammenhang zur quantitativen Beschreibung des thermoresponsiven Phasenübergangs von Mikrogele anwenden zu können, müssen für die einzelnen Beiträge zunächst Abhängigkeiten von den Netzwerkeigenschaften hergeleitet werden.

Zur Berechnung von Π_{El} kann folgende Gleichung angewendet werden:

$$\Pi_{\text{El}} = \frac{Nk_{\text{B}}T}{V_0} \left(\left(\frac{\Phi}{2\Phi_0} \right) - \left(\frac{\Phi}{\Phi_0} \right)^{\frac{1}{3}} \right) \quad (2.3)$$

Hier ist N die Anzahl der Polymerketten im Gel, k_{B} die Boltzmann-Konstante, T die absolute Temperatur und V_0 das Volumen des Gelnetzwerks in einem Referenzzustand. In dem Referenzzustand liegen die Ketten in einer Gauß-Konformation vor, was für den Fall eines schlechten Lösungsmittels gegeben ist. Φ ist der Volumenanteil des Polymers im gegenwärtigen Zustand und Φ_0 der Volumenanteil des Polymers im Referenzzustand.

Wie zuvor erwähnt, muss für den osmotischen Druck im Gel auch der Mischungsanteil Π_{Mix} berücksichtigt werden. Hierfür gilt folgender Zusammenhang:

$$\Pi_{\text{Mix}} = \frac{-N_{\text{A}}k_{\text{B}}T}{\nu_1} (\Phi + \ln(1 - \Phi) + \chi\Phi^2) \quad (2.4)$$

N_{A} ist die Avogadro-Konstante und ν_1 ist das molare Volumen des Lösungsmittels. χ wird als Flory-Huggins Parameter bezeichnet und stellt ein Maß für die Wechselwirkungen zwischen Polymer und Lösungsmittel dar. Da χ bei Polymeren mit einer unteren kritischen Lösungstemperatur (LCST) sowohl von der Temperatur, als auch dem Volumenanteil des Polymers (Polymerkonzentration) abhängt, muss dies in der mathematischen Beschreibung berücksichtigt werden. Hierfür wird eine Taylorreihenentwicklung durchgeführt:

$$\chi(T, \Phi) = \chi_1(T) + \chi_2\Phi + \chi_3\Phi^2 + \dots \quad (2.5)$$

Der erste Term dieser Reihenentwicklung $\chi_1(T)$ ist folgendermaßen definiert:

$$\chi_1(T) = \frac{\Delta F}{k_{\text{B}}T} = \frac{\Delta H - T\Delta S}{k_{\text{B}}T} = \frac{1}{2} - A \left(1 - \frac{\Theta}{T} \right) \quad (2.6)$$

ΔH und ΔS sind hier die Änderung der Enthalpie und Entropie pro Monomeinheit des Netzwerks, die bei der Vermischung und Entmischung von Polymer und Lösungsmittel, also während des Phasenübergangs, auftreten. Außerdem gelten folgende Beziehungen:

$$A = \frac{2\Delta S + k_{\text{B}}}{2k_{\text{B}}} \quad (2.7)$$

$$\Theta = \frac{2\Delta H}{2\Delta S + k_{\text{B}}} \quad (2.8)$$

Die Θ -Temperatur (Θ) beschreibt die Temperatur, bei der sich das Polymer ideal verhält, der zweite Virialkoeffizient also null ist. Unter Berücksichtigung der Gleichungen 2.3 und 2.4 sowie der Gleichgewichtsbedingung mit einem osmotischen Druck von null (siehe Gl. 2.2) ergibt sich:

$$\frac{N_A k_B T}{\nu_1} \left(-(\Phi + \ln(1 - \Phi) + \chi \Phi^2) + \frac{\Phi_0 N}{N_A} \left(\left(\frac{\Phi}{2\Phi_0} \right) - \left(\frac{\Phi}{\Phi_0} \right)^{\frac{1}{3}} \right) \right) = 0 \quad (2.9)$$

Im Falle von sphärischen Mikrogelpartikeln kann unter Annahme eines isotropen Quellvorgangs folgender Zusammenhang für den Volumenanteil des Polymers Φ verwendet werden:

$$\Phi = \frac{V_0}{V} = \left(\frac{R_{h,0}}{R_h} \right)^3 = \alpha^{-1} \quad (2.10)$$

V ist das Partikelvolumen bei der jeweiligen Temperatur und R_h ist der hydrodynamische Radius bei dieser Temperatur. $R_{h,0}$ ist der hydrodynamische Radius der Partikel im Referenzzustand (siehe Gl. 2.3). Durch die Kombination von Gl. 2.9 und Gl. 2.10 ergibt sich folgender mathematischer Zusammenhang, der zur quantitativen Beschreibung eines isobaren thermoresponsiven Quellvorgangs von Mikrogelen anwendbar ist:

$$T_{\Pi=0} = \frac{A\alpha^{-2}\Theta}{\frac{\Phi_0}{N_{\text{Gel}}} - \alpha^{-1} - \ln(1 - \alpha^{-1}) + \left(A - \frac{1}{2} \right) \alpha^{-2} - \chi_2 \alpha^{-3} \left(\frac{1}{2} \left(\frac{\alpha^{-1}}{\Phi_0} \right) - \left(\frac{\alpha^{-1}}{\Phi_0} \right)^{\frac{1}{3}} \right)} \quad (2.11)$$

Die Herleitung dieser Gleichung erfolgte unter der Annahme, dass es sich um ein elektrisch neutrales Netzwerk handelt. Für geladene Mikrogele (z. B. durch den Einbau ionischer Funktionen durch Säuregruppen) muss für den osmotischen Druck ein elektrostatischer Beitrag Π_i hinzugefügt werden. Der Parameter f steht hierbei für die mittlere Anzahl an Gegenionen pro Polymerkette.

$$\Pi_i = \left(\frac{f N_c k_B T}{V_0} \right) \left(\frac{\Phi}{\Phi_0} \right) \quad (2.12)$$

In der FRT wird davon ausgegangen, dass ein homogenes Netzwerk vorliegt. Für Netzwerke, die Inhomogenitäten aufweisen (z. B. durch eine inhomogene Ladungs-, Vernetzer- oder Comonomerverteilung), müssen Modifikationen der FRT durchgeführt werden.[89, 90] Bei nicht all zu stark ausgeprägten Inhomogenitäten ist die FRT dennoch einsetzbar, wobei dann Abweichungen zwischen mathematischer Beschreibung und experimentellen Daten auftreten können.

2.3.2. Einfluss intrinsischer sowie extrinsischer Faktoren auf den Phasenübergang

Nachdem in dem vorherigen Teil der Quellvorgang quantitativ mit Hilfe eines thermodynamischen Ansatzes beschrieben wurde, sollen in diesem Abschnitt die Einflüsse unterschiedlicher Faktoren (chemische Struktur, Morphologie, Lösungsmittel und Additive) auf den Phasenübergang vorgestellt und erläutert werden.

Chemische Struktur und Morphologie

Da für den Phasenübergang von Polymeren und Mikrogelen die Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Komponenten (Polymer und Lösungsmittel) eine entscheidende Rolle spielen, existiert eine Abhängigkeit des Phasenverhaltens inklusive der Übergangstemperatur von der chemischen Struktur der Monomere. In Abbildung 2.5 sind einige Beispiele für Monomere, die thermo-responsive Polymere bilden, mit den zugehörigen LCST-Werten dargestellt.

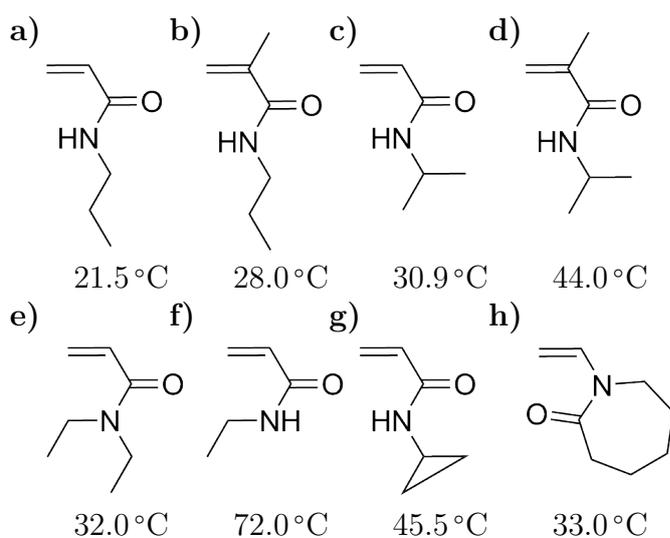


Abbildung 2.5.: Strukturformeln unterschiedlicher Monomere, die zur Bildung thermo-responsiver Polymere eingesetzt werden können. Die angegebenen Temperaturen entsprechen der mittels Trübungsmessungen bestimmten LCST von linearen Polymeren.[91] **a)** *N-n*-Propylacrylamid (NNPAM), **b)** *N-n*-Propylmethacrylamid (NNPMAM), **c)** *N*-Isopropylacrylamid (NIPAM), **d)** *N*-Isopropylmethacrylamid (NIPMAM), **e)** *N,N*-Diethylacrylamid (NDEAM), **f)** *N*-Ethylacrylamid (NEAM), **g)** *N*-Cyclopropylacrylamid (NCPAM), **h)** *N*-Vinylcaprolactam (NVCAP).

Obwohl sich die Strukturen der abgebildeten Monomere (mit Ausnahme von *N*-Vinylcaprolactam) nur geringfügig unterscheiden, sind starke Abweichungen der Übergangstemperaturen zu erkennen. Insbesondere die Monomere **a**), **c**) und **d**) sind für diese Arbeit von Bedeutung und wurden auch hinsichtlich ihrer LCST bzw. VPTT bereits in der Literatur eingehend behandelt. Die Monomere mit einer unverzweigten *n*-Propylgruppe an der Amidgruppe (**a**) und **b**)) besitzen eine geringere Übergangstemperatur als die Derivate mit einer verzweigten Isopropylgruppe (**c**) und **d**)). Zusätzlich führt eine Substitution eines α -Wasserstoffatoms der Vinylgruppe durch eine Methylgruppe (**b**) und **d**)) zu einer Erhöhung der VPTT.

Prinzipiell hängt die Übergangstemperatur von der Hydratisierung des Polymers in den verschiedenen Zuständen ab. Demnach sind die Wechselwirkungen der hydrophoben (unpolaren) und hydrophilen (polaren) Bestandteile des Polymers mit den umgebenden Wassermolekülen von Bedeutung. Bei Polyacrylamiden sind die unpolaren Komponenten durch das Polymerrückgrat und die Alkylseitenketten gegeben. Die Amidgruppe stellt die polare Komponente dar. Mit Hilfe der FTIR-Spektroskopie wurde der Einfluss der chemischen Struktur auf den Hydratisierungszustand untersucht.[92, 93] Hierbei wurden Absorptionsbanden der Amidgruppen und der CH-Gruppen analysiert. Dabei konnte festgestellt werden, dass es bei einer Erhöhung der Temperatur über die VPTT zu einem signifikanten Anstieg an intermolekularen Bindungen zwischen den C=O- und N-H-Gruppen zweier Monomereinheiten kommt. Simultan hierzu nimmt die Anzahl anderer Bindungen, beispielsweise zwischen Wasser und C=O-Gruppe oder Wasser und N-H-Gruppe, ab. Eine genaue Quantifizierung der molaren Anteile der an einer intermolekularen Bindung beteiligten Amidgruppen lag für NNPAM bei 30 % [93], für NIPAM bei 13 % [93], für NNPMAM bei 40 % [92] und für NIPMAM bei 42 % [92]. Das bedeutet, dass die Methylgruppe im Polymerrückgrat zu einer vermehrten Ausbildung von intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen und damit zu einer stärkeren Dehydratisierung führt. Der Grund hierfür ist die erhöhte Elektronendichte der Amidgruppe aufgrund des positiven induktiven Effekts (+I-Effekt) der Substituenten. Die höhere Elektronendichte steigert die Übergangstemperatur, da die Bindungen zwischen Wassermolekülen und Amidgruppen unterhalb der LCST verstärkt sind, wodurch für eine Dehydratisierung beim Phasenübergang mehr Energie aufgebracht werden muss. Dies wurde mit DSC-Experimenten bestätigt.[94, 95] Zusätzlich zu der Elektronendichte wird durch die Methylgruppe die Flexibilität des Polymers eingeschränkt, weshalb die Ausbildung

von intramolekularen Bindungen erschwert ist und die Phasenseparation bei höheren Temperaturen auftritt.[61]

Aufgrund der geringeren Übergangstemperatur von NNPMAM gegenüber NIPAM muss neben der Methylgruppe auch die Alkylseitenkette von Bedeutung sein. Diese beeinflusst, wie die Methylgruppe im Polymerrückgrat, die Elektronendichte der Amidgruppe. Eine verzweigte Kette besitzt einen stärkeren +I-Effekt als eine lineare Kette. Daher ist bei den Monomeren mit einer Isopropylgruppe eine höhere VPTT feststellbar.

Neben der Enthalpie spielt auch die Entropie ΔS eine große Rolle. Monomere mit einer linearen Seitenkette weisen im Vergleich zu Derivaten mit verzweigten Seitenketten beim Phasenübergang eine höhere Entropieveränderung auf. Daher wird die Entropie bei einem Übergang von NNPMAM und NNPMAM stärker erhöht als bei NIPAM und NIPMAM. Dies führt, zusätzlich zu der niedrigeren Elektronendichte bei unverzweigten Seitenketten, zu einer Verringerung der VPTT.[95]

Da die chemische Struktur nicht nur die VPTT, sondern auch andere Eigenschaften (z. B. die Löslichkeit in Wasser und die Polymerisationsrate) beeinflusst, stehen manche Monomere für eine Partikelsynthese nicht zur Verfügung. Zusätzlich existiert nicht für jede beliebige VPTT ein entsprechendes Monomer. Um diese Probleme zu umgehen und eine größere Bandbreite an thermoresponsiven Mikrogelen bezüglich der VPTT zur Verfügung zu haben, wurden statistische Copolymersysteme erzeugt. Für die Synthese solcher Systeme kann der unter Abschnitt 2.2 beschriebene Syntheseweg verwendet werden, wobei alle Monomere und der Vernetzer gleichzeitig in der Reaktionslösung vorgelegt werden. Eine Veränderung der VPTT kann dann über die Variation der Polymerzusammensetzung erreicht werden.[22, 61] Hierbei gilt, dass ein hydrophoberes Material zu einer Reduzierung der Übergangstemperatur führt.[18, 22]

Bei linearen Copolymeren aus den Monomeren NIPAM und NIPMAM (beides sind monosubstituierte Acrylamide) wurde mit Trübungsmessungen ein linearer Zusammenhang zwischen der VPTT und der Zusammensetzung nachgewiesen (siehe Abbildung 2.6,a).[96] Ebenfalls ein linearer Zusammenhang ergab sich für fluoreszenzmarkierte Copolymere aus NNPMAM und NIPAM, NIPAM und NIPMAM sowie NNPMAM und NIPMAM.[97] Auch für Copolymermakrogele konnten solche linearen Abhängigkeiten beobachtet werden.[57]

In der Arbeit von Keerl *et al.*[20] wurde gezeigt, dass eine solche lineare Abhängigkeit nicht bei allen Copolymersystemen auftritt (Abbildung 2.6,b).

Dies ergab sich aus der Untersuchung von Copolymermikrogelen aus einem monosubstituierten Acrylamid (NIPAM) und einem disubstituierten Acrylamid (NDEAM). Beide Monomere besitzen eine ähnliche VPTT (NIPAM: $\approx 33^\circ\text{C}$,

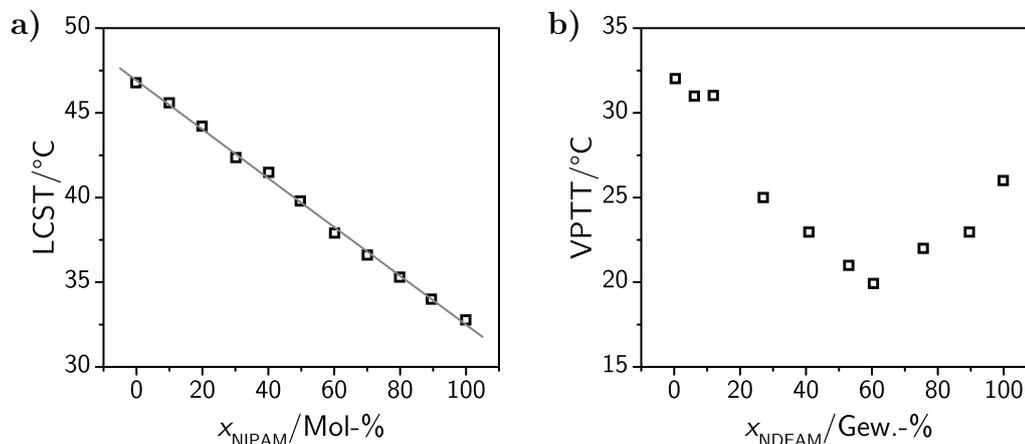


Abbildung 2.6.: a) Auftragung der LCST von linearen Copolymeren aus den Monomeren NIPAM und NIPMAM als Funktion des molaren NIPAM-Anteils (nach Djopké *et al.*[96]). Die eingezeichnete Linie entspricht einer linearen Näherung und zeigt eindeutig den linearen Zusammenhang zwischen LCST und Zusammensetzung. b) Darstellung der VPTT von Copolymermikrogelen aus den Monomeren NIPAM und NDEAM als Funktion des NDEAM-Anteils (nach Keerl *et al.*[20]). Für dieses Copolymersystem zeigt sich aufgrund der starken Wechselwirkung zwischen den unterschiedlich substituierten Amidfunktionen eine Reduzierung der VPTT unter die Übergangstemperaturen der Homopolymersysteme.

NDEAM: $\approx 26^\circ\text{C}$). Die VPTTs der Copolymere lagen ab einem NDEAM-Anteil von 25% unterhalb der Werte der Homopolymere, wobei die niedrigste Übergangstemperatur bei einem NDEAM-Anteil von 60% beobachtet wurde. Die Ursache für diesen Effekt liegt in der Ausbildung von sehr starken Bindungen zwischen einer monosubstituierten und einer disubstituierten Amidgruppe.[20] Daraus wird deutlich, dass Copolymere aus monosubstituierten Acrylamiden perfekte Kandidaten für die Erzeugung von Mikrogele mit einer anwendungsspezifischen VPTT darstellen.

Die Copolymerisation ermöglicht nicht nur die Kontrolle der VPTT, sondern stellt auch eine Möglichkeit zur Einführung von funktionellen Gruppen in das Polymer dar. Beispielsweise wurden negativ geladene Gruppen durch den Einbau von Säuren (Acrylsäure[9, 21, 30], 3-Butensäure[31, 64] und 4-Pentensäure[62, 63]) und Gruppen mit positiver Ladung durch die Verwendung von Aminen (*N-N*-Dimethylaminoethylmethacrylat[98, 99] und *N*-(3-

Aminopropyl)methacrylamidhydrochlorid[100]) erhalten. Der Einbau geladener Funktionen führt neben der Thermoresponsivität zu einer pH-Sensitivität, da der pH-Wert zur Steuerung der Ladungsdichte im Polymer eingesetzt werden kann. Je mehr Ladungen vorliegen, desto höher ist die VPTT des Systems. Diese Erhöhung ergibt sich aus einem durch die Ladungen auftretenden zusätzlichen Beitrag zum osmotischen Druck.[9, 30, 101] Außerdem wird die Hydrophilie durch die Ladungen erhöht und es treten repulsive Wechselwirkungen zwischen den Carboxylatgruppen auf, wodurch eine Stabilisierung des hydrophilen Zustands entsteht.

Bei den bisher beschriebenen Systemen lagen alle Monomere bei der Initiierung der Reaktion in der Lösung gleichzeitig vor, wodurch die Monomerverteilung im Mikrogel nicht gesteuert werden kann. Die Verteilung hängt neben der Löslichkeit der Monomere und deren Konzentration auch von den Copolymerisationsparametern ab.[102] Für eine Kontrolle der Monomerverteilung kann ein Monomer während der Synthese zu unterschiedlichen Zeitpunkten zugegeben werden.[103, 104] Der Grenzfall hierfür stellt eine Zwei-Stufensynthese dar. Hierbei wird zunächst der Kern, bestehend aus einem bestimmten Monomer, synthetisiert und anschließend in einer zweiten Synthese als Saatpartikel eingesetzt. Dadurch ist es möglich Kern-Schale Systeme herzustellen.

Jones *et al.*[12] haben mit Hilfe dieser Syntheseroute erstmals PNIPAM Partikel mit einer Schale aus einem Copolymer aus PNIPAM und Acrylsäure beschichtet. Bei einem pH-Wert von 6.5 zeigt dieses System drei verschiedene Phasenübergänge, die eindeutig auf die Morphologie und das thermische Verhalten der einzelnen Bereiche zurückzuführen sind.

In einer Arbeit von Berndt *et al.*[14] wurde das gleiche Verfahren eingesetzt, um einen NIPAM Kern mit einer NIPMAM Schale zu versehen. Hierbei wurde der Einfluss der Schalendicke und des Vernetzungsgrads der Schale auf das Phasenverhalten untersucht. Bei einer dünnen Schale und einer geringen Vernetzung sind aufgrund der unterschiedlichen VPTTs der Komponenten zwei Phasenübergänge beobachtbar (siehe Abbildung 2.7,a). Während bei 32 °C der NIPAM Kern kollabiert, ist die Schale noch gequollen. Erst ab einer Erhöhung auf eine Temperatur oberhalb von 44 °C kollabiert auch die Schale. Wird nun die Schalendicke signifikant erhöht, dominiert diese das Quellverhalten des Systems. Die Größenänderung des Kerns trägt dann nur noch geringfügig zur Größenänderung des gesamten Partikels bei. Dadurch ist nur noch ein Übergang sichtbar. Die Steifigkeit der Schale kann durch den Einbau einer größeren Vernetzermenge erhöht werden. Als Folge dessen nimmt die Quellfähigkeit des

gesamten Systems ab und die Größe der Partikel ist reduziert. Außerdem wird der Verlauf des Phasenübergangs verändert. Mit steigender Quervernetzung der Schale wird die Größenänderung insbesondere nach dem Kollaps des Kerns stark eingeschränkt. Dies macht deutlich, dass das Phasenverhalten von Kern-

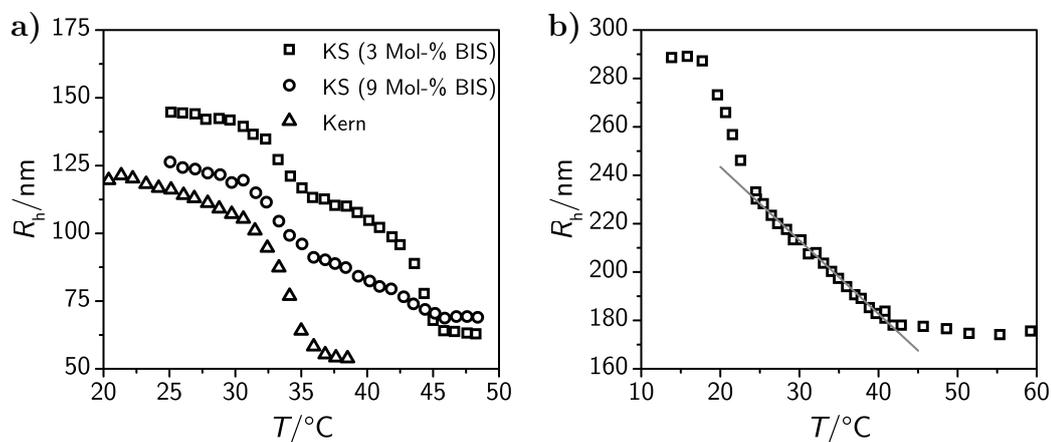


Abbildung 2.7.: a) Darstellung des temperaturabhängigen hydrodynamischen Radius von Kern-Schale Systemen (PNIPAM Kern, PNIPMAM Schale) mit einer unterschiedlich stark vernetzten Schale (nach Berndt *et al.*[14]). Zusätzlich ist die Quellkurve des PNIPAM Kerns gezeigt. Durch die unterschiedlichen Übergangstemperaturen von Kern und Schale wird das Quellverhalten des Systems signifikant verändert. Über eine Variation der Vernetzerkonzentration in der Schale ist eine weitere Modifikation des Phasenverhaltens möglich. b) Quellkurve eines Kern-Schale Systems mit einer PNNPAM Schale und einem PNIPMAM Kern (nach Zeiser *et al.*[24]). Aufgrund der niedrigen Übergangstemperatur der Schale (≈ 22 °C) und der hohen VPTT des Kerns (≈ 44 °C) ergibt sich ein sehr breiter Phasenübergang, der einen linearen Bereich enthält. Die eingezeichnete Linie entspricht einer linearen Näherung der Messwerte zwischen 24 °C und 41 °C.

Schale Systemen über viele Parameter (z. B. Vernetzungsdichte oder Schalendicke) modifiziert werden kann, wobei eine größere Bandbreite als bei weniger komplexen Systemen (z. B. Copolymermikrogele) besteht. Deshalb sind solche Partikel für zahlreiche Anwendungen interessant.

Diese Modifikationsmöglichkeit wurde von Zeiser *et al.*[24] ausgenutzt, um Partikel herzustellen, deren hydrodynamischer Radius linear von der Temperatur abhängt (siehe Abbildung 2.7,b). Hierfür wurde ein NIPMAM Kern mit einer NNPAM Schale versehen. Unterhalb der VPTT von NNPAM ist das komplette System gequollen. Nach Überschreitung dieser Temperatur kollabiert die Schale, wodurch eine Kraft auf den Kern ausgeübt wird. Der Kern wirkt dieser Kraft aufgrund der Netzwerkstabilität und des osmotischen Drucks entgegen.

Mit einer weiteren Temperaturerhöhung wird die von der Schale auf den Kern wirkende Kraft größer und die entgegengerichtete Kraft geringer. Dadurch folgt eine stetige Abnahme der Größe. Bei Erreichen der VPTT von NIPMAM liegt ein vollständig kollabiertes System vor, da dann Wasser für beide Polymere ein schlechtes Lösungsmittel ist. Das Phasenverhalten der Partikel kann durch die Variation der Vernetzungsdichte innerhalb des Kerns signifikant verändert werden. Je stärker die Flexibilität des Kerns durch eine Erhöhung des Vernetzeranteils eingeschränkt wird, desto geringer fällt die Steigung des linearen Bereichs aus. Aufgrund der linearen Abhängigkeit der Größe von der Temperatur und der über die Flexibilität möglichen Kontrolle der Größenänderung in diesem linearen Bereich sind diese Systeme für den Einsatz als Nanoaktuatoren sehr interessant.

Vernetzungsdichte und Vernetzungsverteilung

Nachdem bisher die Abhängigkeit des Phasenverhaltens von der chemischen Struktur der Monomere und der Morphologie der Mikrogele aufgezeigt wurde, soll nun der Einfluss des Vernetzers und dessen Bedeutung für das Phasenverhalten beschrieben werden.

Wie in der Flory-Rehner Theorie gezeigt, muss der elastische Beitrag des Netzwerks, der mit der Anzahl der Vernetzungspunkte sowie der Kettenlänge zwischen zwei Vernetzungspunkten zusammenhängt, bei der Betrachtung des Quellzustands und des Quellvermögens berücksichtigt werden. Demnach hängt der Phasenübergang von Gelen stark von der Vernetzungsdichte des Systems ab. Diese Abhängigkeit wurde sowohl für Makro- als auch für Mikrogele eingehend untersucht. Hierbei konnte gezeigt werden, dass eine stärkere Vernetzung des Systems zu einer Reduzierung der Quellfähigkeit des Systems führt, was auf die geringere Flexibilität zurückzuführen ist.[10, 24, 53, 56, 57, 58, 59, 60]

Neben der Verringerung der Quellfähigkeit tritt bei der Erhöhung des Quervernetzeranteils eine Verbreiterung des Phasenübergangs auf.[10, 24, 58, 105] Zur Erklärung dieses Effekts sollen zunächst lineare Polymere betrachtet werden. Bei linearen Polymerketten existiert eine Abhängigkeit zwischen LCST und Molekulargewicht.[79] Die Übergangstemperatur sinkt mit steigendem Molekulargewicht. In vernetzten Systemen muss an Stelle des Molekulargewichts die Kettenlänge zwischen zwei Vernetzungspunkten betrachtet werden. Längere Ketten entsprechen einem höheren und kürzere Ketten einem geringeren Molekulargewicht. Bei Mikrogelelen ist typischerweise ein Vernetzergradient mit einer höheren Vernetzerdichte im Inneren der Partikel und einer geringeren Dichte in den äußeren Bereichen beobachtbar. Nach Wu *et*

al.[106] ist der Gradient auf eine höhere Reaktivität der Vernetzermoleküle im Vergleich zu den restlichen Monomeren zurückzuführen. Diese inhomogene Vernetzerverteilung wurde sowohl durch Umsatzbestimmungen des Vernetzers (BIS) und des Monomers (NIPAM) während der Partikelsynthese[106], als auch über Analysen der Mikrogelestruktur durch Anwendung verschiedener Methoden (NMR[107], Neutronenkleinwinkelstreuung[108], statische Lichtstreuung[104, 105] und AFM[90]) nachgewiesen. Ein solcher Gradient führt zu einem breiten Phasenübergang, da die Polymerketten zwischen zwei Vernetzungspunkten unterschiedlich lang sind und damit die Phasenübergangstemperatur der einzelnen Ketten nicht identisch ist.[27] Daher ist bei einem Phasenübergang von Mikrogele eine Überlagerung der verschiedenen Phasenübergänge der einzelnen Ketten zu beobachten. Werden nun höhere Mengen an Vernetzermolekülen bei der Synthese zugegeben, liegt eine größere Variation der Kettenlängen vor. Damit wird eine Verbreiterung des Übergangs erzeugt. Diese Verbreiterung wird durch die höhere Steifigkeit des Systems und den größeren Anteil eines nicht thermoresponsiven und hydrophoberen Monomers weiter verstärkt.[24, 58]

Zusätzlich zu der eingebauten Menge des Vernetzers spielt, wie bereits zuvor angesprochen, die Vernetzerverteilung eine Rolle. In Abbildung 2.8 sind schematisch unterschiedliche Vernetzerverteilungen bzw. Vernetzergradienten mit den zugehörigen Phasenübergängen dargestellt.

Während ein breiter Phasenübergang mit einem zuvor beschriebenen flachen Gradienten des Vernetzers erklärt werden kann, sind für einen sehr scharfen Phasenübergang prinzipiell zwei Verteilungen möglich: eine homogene Verteilung (vergleichbar mit Makrogele) oder ein sehr steiler Gradient. Bei der homogenen Verteilung verhalten sich alle Ketten identisch, wodurch ein Übergang in einem sehr geringen Temperaturintervall auftritt. Im Falle eines steilen Gradienten sind die äußeren Bereiche sehr schwach vernetzt, wodurch das Quellverhalten dem linearer Ketten gleicht. Im Gegensatz dazu ist der innere Bereich sehr stark vernetzt und spielt für die Größenänderung der Partikel nur noch eine untergeordnete Rolle. Daher ist dann für das gesamte Mikrogele nur der Übergang der sehr schwach vernetzten Ketten beobachtbar.

Lösungsmittel

Da die Interaktion zwischen Lösungsmittel und Polymer einen entscheidenden Einfluss auf das Quellverhalten von Mikrogele besitzt, stellt sich die Frage, wie sich der Einsatz von unterschiedlichen Lösungsmitteln bzw. Lösungsmittelgemischen auswirkt. Organische Lösungsmittel, die für Mikrogele auf Po-

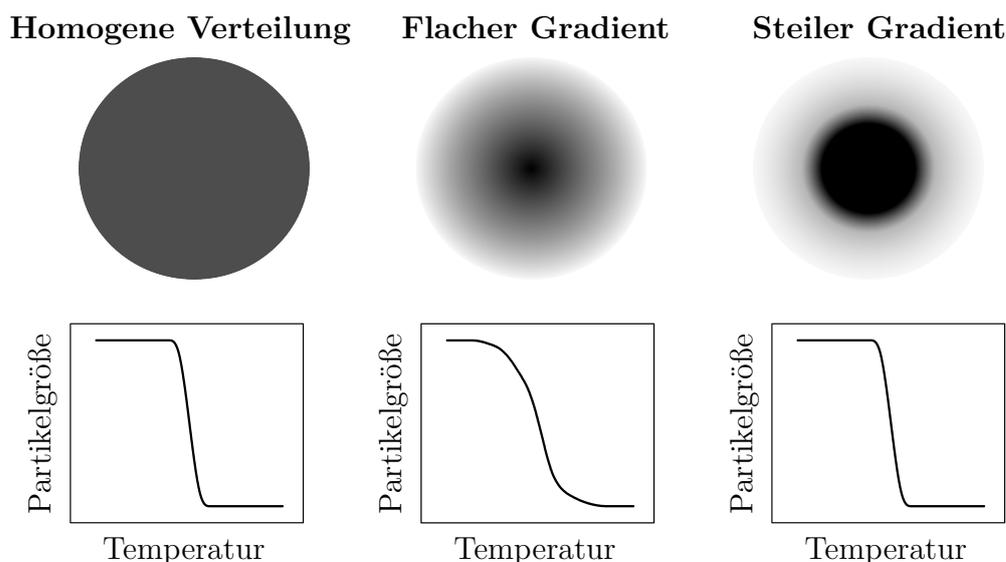


Abbildung 2.8.: Verteilungsmöglichkeiten des Vernetzers in einem Mikrogel mit den zugehörigen theoretischen Verläufen der Volumenphasenübergänge. **links)** Homogene Vernetzungsdichte, **mitte)** Flacher Gradient der Vernetzungsdichte, **rechts)** Steiler Gradient der Vernetzungsdichte.

lyacrylamidbasis verwendet werden können, sind unter anderem die Alkohole Methanol (MeOH)[33, 42, 53, 109, 110], Ethanol (EtOH)[33, 34, 35, 42, 109], Isopropanol (IPrOH)[33, 109] sowie Dimethylformamid (DMF)[109], Dimethylsulfoxid (DMSO)[109] und Aceton[32, 34, 109]. Obwohl alle genannten Substanzen gute Lösungsmittel darstellen, kommt es bei Gemischen aus Wasser und einem dieser organischen Lösungsmittel zu einem interessanten Verhalten, dem sogenannten Cononsolvency-Effekt. Hierbei lässt sich beobachten, dass die Löslichkeit in einem solchen Lösungsmittelgemisch geringer ausfällt als in den reinen Komponenten.[35, 42, 109, 111] Bezüglich linearer PNIPAM Ketten wurde dies zuerst von Winnik *et al.*[112] und für PNIPAM Mikrogele von McPhee *et al.*[53] beschrieben. Die reduzierte Löslichkeit hat zur Folge, dass sowohl die Partikelgröße als auch das Quellvermögen in einem Lösungsmittelgemisch geringer als in reinen Lösungsmitteln ausfällt (siehe Abbildung 2.9,a).[33, 53, 113] Bei Untersuchungen der Größe von NIPAM Partikeln in Gemischen aus Wasser und verschiedenen Alkoholen (Ethanol, Methanol, Isopropanol) als Funktion des Alkoholanteils wurde eine Zusammensetzung ermittelt, bei der die Partikelgröße minimal ist.[33] Für Methanol liegt der Anteil bei 40 Vol.-%, für Ethanol bei 37 Vol.-% und für Isopropanol bei 28 Vol.-%. Demnach ist die Länge der

Kohlenwasserstoffkette und damit die Hydrophobie für die Stärke des Effekts mit entscheidend.

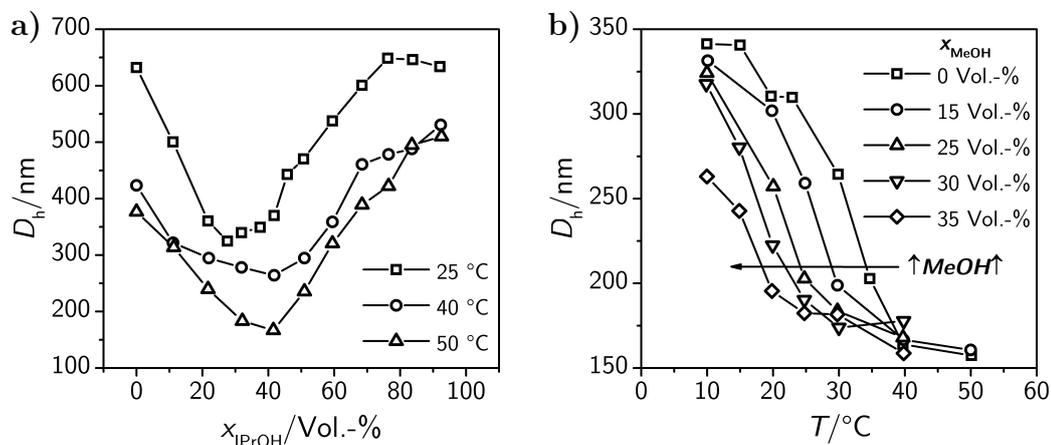


Abbildung 2.9.: a) Einfluss der Zusammensetzung eines IPrOH/Wasser-Gemisches auf den hydrodynamischen Durchmesser von PNIPAM Mikrogele bei verschiedenen Temperaturen (nach Crowther *et al.*[33]). Zunächst tritt mit der Erhöhung des Alkoholanteils eine Verringerung der Partikelgröße auf. Nach dem Erreichen eines Minimums kommt es bei einer weiteren Erhöhung der Alkoholkonzentration zu einer erneuten Vergrößerung der Partikelausdehnung. b) Darstellung des hydrodynamischen Durchmessers von PNIPAM Partikeln als Funktion der Temperatur in MeOH/Wasser-Gemischen mit unterschiedlichen Zusammensetzungen (nach McPhee *et al.*[53]). Mit steigendem Alkoholanteil nimmt die VPTT des Mikrogele ab.

Für eine Erklärung des Cononsolvency-Effekts existieren verschiedene Ansätze. In einem Modell bilden Wassermoleküle aufgrund des hydrophoben Effekts an den Molekülen des organischen Lösungsmittels geordnete Strukturen.[114] Dies führt zu einer reduzierten Hydratisierung des Polymers, da hierfür weniger Wassermoleküle zur Verfügung stehen. Aufgrund der geringeren Hydratisierung werden Polymer-Polymer-Wechselwirkungen verstärkt und die Mikrogele kollabieren.[115, 116] Bei einer Erhöhung des organischen Lösungsmittelanteils ist es aufgrund der geringen Anzahl an Wassermolekülen nicht mehr möglich, Strukturen an Molekülen des Lösungsmittels auszubilden. Deshalb liegen mehr frei bewegliche Lösungsmittelmoleküle vor, die mit dem Polymer wechselwirken können. Dies führt zu einem erneuten Aufquellen der Struktur.[33, 117] Je größer die Hydrophobie des organischen Lösungsmittels ist, desto geringer ist dessen Anteil im Gemisch, ab dem ein Kollaps auftritt. Mit Hilfe dieses Modells lässt sich sowohl die geringe Löslichkeit des Mikrogele

in einem Lösungsmittelgemisch, als auch der Einfluss der Länge der Kohlenwasserstoffkette bei Alkoholen erklären.

In einem anderen Modell spielt das konkurrierende Bestreben beider Lösungsmittel, mit den Amidgruppen Wasserstoffbrückenbindungen einzugehen, die entscheidende Rolle.[118] Allerdings wird in diesem Modell die Wechselwirkung zwischen den Lösungsmittelmolekülen vernachlässigt.

Neben der Partikelgröße wird auch die Phasenübergangstemperatur in Lösungsmittelgemischen verändert. Durch die Zugabe eines zweiten Lösungsmittels zu Wasser wird die Übergangstemperatur verringert (Abbildung 2.9,b). Auch hier ist, wie bereits für die Partikelgröße gezeigt, bei längeren Kohlenwasserstoffketten ein stärkerer Einfluss beobachtbar.[109]

In einer Arbeit von Scherzinger *et al.*[35] wurden Copolymermikrogele und Kern-Schale Mikrogele aus PNIPAM und Poly(*N,N*-diethylacrylamid) (PNDEAM) in Wasser/Methanol-Gemischen untersucht. Bei PNDEAM ist aufgrund der disubstituierten Amidfunktion kein Cononsolvency-Effekt beobachtbar. In den aus beiden Monomeren bestehenden Systemen wurde jeweils ein Einfluss der Lösungsmittelzusammensetzung auf die Partikeleigenschaften festgestellt, wobei nur die PNIPAM Ketten beeinflusst wurden. Dies zeigt, dass die chemische Struktur der Monomere für den Cononsolvency-Effekt von Bedeutung ist. Dies ist besonders für komplexere Systeme (Copolymermikrogele und Kern-Schale Mikrogele) interessant, da hier über die Zugabe von organischen Lösungsmitteln signifikante Veränderungen des Quellverhaltens erreicht werden können.

Additive

Das Quellverhalten von Mikrogelen kann auch durch die Zugabe anderer Substanzen, die eine Wechselwirkung mit dem Netzwerk eingehen, modifiziert werden. Dies wurde unter anderem durch den Zusatz von Polymeren[115, 116, 119, 120, 121] und Tensiden[42, 55, 122, 123] nachgewiesen.

Durch die Zugabe von Polymeren zu einer Mikrogellösung kann es sowohl zu einem zusätzlichen Aufquellen der Partikel, als auch zu einem Kollaps des Systems kommen. Die zugegebenen Polymerketten lagern sich in den Mikrogelen an, wodurch der osmotische Druck im Partikel erhöht wird. Dies hat eine Ausdehnung der Mikrogele zur Folge. Dieser Effekt ist konzentrationsabhängig. Zunächst wird durch eine Erhöhung der Konzentration eine Zunahme der Größe erreicht, weil immer mehr Polymerketten im Mikrogel vorliegen. Sobald das Gel gesättigt ist, verbleiben die bei einer weiteren Konzentrationserhöhung zugegebenen Ketten im Lösungsmittel. Hierdurch tritt eine Erhöhung des os-

motischen Drucks außerhalb des Gels auf. In diesem Fall ist das chemische Potential des Wassers außerhalb des Gels gegenüber der polymerfreien Lösung reduziert. Dies führt zu einer Dehydratisierung des Gels und damit zu einem Kollaps.[115, 116, 120] Es wurde gezeigt, dass bei steigendem Molekulargewicht die Konzentration, ab der keine Vergrößerung mehr auftritt, abnimmt, da hier das Gel bereits bei geringeren Konzentrationen gesättigt ist. Erreicht das Molekulargewicht einen kritischen Wert, ist es den Makromolekülen nicht mehr möglich, in das Netzwerk einzudringen. Ab diesem Molekulargewicht ist bei allen Konzentrationen eine Verringerung der Partikelgröße beobachtbar. Neben der Konzentration und dem Molekulargewicht spielt auch die Wechselwirkung des Polymers mit dem Mikrogele Netzwerk eine große Rolle, da eine attraktive Wechselwirkung eine größere Triebkraft für die zugegebenen Polymere darstellt, sich in dem Gel einzulagern.[121]

Liegen in einer Mikrogelelösung neben den Gelepartikeln an Stelle von Polymeren Tensidmoleküle vor, zeigen die Partikel ebenfalls ein von der tensidfreien Lösung abweichendes Quellverhalten. Bei anionischen Tensiden (z. B. SDS) tritt mit steigender Tensidkonzentration eine Vergrößerung der Partikel auf.[124] SDS besteht aus einer hydrophoben Kohlenwasserstoffkette und einer hydrophilen Sulfatgruppe, die negativ geladen ist. Aufgrund der hydrophoben Wechselwirkung zwischen dem Tensidmolekül und dem Polymer Netzwerk wird das Tensid in dem Partikel eingelagert. Nun ist die SDS-Konzentration innerhalb und außerhalb des Gels nicht mehr identisch. Da SDS eine negative Ladung trägt, folgt eine ungleiche Verteilung von Ionen innerhalb und außerhalb des Gels. Dies führt zu einem zusätzlichen, elektrostatischen Beitrag zum osmotischen Druck, der eine Vergrößerung des Mikrogeles bewirkt. Diese Größenzunahme wird außerdem durch die Ausbildung von Mizellen innerhalb des Netzwerks verstärkt bzw. begünstigt.[122] Solche Mizellen werden auch dann gebildet, wenn die Gesamtkonzentration von SDS geringer als die kritische Mizellbildungskonzentration (*critical micelle concentration*, cmc) ist.

Zusätzlich zu einer Größenzunahme ist auch eine Erhöhung der VPTT von Mikrogele in Gegenwart von SDS zu beobachten. Dies kann durch eine erhöhte Löslichkeit des Netzwerks begründet werden, die sich aus der amphiphilen Eigenschaft des adsorbierten Tensids ergibt. In einer Arbeit von Schild *et al.*[42] wurde gezeigt, dass der Einfluss des Tensids auf die VPTT um so stärker ausgeprägt ist, je größer die Oberflächenaktivität des Tensids ist. Bei Natriumalkylsulfaten hängt der Einfluss demnach von der Länge der Kohlenwasserstoffkette ab.

2.4. Analytische Verfahren zur Charakterisierung von Mikrogelen

Für die Untersuchung der physikalischen und strukturellen Eigenschaften von Mikrogelen steht eine Vielzahl an Analysemethoden zur Verfügung. Ein großer Unterschied besteht hierbei zwischen den Experimenten an dispergierten oder gelösten Systemen und an auf Oberflächen adsorbierten Partikeln. In dieser Arbeit wurden Mikrogele in beiden Zuständen analysiert, um eine umfassende Charakterisierung der Mikrogele sowie eine Korrelation der Ergebnisse zu ermöglichen. Im nachfolgenden Abschnitt werden die Prinzipien und relevanten Grundlagen der einzelnen Methoden beschrieben.

2.4.1. Streuexperimente - Allgemeine Grundlagen

Bei der Analyse von Lösungen und Dispersionen spielen Streumethoden eine wichtige Rolle, da bei diesen Methoden das Messsignal durch eine große Anzahl an gelösten Molekülen bzw. Partikeln erzeugt wird, wodurch ein statistisch aussagekräftiges Ergebnis erhalten wird. Hierbei wird also ein Ensemble von Objekten untersucht, was sich deutlich von anderen Methoden (z. B. Rasterkraft- oder Rasterelektronenmikroskopie) unterscheidet. Für ein Streuexperiment stehen je nach Fragestellung verschiedene Strahlungsarten (elektromagnetische Welle und Materiewelle) zur Verfügung. Forschungsrelevante und oft angewandte Methoden stellen die Licht- und Röntgenstreuung (elektromagnetische Wellen) sowie die Neutronenstreuung (Materiewelle) dar.

Grundsätzlich ist die zur physikalischen Beschreibung von Streuphänomenen zu Grunde liegende Theorie bei allen Streumethoden identisch.[125] Nach Erzeugung der Strahlung wird sie fokussiert bzw. parallelisiert und in die Probe eingestrahlt. Hierbei kommt es zu einer Wechselwirkung mit der Materie und es tritt eine Richtungsablenkung der ursprünglichen Welle auf. Diese abgelenkte Welle kann dann als Streustrahlung detektiert werden.

Ein sehr wichtiger Parameter bei allen Streumethoden ist durch den Streuvektor \vec{q} gegeben. Dieser ergibt sich aus der Differenz des Wellenvektors der gestreuten Welle \vec{k}_s und der eingestrahelten Welle \vec{k}_e . Abbildung 2.10 zeigt das zu diesem Prozess zugehörige Vektordiagramm.

Bei einem Streuprozess ist zwischen der elastischen Streuung (kein Energieübertrag) und der inelastischen Streuung (Energieübertrag) zu unterscheiden. Für elastische Streuphänomene kann der Betrag des Streuvektors mit

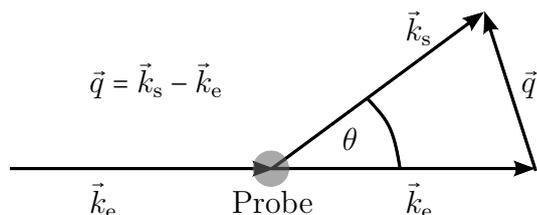


Abbildung 2.10.: Darstellung eines Streuprozesses in Form eines Vektordiagramms. \vec{k}_e steht hier für den Wellenvektor der eingestrahnten Welle, \vec{k}_s für den Wellenvektor der gestreuten Welle, θ für den Streuwinkel und \vec{q} für den Streuvektor. Dieser ergibt sich aus der Differenz von \vec{k}_s und \vec{k}_e .

Gleichung 2.13 beschrieben werden.

$$|\vec{q}| = q = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (2.13)$$

Der Streuvektor hängt demnach von dem Brechungsindex des Lösungsmittels n , dem Streuwinkel θ und der Wellenlänge λ der eingestrahnten Welle ab. Die Einheit des Streuvektors ist eine reziproke Länge. Daher stellt q ein Maß für die beim Experiment erreichbare strukturelle Auflösung dar. Unter Berücksichtigung des Bragg'schen Gesetzes gilt folgende Proportionalität für den Zusammenhang zwischen der Längenskala d und dem Streuvektor q :

$$d = \frac{2\pi}{q} \quad (2.14)$$

Daher kann mit Veränderung des Streuwinkels und der Wellenlänge die untersuchte Längenskala festgelegt werden. Je kleiner die Wellenlänge und je größer der Streuwinkel sind, desto geringer ist d . Da bei allen Streumethoden prinzipiell jeder Streuwinkel zur Verfügung steht, spielt die Wellenlänge bei der Wahl der geeigneten Methode für die jeweilige Fragestellung eine entscheidende Rolle. Während bei der Lichtstreuung durch Wellenlängen im Bereich von ca. 400 bis 750 nm Objekte mit einer Ausdehnung zwischen wenigen Nanometern und einigen Mikrometern beobachtet werden können, sind die Röntgen- und Neutronenstreuung mit Wellenlängen von mehreren Ångström für kleinere Längenskalen bis hin zu atomaren Abständen einsetzbar.

Typischerweise wird bei Streuexperimenten die Intensität als Funktion des Streuvektors gemessen, was durch eine Detektion bei unterschiedlichen Winkeln bewerkstelligt wird. Bei allen Methoden kann folgende allgemeingültige

Gleichung für die streuvektorabhängige Intensität $I(q)$ herangezogen werden:

$$I(q) = \frac{N}{V} \cdot K \cdot P(q) \cdot S(q) \quad (2.15)$$

Demnach hängt die Intensität von vier Parametern ab. Der erste ist N/V und steht für die Konzentration der streuenden Objekte. V ist hierbei das Streuvolumen und N die Anzahl der im Streuvolumen vorhandenen Streuobjekte. Aus einer höheren Konzentration resultiert eine größere Streuintensität. Zusätzlich spielen der Kontrast K und der Formfaktor $P(q)$ sowie der Strukturfaktor $S(q)$ eine große Rolle. Nachfolgend werden diese Parameter näher beleuchtet.

Kontrast K

Bei jedem Streuexperiment liegt eine Wechselwirkung zwischen der eingestrahelten Welle und der Probe sowie dem umgebenden Medium (z. B. Lösungsmittel) vor. Um Informationen über ein streuendes Objekt erhalten zu können, müssen sich die Wechselwirkungen mit der streuenden Probe und dem Medium unterscheiden. Dies kann über den Kontrast K ausgedrückt werden:

$$K \propto (a_p - a_m)^2 \propto (\Delta a)^2 \quad (2.16)$$

a steht hierbei für die physikalische Größe, die zur Beschreibung der Wechselwirkung zwischen Strahlung und Materie verwendet werden kann und die Indizes p und m stehen für Probe und Medium. Für die zuvor erwähnten Streumethoden sind verschiedene Wechselwirkungen für die Streuung verantwortlich. Maßgeblich hängen diese von den physikalischen Eigenschaften der eingestrahelten Welle ab.

Bei der Lichtstreuung tritt eine Wechselwirkung zwischen der elektromagnetischen Welle und den Elektronen des Streuobjekts auf. Hierbei ist die Polarisierbarkeit α entscheidend, die mit dem Brechungsindex n über die Clausius-Mossotti-Gleichung verknüpft ist.[126] Daher entspricht a bei Lichtstreuexperimenten der Polarisierbarkeit α bzw. dem Brechungsindex n .

Für Röntgenstreuung ist es ebenfalls die Wechselwirkung zwischen der elektromagnetischen Welle und den Elektronen der Probe. Allerdings ist hier nicht die Polarisierbarkeit bzw. der Brechungsindex, sondern die Elektronendichte ρ_e entscheidend. a steht hierbei also für die Elektronendichte ρ_e . Daraus folgt, dass eine höhere Anzahl an Valenzelektronen zu einer stärkeren Streuung und damit zu der Detektion höherer Streuintensitäten führt.[126]

Als drittes soll noch die Neutronenstreuung betrachtet werden. Da es sich bei Neutronen um neutrale Teilchen handelt, kommt es zu keiner Wechselwirkung mit den Elektronen der Probe. Allerdings tritt aufgrund der starken Wechselwirkung (Gluonenkraft, Kernkraft) und des magnetischen Moments der Neutronen eine Interaktion mit dem Atomkern auf. Wie groß diese ausfällt wird mit der sogenannten Streulängendichte b beschrieben. In Gleichung 2.16 wird b also durch den Parameter a ausgedrückt. b folgt keiner Gesetzmäßigkeit bezüglich der Nukleonenzahl, der Anzahl der Elektronen oder ähnlichem. Interessanterweise kann die Streulängendichte auch bei Isotopen eines Elements verschiedene Werte und auch Vorzeichen annehmen, wodurch eine Unterscheidung der Isotope möglich ist.[127]

Der Kontrast hat einen signifikanten Einfluss auf das Ergebnis des Streuexperiments, denn auf eine Kontrasterhöhung folgt eine Steigerung der Streuintensität. Demnach kann durch die Wahl eines geeigneten Lösungsmittels das Ergebnis eines Streuexperiments durch Veränderung des Kontrasts verbessert werden (siehe Abbildung 2.11).

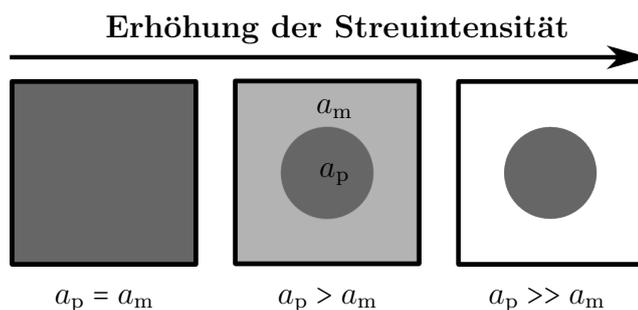


Abbildung 2.11.: Schematische Darstellung des Kontrasteinflusses auf die erhaltene Intensität in einem Streuexperiment. In diesem Beispiel wird der unterschiedliche Kontrast durch Veränderung des Lösungsmittels erzeugt. **links**) kein Kontrast, **mitte**) geringer Kontrast, **rechts**) hoher Kontrast.

Zusätzlich zu der Intensitätserhöhung können über den Kontrast einzelne Domänen in Streuobjekten sichtbar gemacht werden.[72] Hierfür werden sogenannte Kontrastvariationsexperimente durchgeführt. Sollen beispielsweise in einem Kern-Schale Partikel der Kern und die Schale separat voneinander untersucht werden, muss das Experiment einmal ohne Kontrast zwischen Lösungsmittel und Schale und ein zweites mal mit einem identischen Kontrast von Lösungsmittel und Kern durchgeführt werden. In dem ersten Experiment werden dann Informationen über den Kern und im zweiten Experiment über die Schale erhalten. Bei der Neutronenstreuung kann eine solche Kontrastvariati-

on durch die gezielte Deuterierung des Kerns bzw. der Schale erreicht werden.

Formfaktor $P(q)$

Neben dem Kontrast spielt die geometrische Struktur eine große Rolle, denn diese beeinflusst die winkelabhängige Streuintensität.[127, 128] Dies gilt, sobald in einem streuenden Objekt mehrere Streuzentren vorliegen. Von diesen Zentren ausgehende Streuwellen legen bis zum Detektor unterschiedliche Strecken zurück, wodurch Phasenverschiebungen und damit Interferenzeffekte auftreten. Da die Differenz der zurückgelegten Strecke vom Streuwinkel abhängt, wird eine winkelabhängige Streuintensität beobachtet. Das sich aus den Interferenzen ergebende Streubild zeigt, je nach Struktur der Probe, einen charakteristischen Verlauf. Der Formfaktor $P(q)$ stellt eine mathematische Beziehung auf, mit der dieser Verlauf beschrieben werden kann. $P(q)$ bezieht sich immer auf ein einzelnes Teilchen, das weit von anderen entfernt ist und keine Korrelation mit diesen aufweist. Im Falle einer homogenen Kugel mit dem Radius R gilt beispielsweise folgender Zusammenhang:

$$P(q)_{\text{Kugel,homo}} = \left[\frac{3(\sin(qR) - qR \cos(qR))}{(qR)^3} \right]^2 \quad (2.17)$$

Die durch diese Gleichung beschriebene Kurve weist mehrere Minima auf (siehe Abbildung 2.12). Das erste Minimum korreliert nach Gleichung 2.14 mit dem Kugelradius.

In realen Systemen liegen mehrere Partikel, deren Größe nicht identisch ist, nebeneinander vor. Dies wird als Polydispersität (PD) bezeichnet. Während eines Streuexperimentes werden die Formfaktoren der unterschiedlich großen Partikel erfasst. Daher kommt es zu einer Überlagerung mehrerer Formfaktoren. Zur Berücksichtigung der PD wird der gemessene Formfaktor durch eine Mittelung verschiedener Formfaktoren mit Hilfe einer Verteilungsfunktion (z. B. Gaußverteilung oder Lorentzverteilung) beschrieben, was letztendlich die Größenverteilung der Partikel widerspiegelt. Hierdurch kann neben strukturellen Informationen auch die PD der Probe bestimmt werden.

Zur Veranschaulichung der Abhängigkeit des Formfaktors von der Partikelgröße und der Polydispersität sind in Abbildung 2.12,a Formfaktoren für zwei homogene Kugeln mit einem Radius von 150 und 300 nm und in Abbildung 2.12,b die Formfaktoren zweier Proben mit identischem Radius (300 nm) aber unterschiedlichen Polydispersitäten (5 und 10 %) dargestellt.

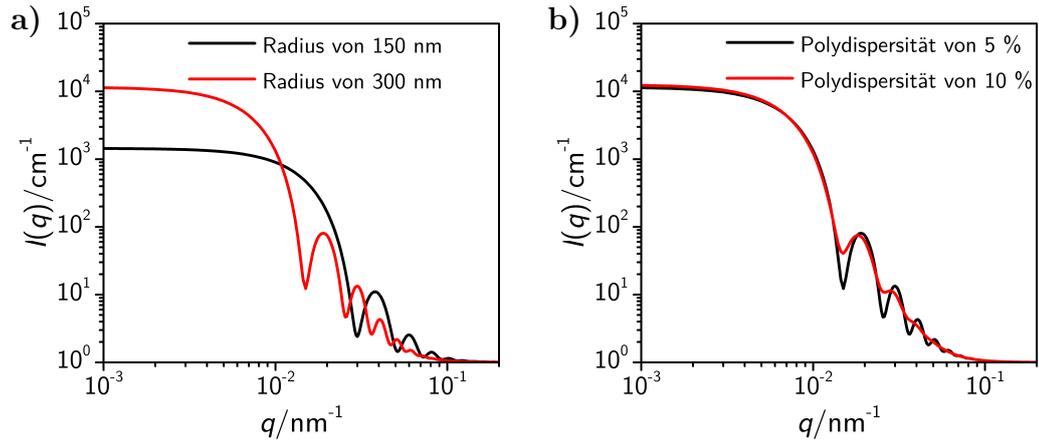


Abbildung 2.12.: a) Formfaktoren von kugelförmigen Partikeln mit einem Radius von 150 und 300 nm. Das erste Minimum korreliert mit der Größe der Partikel und liegt bei größeren Partikeln bei einem kleineren q -Wert. b) Formfaktoren von kugelförmigen Partikeln mit einem Radius von 300 nm und einer Polydispersität von 5 und 10 %. Durch die höhere PD tritt eine stärkere Verschmierung der Minima auf. Dies ist auf die Überlagerung der Formfaktoren der Partikel mit unterschiedlichen Radien zurückzuführen.

Bei den Partikeln mit verschiedenen Größen ist deutlich eine Korrelation des ersten Minimums mit dem Radius zu erkennen. Das Minimum für eine größere Kugel tritt bei einem kleineren q -Wert auf, da ein geringeres q einer größeren beobachteten Längenskala d entspricht. Durch die Erhöhung der Polydispersität kommt es zu einer stärkeren Verschmierung der Minima, da hier eine größere Anzahl an voneinander abweichenden Formfaktoren überlagert ist.

Der zuvor beschriebene Formfaktor für homogene Kugeln ist bei Mikrogelen nicht immer zur Beschreibung der Streukurven geeignet, da diese eine inhomogene Verteilung des Vernetzers und damit eine inhomogene Dichteverteilung aufweisen. Nach Meyers *et al.*[104] ist es möglich, den Gradienten des Vernetzers durch einen sogenannten *Fuzzy Sphere* Formfaktor zu berücksichtigen. Hierfür wird der Formfaktor einer homogenen Kugel mit einer Gauß'schen Fehlerfunktion multipliziert (siehe Gl. 2.18).

$$P(q)_{\text{Kugel,inhomogen}} = \left[\frac{3(\sin(qR) - qR \cos(qR))}{(qR)^3} \exp\left(-\frac{(\sigma q)^2}{2}\right) \right]^2 \quad (2.18)$$

Bei diesem Model wird das Mikrogel in zwei Bereiche unterteilt. Zum einen besteht es aus einem Kern, dessen Dichteverteilung mit Hilfe eines radialen Boxprofils mit dem Radius R_{Box} beschrieben werden kann (Gl. 2.19) und zum

anderen aus dem Partikeläußeren, in dem die Polymerdichte abnimmt.

$$R_{\text{Box}} = R - 2\sigma \quad (2.19)$$

R ist der Radius, bei dem die Polymerdichte auf die Hälfte der Dichte des Kerns abgefallen ist und σ berücksichtigt die Abnahme der Polymerdichte und damit den Vernetzergradienten. In einem Streuexperiment wird der Radius des vollständigen Partikels R_{Partikel} erhalten. Dieser Radius entspricht einem Abfall der Dichte auf den Wert null und hängt folgendermaßen mit R_{Box} und R zusammen:

$$R_{\text{Partikel}} = R + 2\sigma = R_{\text{Box}} + 4\sigma \quad (2.20)$$

Je größer σ ist, desto stärker ist die Inhomogenität der Verteilung ausgeprägt. Für einen sehr kleinen Wert von σ liegt demnach eine Kugel mit einer sehr homogenen Dichteverteilung vor. Bei einer homogenen Kugel entspricht der Radius des Partikels der Ausdehnung des Boxprofils und das Formfaktormodell reduziert sich auf das einer homogenen Kugel.

Strukturfaktor $S(q)$

Der zuvor eingeführte Formfaktor beschreibt die winkelabhängige Streuintensität eines einzelnen Teilchens. Durch die Erhöhung der Konzentration kann eine Modifikation der Streuintensität durch eine räumliche Korrelation der Teilchen auftreten. Dieser Einfluss wird mit dem Strukturfaktor $S(q)$ berücksichtigt. $S(q)$ ist mit der Paarverteilungsfunktion $g(r)$ über eine Fouriertransformation verknüpft. $g(r)$ beschreibt die Wahrscheinlichkeit, das von einem beliebigen Ausgangsteilchen im Abstand r ein weiteres Teilchen gefunden werden kann. Als Beispiel ist nachfolgend der Strukturfaktor für ein monodisperses, kugelsymmetrisches System mit N Teilchen im Volumen V gezeigt:

$$S(q) = 1 + 4\pi \frac{N}{V} \int_0^\infty [g(r) - 1] r^2 \frac{\sin qr}{qr} dr \quad (2.21)$$

Sowohl bei sehr großen q -Werten, als auch in einer verdünnten Lösung ist die Wahrscheinlichkeit, ein weiteres Teilchen zu finden, von dem Abstand r unabhängig. Deshalb nimmt $S(q)$ in diesen Fällen den Wert 1 an. Da $S(q)$ nach Gl. 2.15 multiplikativ in die Streuintensität eingeht, kann der Einfluss des Strukturfaktors durch den Einsatz von verdünnten Lösungen im Streuexperiment ausgeschlossen werden, wodurch letztendlich eine Streukurve erhalten wird, deren Verlauf nur durch den Formfaktor bestimmt ist. Mit Hilfe des

Strukturfaktors können Informationen über Partikel-Partikel-Wechselwirkungen erhalten werden. Für die Bestimmung von $S(q)$ müssen Experimente bei unterschiedlichen Konzentrationen durchgeführt und die Werte der erhaltenen Kurven anschließend durch den Intensitätsverlauf einer Messung von einer verdünnten Probe dividiert werden.

2.4.2. Lichtstreuung

Für die Analyse von Partikeleigenschaften mittels Lichtstreuung stehen die statische und die dynamische Lichtstreuung (bzw. Photonenkorrelationsspektroskopie, PCS) zur Verfügung. Mit Hilfe der statischen Lichtstreuung können Information über die Form und Größe sowie das Molekulargewicht und den Virialkoeffizienten des streuenden Objekts ermittelt werden. Hierfür werden zeitlich gemittelte Streuintensitäten verwendet. Bei der dynamischen Lichtstreuung hingegen werden die Intensitäten hinsichtlich ihrer zeitlichen Fluktuation analysiert, wodurch dynamische Prozesse in der Lösung (z. B. Diffusionen oder Membranbewegungen) erfasst werden.

Bei einem Lichtstreuexperiment wird monochromatisches und kohärentes Licht auf eine Lösung oder Dispersion eingestrahlt. Aufgrund der Wechselwirkung der Materie mit der zeitlich fluktuierenden elektromagnetischen Welle wird ein oszillierender Dipol mit dem zeitlich verändernden Dipolmoment $P(t)$ induziert, wobei die Frequenz des Dipols der Frequenz des eingestrahnten Lichts entspricht.

$$P(t) = \alpha \cdot E_0 \cdot \cos 2\pi\nu t \quad (2.22)$$

Hierbei ist t die Zeit, α die Polarisierbarkeit des Teilchens, E_0 die maximale Feldstärke des elektrischen Wechselfelds senkrecht zur Ausbreitungsrichtung des Lichts und ν die Frequenz der Schwingung des elektrischen Wechselfelds. Die sich bewegenden Elektronen werden während der Oszillation beschleunigt, was zu einer Emission einer elektromagnetischen Welle führt. Diese stellt das Streulicht dar, welches während des Experiments detektiert wird. Die Intensität I des gestreuten Lichts kann demnach mit Hilfe eines Hertz-Oszillators beschrieben werden. Nach Rayleigh gilt:

$$I = I_0 \frac{16\pi^4 \alpha^2}{\lambda^4} \cdot \frac{\sin^2 \Phi}{r^2} \quad (2.23)$$

In dieser Gleichung sind I_0 die Intensität und λ die Wellenlänge des eingestrahnten Lichts, r ist der Abstand zwischen Streuzentrum und Detektor und Φ ist der Winkel zwischen der Achse des schwingenden Dipols und des De-

tektors. Für $\Phi = 90^\circ$ liegt also eine senkrecht zur Dipolachse ausgerichtete Detektionsebene vor. Nach Gleichung 2.23 wird mit einem in dieser Ebene positionierten Detektor bei allen Streuwinkel θ die maximal mögliche Intensität gemessen. Dieser vom Streuwinkel θ unabhängige Intensitätsverlauf tritt allerdings nur bei streuenden Objekten bzw. Teilchen auf, deren Ausdehnung kleiner als $1/20$ der Wellenlänge ist. In diesem Fall kann das streuende Teilchen als Punktstreuer angesehen werden.

Für größere Systeme (Ausdehnung größer als $1/20$ der Wellenlänge) existieren in einem Teilchen mehrere Streuzentren, weshalb es, wie bereits zuvor bei der Erklärung des Formfaktors beschrieben, zu Interferenzeffekten der gestreuten Wellen kommt. Um dies bei der Lichtstreuung zu berücksichtigen, wird Gl. 2.23 um den zuvor eingeführten Formfaktor $P(q)$ erweitert.

Für beide Messmethoden ist ein ähnlicher Versuchsaufbau (siehe Abbildung 2.13) einsetzbar. Das von einem LASER ausgestrahlte Licht durchquert zunächst einen Monitor, mit dem die Intensität des Lasers vor dem Streuprozess (I_0) detektiert wird. Dies ist bei statischen Lichtstreuexperimenten notwendig, da hier die Absolutintensität gemessen wird. Eine Fluktuation des eingestrahlen Laserslichts würde hierbei eine Verfälschung des Ergebnisses bewirken, weshalb die Streuintensitäten auf die Eingangsintensität normiert werden müssen. Bei der dynamischen Lichtstreuung ist ein solcher Monitor

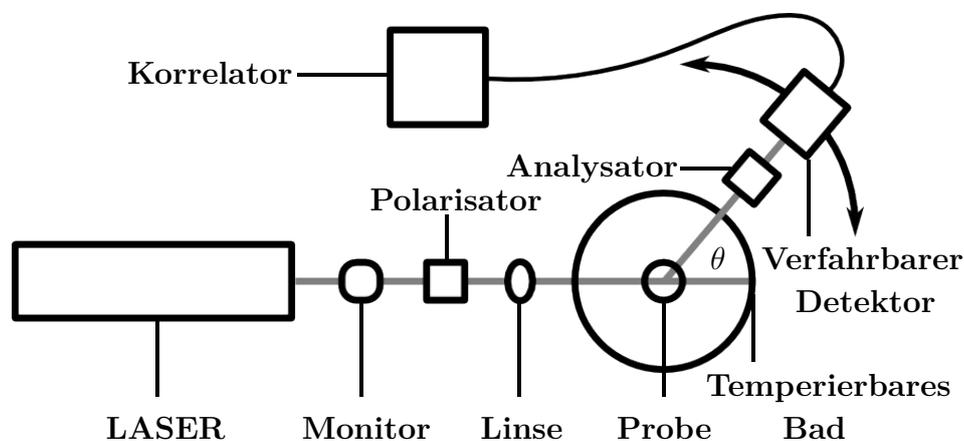


Abbildung 2.13.: Schematische Darstellung eines Versuchsaufbaus für Lichtstreuexperimente mit den wichtigsten Bauteilen.

nicht notwendig. Anschließend wird das Licht polarisiert und mit einer Linse gebündelt. Das fokussierte Licht trifft dann auf die in einem temperierbaren Bad positionierte Probe. Als Badflüssigkeit wird eine Substanz verwendet, die einen ähnlichen Brechungsindex wie das Glas der Küvetten besitzt. Dies ist

z. B. für Dekalin oder Toluol der Fall. Nachdem das Licht mit der Probe wechselgewirkt hat, durchquert das gestreute Licht einen Analysator und wird mit einem Punktdetektor im Streuwinkel θ über einen längeren Zeitraum detektiert. Während bei der statischen Lichtstreuung nun eine Mittelung der Intensität erfolgt, wird das Signal bei der dynamischen Lichtstreuung an einen Korrelator weitergeleitet, der aus der zeitlichen Intensitätsfluktuation eine Autokorrelationsfunktion erstellt.

Dynamische Lichtstreuung

Dynamische Lichtstreuung (DLS), auch als Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS) bezeichnet, ist eine weit verbreitete Methode zur Bestimmung der Größe und Polydispersität von Polymeren und kolloidalen Partikeln in Lösung. Diese Informationen werden aus der Diffusionsgeschwindigkeit der untersuchten Objekte abgeleitet. Bei einem PCS-Experiment wird das Streulicht in Abhängigkeit der Zeit detektiert. Durch die Brown'sche Molekularbewegung der streuenden Objekte kommt es zu einer zeitlichen Intensitätsfluktuation des gestreuten Lichts (siehe Abbildung 2.14,a). Ursachen für die Fluktuationen sind zeitlich variierende konstruktive und destruktive Interferenzerscheinungen sowie eine durch die Bewegung fluktuierende Partikelkonzentration im Streuvolumen. Die Intensitätsfluktuation enthält demnach Informationen

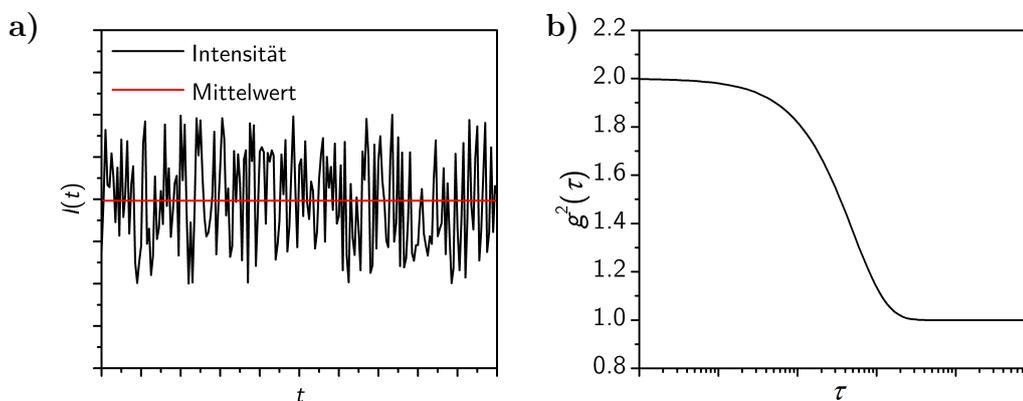


Abbildung 2.14.: a) Typischer Verlauf der zeitlich fluktuierenden Intensität des Streulichtes während eines PCS-Experiments. Die rote Linie stellt den Mittelwert der Intensität $\langle I(t) \rangle$ dar, welcher zur Normierung der Korrelationsfunktion herangezogen wird. b) Schematische Darstellung einer Intensitäts-Zeit-Autokorrelationsfunktion $g^2(\tau)$.

über dynamische Prozesse innerhalb der Probe, da bei schnelleren Objekten eine schnellere zeitliche Intensitätsänderung erfolgt. Je langsamer die Bewegung

ist, desto langsamer fluktuiert das Signal. Um aus den Intensitätsfluktuationen Informationen über die Probe erhalten zu können, wird eine Autokorrelationsfunktion (AKF) aus dem Messsignal generiert. Hierfür werden die Intensitäten zu einem Zeitpunkt $I(t)$ und zu einem späteren Zeitpunkt $I(t + \tau)$ miteinander multipliziert. τ wird als Korrelationszeit bezeichnet und gibt die zeitliche Differenz zwischen den beiden zu korrelierenden Intensitäten an. Die Multiplikation wird für mehrere Intensitätspaare durchgeführt, wodurch anschließend die Bestimmung des Mittelwerts möglich ist. Dieser Mittelwert wird dann durch den statischen Mittelwert der Intensität $\langle I(t) \rangle$ dividiert, wodurch der zur Korrelationszeit τ gehörende Wert der Autokorrelationsfunktion erhalten wird. Durch die Durchführung dieser Prozedur mit verschiedenen Korrelationszeiten ergibt sich letztendlich die gesamte Autokorrelationsfunktion (siehe Abbildung 2.14,b). In diesem Fall handelt es sich um die normierte Intensitäts-Zeit-Autokorrelationsfunktion $g^2(\tau)$.

$$g^2(\tau) = \frac{\langle I(t) \cdot I(t + \tau) \rangle}{\langle I(t) \rangle^2} \quad (2.24)$$

Für die weitere Analyse wird an Stelle von $g^2(\tau)$ die Feld-Zeit-Autokorrelationsfunktion $g^1(\tau)$ benötigt.

$$g^1(\tau) = \frac{\langle E(t) \cdot E(t + \tau) \rangle}{\langle E(t) \rangle^2} \quad (2.25)$$

$E(t)$ ist die Feldamplitude zum Zeitpunkt t und $E(t + \tau)$ die Feldamplitude zu einem von $E(t)$ um den Zeitraum τ abweichenden Zeitpunkt. Um $g^2(\tau)$ in $g^1(\tau)$ überführen zu können, kann die Siegert-Relation verwendet werden.

$$g^2(\tau) = B \cdot [1 + \beta \cdot |g^1(\tau)|^2] \quad (2.26)$$

B ist ein Parameter, der den Wert der Autokorrelationsfunktion nach vollständigem Verlust der Korrelation beschreibt. β stellt den Kohärenz-Faktor dar, welcher mit der Geometrie des experimentellen Aufbaus zusammenhängt. Sowohl B als auch β nehmen im Idealfall einen Wert von eins an.

Aus der Feld-Zeit-Autokorrelationsfunktion $g^1(\tau)$ kann die Relaxationsrate Γ der untersuchten Probe bestimmt werden. Hierfür kann im Fall einer monodispersen Probe eine einfache Exponentialfunktion verwendet werden.

$$g^1(\tau) = \exp(-\Gamma \cdot \tau) \quad (2.27)$$

Bei polydispersen Systemen, wie sie bei realen Proben vorkommen, ergibt sich die Autokorrelationsfunktion aus einer Überlagerung von mehreren exponentiellen Funktionen, da jedes Objekt mit unterschiedlicher Größe eine Exponentialfunktion mit einer anderen Relaxationsrate aufweist. Je stärker die Polydispersität ausgeprägt ist, desto mehr Exponentialfunktionen werden überlagert. Demnach wird zur korrekten Beschreibung einer AKF von polydispersen Proben eine gewichtete Summe aus Exponentialfunktionen benötigt:

$$g^1(\tau) = \int_0^\infty G(\Gamma) \cdot \exp(-\Gamma\tau) d\Gamma \quad (2.28)$$

$G(\Gamma)$ stellt hierbei die gewichtete Relaxationsratenverteilung dar. Um die Autokorrelationsfunktion einer polydispersen Probe zu analysieren, besteht die Möglichkeit eine inverse Laplace-Transformation mit dem Programm CONTIN [129, 130] durchzuführen oder die Kumulantenmethode [131, 132] einzusetzen. Da die Relaxationsrate von der Geschwindigkeit der Objekte abhängt, kann diese nach Gl. 2.29 zur Berechnung des translatorischen Diffusionskoeffizienten D_T herangezogen werden.

$$\Gamma = D_T \cdot q^2 \quad (2.29)$$

Bei einem Lichtstreuexperiment kann q durch die Veränderung des Streuwinkels eingestellt werden. Wie Gl. 2.28 zeigt, führt die Auftragung von Γ gegen q^2 bei einer reinen translatorischen Diffusion zu einer Ursprungsgeraden, deren Steigung dem Diffusionskoeffizienten entspricht (siehe Abbildung 2.15). Um sicherzustellen, dass eine Translationsdiffusion beobachtet wird, erfolgen winkelabhängige Experimente. Für den Fall, dass eine reine Translationsdiffusion auftritt, ist es mit Hilfe der Stokes-Einstein-Gleichung (siehe Gl. 2.30) möglich, den hydrodynamischen Radius R_h des Objekts zu berechnen.

$$R_h = \frac{k_B T}{6\pi\eta D_T} \quad (2.30)$$

k_B ist die Boltzmann-Konstante, T die absolute Temperatur und η die Viskosität des Lösungsmittels. Die Photonenkorrelationsspektroskopie ist für die Untersuchung von thermoresponsiven Mikrogelen sehr interessant, da der Volumenphasenübergang solcher Systeme direkt durch die Bestimmung der Größe bei unterschiedlichen Temperaturen beobachtet werden kann.

Statische Lichtstreuung

Mit Hilfe der statischen Lichtstreuung kann der Formfaktor eines Streuobjekts, wie in Abschnitt 2.4.1 beschrieben, ermittelt werden. Aufgrund der

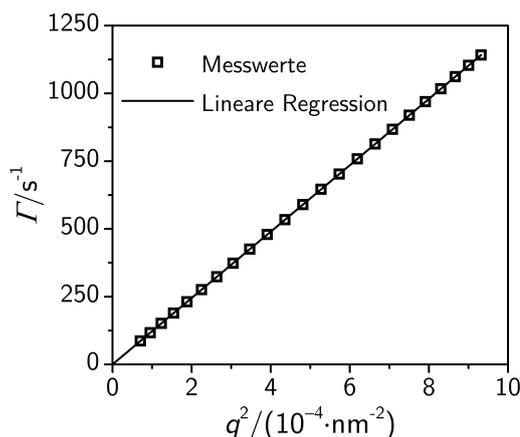


Abbildung 2.15.: Auftragung der Relaxationsraten einer wässrigen Dispersion von Kugeln mit einem hydrodynamischen Radius von 200 nm bei einer Temperatur von 298 K gegen q^2 . Mit Hilfe einer linearen Regression kann die Steigung ermittelt werden, welche nach Gl. 2.29 die Berechnung des Diffusionskoeffizienten ermöglicht.

hohen Wellenlänge des eingestrahlt Lichts ist ein q -Bereich von ungefähr 0.005 nm^{-1} bis 0.025 nm^{-1} erreichbar. Dies entspricht einer Längenskala bzw. Objektausdehnung von 200 bis 1300 nm. Demnach können die Formfaktoren von Mikrogelen mit entsprechenden Durchmessern mit der statischen Lichtstreuung gemessen werden. Hierbei ist allerdings zu berücksichtigen, dass bei Partikeln, deren Größe im oberen Grenzbereich liegt, eine Beschreibung des Intensitätsverlauf mit entsprechenden Formfaktoren nur bedingt aussagekräftig ist, da nur sehr wenige Intensitätswerte vor dem ersten Minimum erfasst werden können.

Die Bestimmung des Radius von Objekten mit einer Ausdehnung von weniger als 200 nm ist ebenfalls möglich. Hierfür steht die sogenannte Guinier-Näherung zur Verfügung.[128] Nach Guinier hängt die Intensität mit dem Gyrationradius R_g für den Fall $q \cdot R_g < 1$ folgendermaßen zusammen:

$$I(q) = I_0 \cdot \exp\left(-\frac{R_g^2 \cdot q^2}{3}\right) \quad (2.31)$$

Die linearisierte Form von Gleichung 2.31 erlaubt bei einer Auftragung von $\ln I(q)$ gegen q^2 und einer linearen Regression die Bestimmung von R_g über die Steigung. Der Vorteil dieser Methode gegenüber der Näherung einer Messkurve mit einem Formfaktormodell liegt in der Tatsache, dass die Guinier-Näherung modellunabhängig ist.

Neben der Messung von Formfaktoren kann die statische Lichtstreuung zur Bestimmung des Molekulargewichts (Gewichtsmittel, M_w) und des zweiten Virialkoeffizienten A_2 eingesetzt werden. Hierfür werden konzentrations- und winkelabhängige Messungen durchgeführt und anschließend nach folgender Gleichung in einem sogenannten Zimm-Diagramm aufgetragen.

$$\frac{Kc}{R(q)} = \frac{1}{M_w} + \frac{R_g^2 q^2}{3M_w} + 2A_2 c \quad (2.32)$$

c ist die Konzentration der Lösung und K ist eine optische Konstante, die vom Brechungsindex des Lösungsmittels n , der Wellenlänge des eingestrahlt Lichts λ und dem Brechungsindexinkrement $\partial n/\partial c$ abhängt. Bei $R(q)$ handelt es sich um das Rayleigh Verhältnis, dass folgendermaßen definiert ist:

$$R(q) = \frac{I(q)r^2}{I_0 V(q)} \quad (2.33)$$

r ist der Abstand zwischen Probe und Detektor, I_0 ist die Eingangsintensität des Lichts und $V(q)$ ist das winkelahängige Streuvolumen. Demnach stellt $R(q)$ die gemessene und auf gerätespezifische Parameter normierte Streuintensität dar und kann zum Vergleich der mit unterschiedlichen Messgeräten ermittelten Werte verwendet werden.

Durch Extrapolationen der im Zimm-Diagramm aufgetragenen Messwerte bei unterschiedlichen Winkeln auf eine Konzentration von null können dann M_w und R_g ermittelt werden. Analog hierzu ist durch die Extrapolation bei verschiedenen Konzentrationen auf einen Steuvektor von null der zweite Virialkoeffizient A_2 bestimmbar.[67]

2.4.3. Neutronenkleinwinkelstreuung

Im Bereich der Streumethoden stellt die Neutronenstreuung eine wichtige Rolle bei der Untersuchung von weicher Materie und damit auch Polymeren und Mikrogelen dar. Dies ist auf die starke Wechselwirkung der Neutronen mit Wasserstoffatomen zurückzuführen.[133] Bei anderen Streumethoden tragen Wasserstoffatome kaum zum Streusignal bei, wodurch oftmals ein sehr geringer Kontrast zu beobachten ist. Zusätzlich besitzen die Isotope Wasserstoff und Deuterium stark voneinander abweichende Streulängendichten. Demnach kann über den Austausch von Wasserstoffatomen des Lösungsmittels durch Deuteriumisotope der Kontrast stark erhöht werden.

Für die Untersuchung von Mikrogelen wird die sogenannte Neutronenkleinwinkelstreuung verwendet.[13, 14, 16, 134] Abbildung 2.16 zeigt schematisch den Aufbau eines Neutronenkleinwinkelstreuexperimentes.

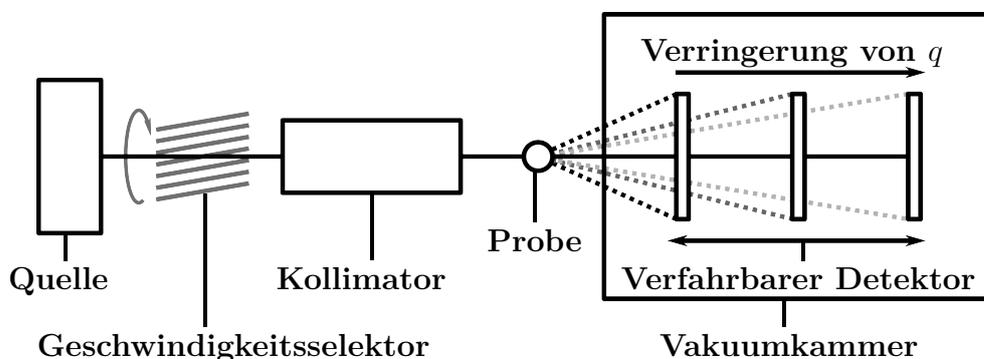


Abbildung 2.16.: Schematische Darstellung eines Versuchsaufbaus für die Neutronenkleinwinkelstreuung mit den wichtigsten Bauteilen.

Das erste Bauteil stellt die Neutronenquelle (Kernspaltungsreaktor oder Spallationsquelle) dar. In der folgenden Beschreibung wird davon ausgegangen, dass die Neutronenquelle ein Kernspaltungsreaktor mit einem kontinuierlichen Neutronenfluss ist. Nach der Neutronenerzeugung durch eine Kernspaltungsreaktion (üblicherweise ein Zerfall von Uran²³⁵) durchqueren die Neutronen einen Moderator tank (gefüllt mit einer Moderatorflüssigkeit, z. B. D₂O oder überkritisches H₂), in dem ihre Geschwindigkeit reduziert wird. Hierdurch erhält man sogenannte kalte Neutronen, deren Wellenlänge ($\lambda \approx 1\text{-}20 \text{ \AA}$) geeignet ist, die für die Kleinwinkelstreuung benötigten q -Bereiche zu erhalten. Die Neutronen passieren anschließend einen Geschwindigkeitsselektor. Mit Hilfe dieser Komponente wird der Neutronenstrahl monochromatisiert. Die resultierende Wellenlängenverteilung beträgt ungefähr 10%. Danach erfolgt eine Parallelisierung des Neutronenstrahls mit Hilfe eines Kollimationssystems. Anschließend treffen die Neutronen auf die Probe, an der sie gestreut werden. Die gestreuten Neutronen werden dann von einem Flächendetektor registriert. Da die Intensität eines Neutronenstrahls verglichen mit Licht deutlich geringer ist, wird hier für eine Reduzierung der Messdauer kein Punktdetektor (wie bei der Lichtstreuung) verwendet. Typische Detektoren beinhalten als Detektionsmedium ³He und bestehen aus mehreren tausend Pixeln. Der Detektor befindet sich in einer evakuierten Kammer und ist verfahrbar, wodurch der Abstand zwischen Probe und Detektor verändert werden kann. Dies ermöglicht die Einstellung des Streuwinkels und damit auch des q -Bereichs. Je weiter der Detektor entfernt ist, desto niedriger ist der Streuwinkel und auch q . Somit ist durch die

Kombination von unterschiedlichen Wellenlängen und Detektorabständen in einem Kleinwinkelstreuexperiment ein großer q -Bereich zugänglich, was sowohl die Untersuchung von kleinen als auch von großen Längenskalen bis hin zu der mit Lichtstreuung und optischen Mikroskopen erreichbaren Größenordnung ermöglicht. Um aus den experimentellen Daten eine Auftragung von $I(q)$ gegen q zu ermöglichen, werden die mit Hilfe des 2D-Detektors erhaltenen Kurven radial gemittelt. Dies gilt allerdings nur für isotrop streuende Proben.

Die Intensitäten eines Neutronenkleinwinkelstreuexperimentes hängen, wie bereits im Abschnitt 2.4.1 beschrieben, von der Konzentration der Probe, dem Kontrast, dem Formfaktor und dem Strukturfaktor ab. Demnach gelten die bereits eingeführten Grundlagen der Streutheorie auch hier und die erhaltenen Daten können prinzipiell mit den bereits gezeigten Gleichungen und Näherungen analysiert werden.

Allerdings werden bei der Untersuchung von Mikrogelen mittels Neutronenstreuung bei hohen q -Werten interne Strukturen und Oberflächenrauigkeiten aufgelöst. In diesem Messbereich ($q \ll D^{-1}$, mit der Ausdehnung des Mikrogels D) spielen die Beiträge von Form- und Strukturfaktor zum gemessenen Streusignal nur noch eine untergeordnete Rolle. Die Intensität hängt hier von Streuphänomenen, die an Strukturen mit geringer Ausdehnung auftreten, ab. [134, 135] Zum einen sind das Streuprozesse, die an der Grenzfläche zwischen Partikel und Lösungsmittel auftreten. Dies wird durch den sogenannten Porod-Beitrag berücksichtigt. Zum anderen kommt es zu Streuprozessen an den sich innerhalb des Netzwerks bewegend Ketten. Diese Bewegung führt auf lokaler Ebene zu Konzentrationsfluktuationen, die ebenfalls zum Streusignal beitragen. Dieser Effekt wird mit dem Ornstein-Zernicke-Beitrag erfasst. Unter Berücksichtigung beider Beiträge ergibt sich folgende Gleichung zur Beschreibung der Intensitätsverläufe von Mikrogelen im gequollenen Zustand:

$$I(q) \propto \underbrace{\frac{A}{V} \cdot \frac{1}{q^4}}_{\text{Porod}} + \underbrace{\frac{I(0)_{\text{OZ}}}{1 + \xi^2 q^2}}_{\text{Ornstein-Zernicke}} \quad (2.34)$$

Hier ist A die streuende Oberfläche der Partikel, V das Streuvolumen, $I(0)_{\text{OZ}}$ eine Konstante des Ornstein-Zernicke-Beitrags und ξ die dynamische Korrelationslänge des Netzwerks, die mit der Maschenweite des Netzwerks verglichen werden kann.

Die Bewegung der Ketten innerhalb des Netzwerks ist nur möglich, so lange das System vom Lösungsmittel durchdrungen ist. Oberhalb der VPTT des

Mikrogels kollabiert das Gel und die Kettenbewegung wird eingeschränkt. Dadurch ist bei einem Streuexperiment in diesem Zustand kein Ornstein-Zernicke-Beitrag mehr detektierbar. Dies führt zu einer vereinfachten Beschreibung der Streuintensität, da nur noch der Porod-Beitrag benötigt wird. Demnach gilt im kollabierten Zustand für die Streuintensität:

$$I(q) \propto \frac{A}{V} \cdot \frac{1}{q^x} \quad (2.35)$$

Der Exponent x hängt von der Struktur der Oberfläche ab. Bei glatten Oberflächen nimmt er einen Wert von vier an. Wenn Rauigkeiten an der Oberfläche auftreten, weicht x von diesem Wert ab.[136]

Für Kleinwinkelstreuexperimente an Mikrogelen werden typischerweise die nicht deuterierten Mikrogele in schwerem Wasser (D_2O) gelöst, wodurch ein starker Kontrast erzeugt wird und die Partikel gut zu vermessen sind. Mit Hilfe von teildeuterierten Proben und Kontrastvariationsexperimenten können einzelne Domänen sichtbar gemacht werden (siehe Kontrast im Abschnitt 2.4.1).

2.4.4. Lichtabschwächungsmessungen

Dispergierte Partikel können aufgrund der Streueigenschaften zusätzlich zu den zuvor beschriebenen Streuexperimenten auch mit Lichtabschwächungsmessungen bzw. Trübungsmessungen untersucht werden. Hierbei wird ausgenutzt, dass die Intensität des auf eine Probe eingestrahlt Lichts durch Streuprozesse nach dem Passieren der Probe reduziert ist. Nach Mie[137] hängt das Streuvermögen eines Partikels von dem Größenparameter G (Verhältnis aus Partikelgröße und Wellenlänge des Lichts) sowie von dem relativen Brechungsindex m (Verhältnis aus dem Brechungsindex des Partikels n_{Partikel} und des Lösungsmittels n) ab. Demnach können mittels Lichtabschwächungsexperimenten Partikelgrößen und Brechungsindizes bzw. Veränderungen dieser Größen beobachtet werden.

$$G = \frac{2R_{\text{Partikel}}\pi}{\lambda} \quad (2.36)$$

$$m = \frac{n_{\text{Partikel}}}{n} \quad (2.37)$$

Eine Möglichkeit, ein solches Experiment durchzuführen, besteht darin, Licht mit einer Wellenlänge auf eine Probe einzustrahlen und die Intensität nach dem Probendurchgang in Transmissionsrichtung zu detektieren. Dies entspricht einem Absorptionsexperiment, wie es mit Hilfe von UV/Vis-Spektrometern durchgeführt wird. Grundsätzlich kann hierbei die Intensität des eingestrahlt

Lichts I_0 durch Streuung (S) und Absorption (A) reduziert werden. Daher ergibt sich für die transmittierte Intensität I_T folgender Zusammenhang:

$$I_T = I_0 - I_S - I_A \quad (2.38)$$

Die Absorption von Licht in einem Molekül kommt dadurch zu Stande, dass das eingestrahlte Licht Elektronen durch Energieübertragung in höhere energetische Niveaus anregen kann (siehe Abschnitt 2.4.5). Ob es zu einer Absorption kommt hängt von der chemischen Struktur der Moleküle ab. Bei der Untersuchung von Mikrogelen sind (sofern keine chemische Modifikation vorliegt) keine Absorptionsprozesse im Wellenlängenbereich des sichtbaren Lichts beobachtbar. Daher hat die Absorption keinen Einfluss auf die detektierte Abschwächung der Intensität. Demnach hängt die Lichtabschwächung nur von Streuprozessen ab. Zur quantitativen Beschreibung der Lichtabschwächung D wird die Lambert-Beer-Gleichung verwendet, wobei an Stelle der sonst üblichen Absorption A die Lichtabschwächung D steht:

$$D = \lg \left(\frac{I_0}{I_T} \right) = \delta_\lambda \cdot c \cdot d \quad (2.39)$$

In dieser Gleichung ist δ_λ der wellenlängenabhängige Lichtabschwächungskoeffizient, c die Konzentration der untersuchten Probe und d der Lichtweg in der Küvette.

Mit Hilfe der Lichtabschwächungsmessung kann der Phasenübergang von Mikrogelen analysiert werden.[14, 15, 60, 107] Hierfür wird die Abschwächung bei unterschiedlichen Temperaturen detektiert. Während des Volumenphasenübergangs und dem damit einhergehenden Kollaps des Mikrogels kommt es zu einer Verringerung der Partikelgröße und damit auch des Größenparameters. Gleichzeitig jedoch wird die Dichte des Materials vergrößert, wodurch ein Erhöhung des relativen Brechungsindex auftritt. Aufgrund des höheren Brechungsindex nimmt der Kontrast bei der Streuung zu, weshalb die Streuintensität erhöht wird (siehe Abschnitt 2.4.1). Ob es während des Volumenphasenübergangs zu einer Erhöhung oder einer Erniedrigung der Lichtabschwächung kommt, hängt von der Stärke der Veränderung von G und m ab. Bei den meisten Mikrogelen zeigt der Anstieg des Brechungsindex jedoch einen stärkeren Einfluss als die Größenveränderung, weshalb ein Anstieg von D trotz der reduzierten Partikelgröße beobachtet wird.

2.4.5. Fluoreszenzspektroskopie

Der physikalische Effekt, das Materialien Licht einer bestimmten Wellenlänge und damit Energie absorbieren und anschließend spontan Licht mit einer anderen Wellenlänge aussenden, wird als Fluoreszenz bezeichnet.[138] Bei einem Fluoreszenzspektroskopieexperiment werden die Moleküle der Probe durch die Einstrahlung von Licht einer Wellenlänge angeregt. Hierbei ist es wichtig, dass bei der gewählten Extinktionswellenlänge λ_{Ex} eine Absorption erfolgt. Die Extinktionswellenlänge ist durch die Verwendung von weißem Licht und eines Monochromators variabel. Das nach der Anregung durch die Fluoreszenz in alle Raumrichtungen abgestrahlte Licht wird in einem Winkel von 90° detektiert, wodurch die Erfassung von transmittiertem und reflektiertem Licht minimiert wird.

Zur Erklärung der für Fluoreszenz relevanten Prozesse kann ein sogenanntes Jablonski-Diagramm herangezogen werden (siehe Abbildung 2.17). In dem gezeigten Diagramm sind die Singulett-Elektronenniveaus mit dem Buchstaben S, Triplett-Elektronenniveaus mit dem Buchstaben T und die Schwingungsniveaus mit dem Buchstaben v gekennzeichnet. Für die Darstellung von Übergängen sind vertikale Pfeile eingezeichnet, wodurch das Franck-Condon-Prinzip widerspiegelt werden soll. Dieses Prinzip besagt, dass die Position der bei der Absorption und darauf folgenden Anregung beteiligten Atomkerne während des Übergangs nicht verändert wird, da die Übergangsdauer lediglich ca. 10^{-15} s beträgt. Demnach ist der Prozess der Anregung zeitlich direkt an die Absorption gekoppelt.[138]

Das eingestrahelte Licht wird von dem sich im Grundzustand S_0 befindlichen Molekül absorbiert, wodurch eine Anregung in einen höheren Energiezustand erfolgt. Eine Relaxation in den Grundzustand kann nun durch mehrere Prozesse erfolgen.[138] Zum einen kann es eine Relaxation aus dem angeregten Singulettzustand unter Freisetzung von Licht geben. Dieser Prozess wird als Fluoreszenz bezeichnet. Zum anderen kann Energie strahlungsfrei bei einer internen Umwandlung in Form von Wärme an die Umgebung dissipiert werden. Dies kann sowohl vor als auch nach der Fluoreszenz erfolgen. Außerdem ist die Besetzung eines Triplettzustands (hier mit T_1 bezeichnet) in Folge einer Spinumkehr möglich. Geht die darauf folgende Relaxation aus dem Triplettzustand mit der Aussendung von Licht einher, handelt es sich um Phosphoreszenz.

Welche Prozesse bei einer Messung auftreten, hängt von der Struktur des Moleküls und verschiedenen Parametern (z. B. Lösungsmittel und Polarität der

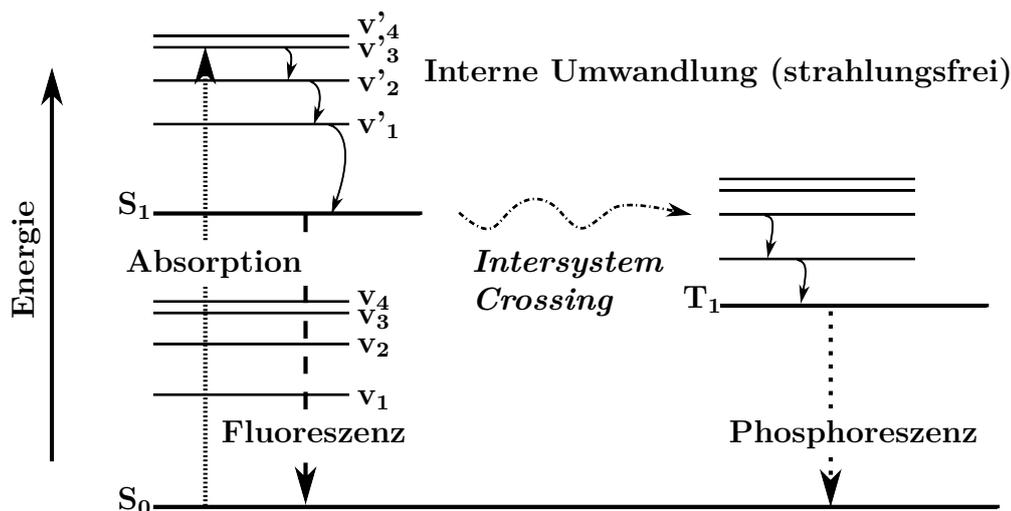


Abbildung 2.17.: Schematische Darstellung der Energieniveaus eines Moleküls mit den für die Fluoreszenzspektroskopie relevanten Prozessen in Form eines Jablonski-Diagramms.

Umgebung) ab. Daher ist es möglich, aus den gewonnenen Spektren Substanzen in Lösungen nachzuweisen, deren Konzentration zu bestimmen, Informationen über die Molekülstruktur zu gewinnen und den Einfluss von verschiedenen Parametern auf die in einem Molekül auftretenden Energieniveaus zu untersuchen.

Da die Fluoreszenz vieler Substanzen durch deren Umgebung beeinflusst wird, besteht die Möglichkeit, durch den Einsatz von fluoreszierenden Sondenmolekülen Informationen über die Umgebung und damit auch die Bildung oder Änderungen von Überstrukturen (z. B. Mizellen oder Lipid-Membranen) zu gewinnen.[139, 140] Ein Beispiel für ein solches Sondenmolekül stellt der aromatische Kohlenwasserstoff Pyren (siehe Abbildung 2.18,a) dar.

Pyren weist in Lösung ein Fluoreszenzspektrum mit einer charakteristischen Feinstruktur, bestehend aus vier Fluoreszenzbanden, auf. Durch die Wechselwirkung zwischen Pyren und den umgebenden Molekülen wird der spinverbotene Übergang der 0-0 Bande verstärkt, wobei eine Abhängigkeit von der Dielektrizitätskonstante und des Dipolmoments vorliegt.[139, 141, 140] Daraus folgt, dass die Polarität des verwendeten Lösungsmittels bzw. der Umgebung des Pyrens die Feinstruktur des Spektrums beeinflusst. Dies ermöglicht den Einsatz von Pyren als Sondenmolekül zur Bestimmung der Polarität. Hierfür werden die Intensitäten der Bande 1 bei 372 nm (I_1) und der Bande 3 bei 382 nm (I_3) ins Verhältnis gesetzt. Der erhaltene Wert ist ein Maß für die Polarität der Umgebung von Pyren.[140, 142] In Wasser beträgt $I_1/I_3 \approx 1.85$. Dieser Wert nimmt mit steigender Hydrophobie ab.

Da mit dem Volumenphasenübergang eines Mikrogels eine Änderung der Mikropolarität einhergeht, können durch den Zusatz von Pyren Volumenphasenübergänge auf molekularer Ebene beobachtet und analysiert werden.[60, 142, 143, 144] Hierfür werden die Partikel mit einer gesättigten Pyrenlösung versetzt und das Verhältnis der Intensitätsbanden I_1 und I_3 als Funktion der Temperatur bestimmt.

Abbildung 2.18,b zeigt ein typisches Fluoreszenzspektrum von Lösungen aus NNPAM Mikrogelen und Pyren bei einer Anregungswellenlänge von 355 nm. Die Kurven wurden bei 15 °C und 40 °C aufgenommen. Beide Kurven wurden auf den Intensitätswert I_1 normiert. Es ist bei 40 °C eine deutliche Verringerung des Intensitätsverhältnisses der Banden 1 und 3 zueinander zu erkennen. Bei dieser Temperatur liegt das Mikrogel kollabiert und damit in einem hydrophoberen Zustand vor.

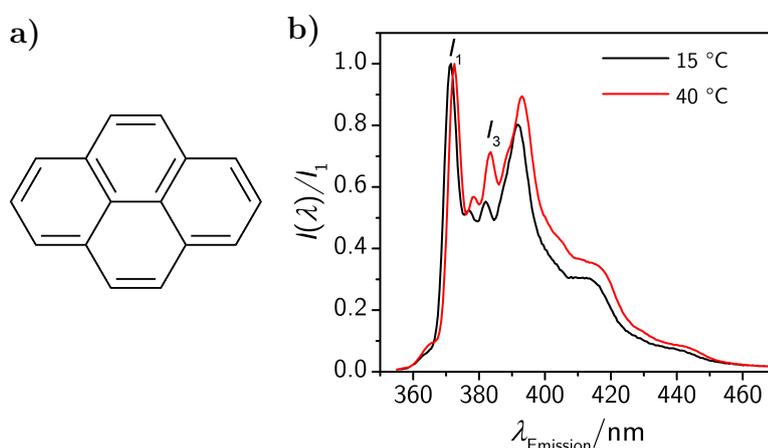


Abbildung 2.18.: a) Strukturformel von Pyren. b) Fluoreszenzspektren einer aus NNPAM Mikrogelen bestehenden Probe in einer gesättigten Pyrenlösung bei 15 °C (unterhalb der VPTT) und bei 40 °C (oberhalb der VPTT). Die Intensitäten wurden auf I_1 normiert. Das Verhältnis von I_1 und I_3 nimmt mit steigender Temperatur ab.

2.4.6. Rasterelektronenmikroskopie

Mikroskopiemethoden stellen eine wichtige Möglichkeit zur Abbildung von Oberflächen und kolloidalen Partikeln dar, da hiermit Strukturen im Realraum sichtbar werden und diese zur Bestätigung der mittels Streumethoden gewonnen Informationen im reziproken Raum verwendet werden können. Aufgrund der geringen Durchmesser von weniger als 1000 nm von vielen kolloidalen Systemen (inklusive Mikrogelen) sind optische Mikroskopiemethoden wegen der

maximalen Auflösungsgrenze nicht geeignet. Nach Ernst Abbe gilt allgemein, dass das maximale Auflösungsvermögen direkt proportional zu der Wellenlänge der eingesetzten Strahlung ist.[145] Dies ist anhand von Gleichung 2.40 für Licht deutlich erkennbar:

$$x_{\min} = \frac{0.612 \cdot \lambda}{n \cdot \sin \Theta} \quad (2.40)$$

Hier ist x_{\min} der kleinste noch auflösbare Abstand zwischen zwei Objekten, λ die Wellenlänge des Lichtes, n der Brechungsindex des umgebenden Mediums und Θ der halbe Öffnungswinkel eines Objektivs.

Durch den Austausch von Licht durch Elektronen mit einer wesentlich geringeren Wellenlänge als die des sichtbaren Lichts ist es möglich, diese Auflösungsgrenze zu verringern und damit Objekte, die mit dem Lichtmikroskop nicht abbildbar sind, darzustellen. Für die Untersuchung von Oberflächen und auf Substraten abgeschiedenen Partikeln ist der Einsatz von Rasterelektronenmikroskopen weit verbreitet.[145] Die Energie der Elektronen solcher Geräte liegt typischerweise im keV-Bereich, wodurch Wellenlängen mit einer fünfmal geringeren Größenordnung als die des optischen Lichts erreichbar sind.

Typischerweise besteht ein REM aus vielen einzelnen Komponenten, die sich in zwei unterschiedlichen Bauteilen befinden. Zum einen gibt es die Elektronenröhre, die die Elektronenquelle, verschiedene magnetische Linsen zur Strahlfokussierung und -führung sowie die Beschleunigungseinrichtung beinhaltet. Das zweite Bauteil ist die Probenkammer, in der die Probe und die Detektoren angebracht sind. Um die Wahrscheinlichkeit der Wechselwirkung von Elektronen mit Molekülen innerhalb des Geräts zu verringern (Erhöhung der freien Weglänge), steht das komplette System unter Vakuum. Durch die Aufteilung in zwei unterschiedliche Bauteile ist es möglich, ein sehr hohes Vakuum innerhalb der Elektronenröhre zu bewahren, während in der Probenkammer eine Belüftung für den Probenwechsel oder Detektorwechsel möglich ist. Abbildung 2.19 zeigt eine schematische Darstellung eines Rasterelektronenmikroskops mit den wichtigsten Komponenten.

Zu Beginn steht die Erzeugung von Elektronen. Hierfür werden typischerweise Wolfram- oder Lanthanhexaboridfilamente und Feld-Emissions-Kathoden eingesetzt. Der Vorteil von Feld-Emissions-Kathoden ist ein Elektronenstrahl mit höherer Intensität und einer sehr geringen Energieunschärfe. Allerdings ist für Feld-Emissions-Kathoden ein deutlich höheres Vakuum nötig, wodurch die Anforderungen an das Gerät und damit auch die Kosten höher ausfallen. Nach dem Austritt der Elektronen werden diese in einem elektrischen Feld beschleunigt. Die Elektronen durchlaufen ein System aus ein oder zwei Konden-

sorlinsen, wodurch eine Fokussierung des Strahls bewirkt wird. Anschließend passieren die Elektronen ein System aus Objektivlinse und Ablenkspulen, mit deren Hilfe die Position des Strahls auf der Probenoberfläche kontrolliert wird. Der Strahl wird während der Messung Zeile für Zeile auf eine über Blenden (Apertur) definierte Fläche eingestrahlt.

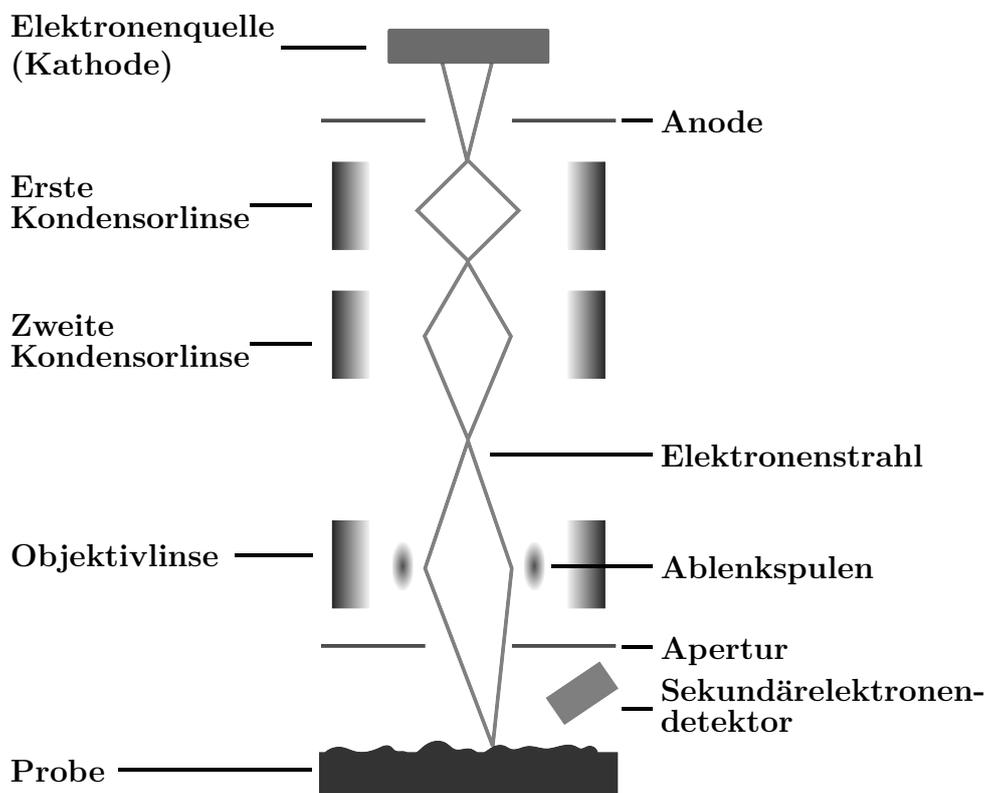


Abbildung 2.19.: Schematische Darstellung eines Rasterelektronenmikroskops mit den wichtigsten Bauteilen.

Nach dem Auftreffen der Elektronen auf die Probe kommt es zu Wechselwirkungsprozessen mit dem Probenmaterial. Aufgrund der hohen Energie der Elektronen treten diese Prozesse nicht nur an der Oberfläche, sondern auch im Inneren des Materials auf. Das Volumen, in dem Wechselwirkungen auftreten, wird als Elektronendiffusionswolke oder auch Anregungsbirne bezeichnet. Die Form und auch die Eindringtiefe hängt von der Energie des Primärstrahls und der Kernladungszahl des Materials ab (siehe Abbildung 2.20).

Je höher die Energie, desto tiefer dringt der Strahl ein. Liegt jedoch eine höhere Kernladungszahl vor, wird aufgrund der erhöhten Wechselwirkung die Eindringtiefe verringert. Als Folge der Interaktionen entstehen Sekundärelektronen, Rückstreuelektronen, Auger-Elektronen und Röntgenstrahlen. Für den

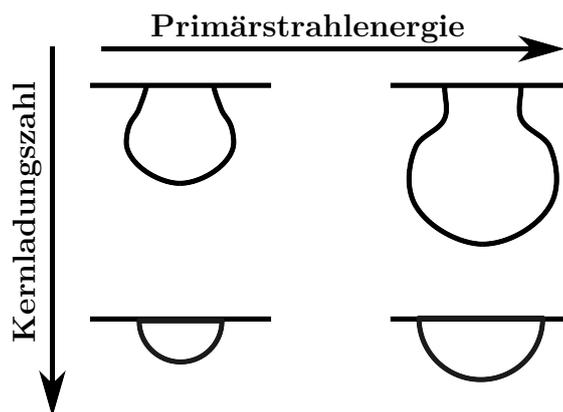


Abbildung 2.20.: Schematische Darstellung des Zusammenhangs zwischen der Ausdehnung der Elektronendifusionswolke (Anregungsbirne) und der Kernladungszahl der Oberflächenatome sowie der Primärstrahlenergie.

Kontrast in einem REM sind besonders Sekundär- und Rückstreuelektronen interessant.

Bei den Sekundärelektronen (SE) handelt es sich um Elektronen, die durch den auftreffenden Elektronenstrahl direkt aus dem Material ausgelöst werden. Da die SE nur eine geringe Energie aufweisen, treten diese nur aus Atomen aus, die sich nahe an der Oberfläche befinden. Daher sind diese besonders geeignet, um Topographien abzubilden.

Die Rückstreuelektronen (RE) kommen dadurch zu Stande, dass die eingestrahnten Elektronen sehr nahe an den Atomkern herankommen und dann in einem großen Winkel gestreut werden. Sie besitzen eine sehr hohe Energie und treten daher in einem weiter von der Oberfläche entfernten Bereich und seltener als SE auf. Gleichzeitig hängt die Anzahl an RE von der Kernladung des Materials ab. Daher ist die laterale Auflösung von Bildern, die auf dem RE-Kontrast basieren, geringer. Allerdings lassen sich hierbei Aussagen über Materialunterschiede treffen.

Für die Abbildung von Mikrogelen wird typischerweise ein SE-Detektor oder eine Kombination aus SE- und RE-Detektor verwendet. Außerdem werden solche Systeme mit einer dünnen Schicht eines leitfähigen Materials beschichtet (z. B. Gold oder Platin), da Kohlenwasserstoffe aufgrund der niedrigen Elektronendichte verglichen mit dem Substrat (Si-Wafer) keinen oder einen sehr geringen Kontrast aufweisen. Solche Beschichtungen werden mit Hilfe eines Plasmas im Vakuum erzeugt.

2.4.7. Rasterkraftmikroskopie

Zusätzlich zu der Elektronenmikroskopie kann die Rasterkraftmikroskopie (*atomic force microscopy, AFM*) zur Untersuchung von Oberflächen und Partikeln eingesetzt werden. Diese Methode wurde zum ersten mal von Binnig, Quate und Gerber im Jahre 1986 beschrieben.[146]

Genau wie bei dem Rastertunnel- und dem Rasterelektronenmikroskop wird hier die Probe Zeilenweise mit der Messsonde (Cantilever) abgetastet. Bei einem Rasterkraftmikroskop wird die zwischen der Messsonde und der Probe auftretende Kraft zur Darstellung der Oberflächen herangezogen. Diese Kraft bewirkt eine Deformation des Cantilevers. Der hierfür wichtigste physikalische Zusammenhang ist durch das Hookesche Gesetz gegeben:

$$F = -x \cdot D \quad (2.41)$$

Hier ist F die zwischen Probe und Cantilever auftretende Kraft, x die Deformation des Cantilevers und D dessen Federkonstante.[147] Der große Vorteil dieser Mikroskopiemethode besteht in der Möglichkeit, jedes Material untersuchen zu können, da keine speziellen Eigenschaften für die Bilderzeugung benötigt werden. Bei Elektronenmikroskopiemethoden oder der Rastertunnelmikroskopie ist dies nicht der Fall, da hierfür beispielsweise leitfähige Materialien benötigt werden und die Elektronendichten für den Kontrast von essentieller Bedeutung sind. Außerdem ist die Messdauer bei einfachen Rasterkraftexperimenten sehr gering und es müssen keine Probenveränderungen (z. B. Beschichtung mit leitfähigem Material) erfolgen. Weiterhin kann die Messung bei Laborbedingungen durchgeführt werden und es besteht sogar die Möglichkeit, Objekte und Oberflächen in Flüssigkeiten zu untersuchen.[148]

Für die Darstellung von Partikeln werden diese auf einer Oberfläche abgeschieden und anschließend vermessen. Aus den Messungen können Informationen über die lateralen und vertikalen Ausdehnungen über die Struktur erhalten werden. Eine vereinfachte Darstellung eines AFMs ist in Abbildung 2.21 gezeigt.

Die wichtigste Komponente eines Rasterkraftmikroskops ist eine einseitig fixierte Blattfeder (Cantilever), an deren freiem Ende eine Messspitze angebracht ist. Mit Hilfe dieser Komponente, die den Messsensor darstellt, wird die Oberfläche während des Experiments abgerastert. Üblicherweise ist ein Cantilever mehrere hundert Mikrometer lang und einige Mikrometer breit. Der Radius der Spitze hingegen beträgt nur einige Nanometer. Zusätzlich zu dem

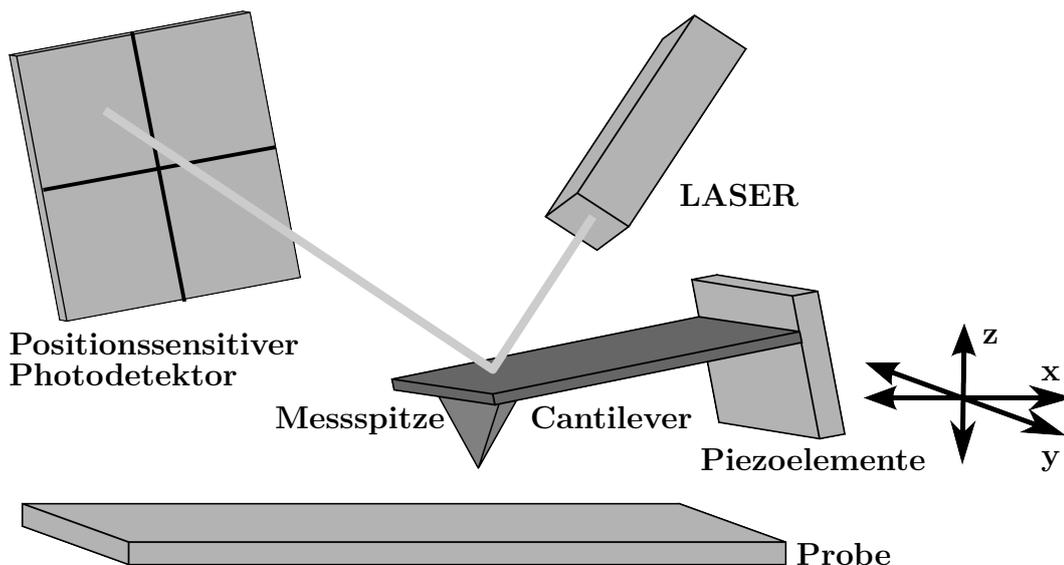


Abbildung 2.21.: Schematische Darstellung eines Rasterkraftmikroskops mit den wichtigsten Komponenten. Bei dem hier gezeigten Aufbau wird der Cantilever und nicht die Probe mit Hilfe von Piezoelementen bewegt.

Messsensor werden Piezoelemente benötigt. Diese ermöglichen während des Experiments Bewegungen der Probe oder der Spitze in x -, y - und z -Richtung. Neben den bisher genannten Komponenten sind in einem AFM eine Lichtquelle (LASER) und ein positionssensitiver Photodetektor zu finden. Hiermit wird die Erfassung der zwischen Probe und Spitze auftretenden Kraft möglich, wodurch anschließend eine Abbildung der Topographie ermöglicht wird.[127, 148]

Für die Durchführung des Experiments stehen unterschiedliche Messmodi zur Verfügung: Kontakt-Modus, Nicht-Kontakt-Modus und Intermittent-Kontakt-Modus (siehe Abbildung 2.22).[127, 148]



Abbildung 2.22.: Schematische Darstellung der unterschiedlichen Modi bei der Rasterkraftmikroskopie. **a)** Kontakt-Modus, **b)** Nicht-Kontakt-Modus, **c)** Intermittent-Kontakt-Modus (engl. *tapping mode*).

Bei dem Kontakt-Modus handelt es sich um einen statischen Modus. Hierbei berührt die Spitze zu jedem Zeitpunkt die Probe, wodurch repulsive Wechselwirkungen auftreten. Der Cantilever wird während des Experiments über die Probe geführt (x - y -Richtung), wobei in Abhängigkeit der auftretenden Kraft

durch die untersuchte Probe eine Deformation des Cantilevers auftritt. Um die Ausprägung der Deformation feststellen zu können, wird ein fokussierter Lichtstrahl (LASER) auf den Cantilever eingestrahlt und das von dem Cantilever reflektierte Licht mit einem positionssensitiven Photodetektor erfasst. Anhand der Position des Lichtstrahls auf dem Detektor kann dann die Deformation ermittelt werden. Mit Hilfe der Piezoelemente wird nun der Cantilever vertikal bewegt (z-Richtung), bis wieder eine vom Experimentator zu Beginn der Messung vorgegebene Deformation des Cantilevers vorliegt. Für die Bewegung wird an die Piezoelemente Spannung angelegt, wobei der Wert der Spannung ein Maß für die Oberflächentopographie darstellt, wodurch ein Bild der Probe erzeugt werden kann.

Die bei diesem Modus auftretenden Kräfte liegen zwischen 1 und 100 nN.[148] Aufgrund der geringen Größe der Spitze von wenigen Nanometern ergibt sich an der Kontaktfläche ein Druck von mehreren GPa, was bei weichen Materialien, wie z. B. Polymeren, zu einer Beschädigung und Verfälschung der Topographie führen kann. Um dieses Problem zu umgehen, besteht die Möglichkeit, dynamische Methoden (Nicht-Kontakt-Modus und Intermittent-Kontakt-Modus, siehe Abbildung 2.22,b und c) einzusetzen.[149]

Hierbei wird der Cantilever zu einer Oszillation mit einer Frequenz nahe der Resonanzfrequenz angeregt und mit einem Abstand zwischen Messspitze und Probe z (ca. 2 bis 10 nm) über die Oberfläche geführt. Für eine mathematische Beschreibung der Schwingung kann das Modell des harmonischen Oszillators verwendet werden:

$$m\ddot{z} + \frac{m\omega_0}{Q}\dot{z} + m\omega_0^2 z = F_0 \cos(\omega_d t) \quad \text{mit } \omega_0^2 = \frac{k_{\text{eff}}}{m} \quad (2.42)$$

Hier ist z der Abstand zwischen Probe und Spitze, \dot{z} die erste Ableitung des Abstands nach der Zeit (Geschwindigkeit der Spitze), \ddot{z} die zweite Ableitung des Abstands nach der Zeit (Beschleunigung der Spitze), m die effektive Masse des Cantilevers, ω_0 die Resonanzfrequenz, Q der Qualitätsfaktor der Resonanz des Cantilevers, F_0 die für die Schwingung des Cantilevers ausgeübte Kraft, ω_d die Schwingungsfrequenz des Cantilevers, t die Zeit und k_{eff} die effektive Federkonstante des Cantilevers. Tritt nun eine Wechselwirkung zwischen Probe und Spitze auf, kommt es zu einer Veränderung der effektiven Federkonstanten k_{eff} . Die Änderung kann mit folgender Gleichung berechnet werden:

$$k_{\text{eff}} = k_{\text{F}} + \frac{\delta F}{\delta z} \quad (2.43)$$

k_F stellt hier die Federkonstante des Cantilevers dar. $\delta F/\delta z$ entspricht dem auf die Probe wirkenden Kräftegradienten. Aufgrund der beeinflussten Federkonstante kommt es zu einer Veränderung der Resonanzfrequenz und damit auch der Amplitude der Schwingung. Mit Hilfe des reflektierten Lichts und des Photodetektors ist es möglich, die Frequenz und auch die Amplitude zu ermitteln. An die Piezoelemente wird nun eine Spannung angelegt und somit eine Bewegung des Cantilevers erzeugt, bis wieder die zu Beginn des Experiments vorgegebenen Werte der Frequenz oder Amplitude vorliegen.[148]

Durch den Einsatz dynamischer Methoden kann die auf die Probe wirkende Kraft auf Werte zwischen 0.1 und 1 nN reduziert werden, wodurch eine Beschädigung der Probe verhindert wird. Während bei dem Nicht-Kontakt-Modus niemals ein direkter Kontakt zwischen Spitze und Probe vorliegt, tritt bei dem Intermittent-Kontakt-Modus ein kurzer Kontakt auf. Dieser Kontakt kann gegebenenfalls zu einer Beeinträchtigung der Probe führen, weshalb die Messparameter hierbei exakt auf die Probe angepasst werden müssen.



3

Experimenteller Teil

3.1. Chemikalien

N-Isopropylacrylamid (NIPAM; Aldrich, 97 %) und *N*-Isopropylmethacrylamid (NIPMAM; Aldrich, 97 %) wurden in *n*-Hexan umkristallisiert. Der Vernetzer *N,N'*-Methylenbisacrylamid (BIS; Sigma-Aldrich, 99 %), die Tenside Natriumdodecylsulfat (SDS; Sigma-Aldrich, $\geq 99\%$) und Natriumdecylsulfat (SDeS; Fluka; $\geq 99\%$) sowie der Initiator Ammoniumpersulfat (APS; Sigma-Aldrich, $\geq 98\%$) wurden ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Pyren (Sigma; $\geq 99\%$) wurde ebenfalls ohne weitere Aufreinigung verwendet. Für alle Experimente wurde Reinstwasser eingesetzt, das von einem Arium®pro VF System (Satorius Stedim) bezogen wurde. *N-n*-Propylacrylamid (NNPAM) wurde mit Hilfe einer Schotten-Baumann Reaktion nach der von Hirano *et al.*[150] beschriebenen Vorschrift synthetisiert. Hierfür wurde Acryloylchlorid (Aldrich, 98 %), *n*-Propylamin (Fluka, 99 %), Triethylamin (Grüssing, 99 %) und Methylenchlorid (p.A.) eingesetzt.

3.2. Synthesen

3.2.1. Synthese von *N-n*-Propylacrylamid

Das Monomer *N-n*-Propylacrylamid (NNPAM) wurde mit Hilfe einer Schotten-Baumann Reaktion nach der von Hirano *et al.*[150] beschriebenen Synthese hergestellt. Hierfür wurden 35.4 g (0.6 mol) *n*-Propylamin und 82.5 mL (0.5 mol) Triethylamin in 200 mL Dichlormethan gelöst. Anschließend wurde eine Lösung aus Acryloylchlorid (45.3 g, 0.6 mol) und 100 mL Dichlormethan über 3 h unter Rühren zugetropft. Während des Zutropfens wurde die Lösung mit Hilfe eines Eisbads gekühlt ($T \approx 0^\circ\text{C}$) und nach vollständiger Zugabe für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde die Reaktionslösung mit einer NaHCO_3 -Lösung (10 Gew.-%) gewaschen, mit MgSO_4 getrocknet und anschließend filtriert. Das Lösungsmittel wurde mit Hilfe eines Rotationsverdampfers entfernt und das resultierende Produkt unter Vakuum destilliert ($T \approx 115^\circ\text{C}$, $p \approx 10\text{ mbar}$). Die Reaktion ergab eine Ausbeute zwischen 30 und 40 %.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, D_2O): $\delta/\text{ppm} = 6.23$ (dd, 1H, $^2\text{J}=1.6\text{ Hz}$, $^3\text{J}=17\text{ Hz}$), 6.21 (dd, 1H, $^2\text{J}=10.2\text{ Hz}$, $^3\text{J}=17\text{ Hz}$), 6.00 (s, 1H), 5.75 (dd, 1H, $^2\text{J}=1.6\text{ Hz}$, $^3\text{J}=10.2\text{ Hz}$), 3.24 (dt, 2H, $^3\text{J}=6.0\text{ Hz}$, $^3\text{J}=7.1\text{ Hz}$), 1.55 (sext, 2H, $^3\text{J}=7.1\text{ Hz}$, $^3\text{J}=7.4\text{ Hz}$), 0.92 (t, 3H, $^3\text{J}=7.4\text{ Hz}$).

3.2.2. Allgemeine Synthesevorschrift für die Mikrogelsynthese

Alle Synthesen wurden in einem Dreihalskolben (250 mL), der mit einer mechanischen Rührvorrichtung, einem Rückflusskühler und einer Stickstoffzuleitung ausgestattet war, durchgeführt. Für die Synthese wurden 150 mL einer Lösung aus dem Vernetzer (BIS) und einem oder mehreren Acrylamiden (NNPAM, NIPAM, NIPMAM) vorgelegt. Die exakten Mengen sind in den folgenden Abschnitten aufgeführt. Die Lösung wurde auf 70°C erhitzt und für 1 h unter ständigem Rühren mit Stickstoff begast. Anschließend wurde die Reaktion durch Zugabe von 1 mL einer Initiatorlösung mit einer Konzentration von 2.71 mM gestartet. Bei Synthesen in Gegenwart von Tensid wurde dieses 10 min vor der Initiierung zugegeben. Nach einer Reaktionsdauer von 4 Stunden wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und über Nacht gerührt. Anschließend wurde die erhaltene Dispersion aufgereinigt.

Hierfür wurde die Dispersion zentrifugiert, der Überstand entfernt und erneut Wasser zugegeben. Diese Prozedur wurde 5 mal wiederholt.

3.2.3. Homopolymermikrogele

Synthese mit unterschiedlichen Tensidkonzentrationen

Im Rahmen der Arbeit wurden Mikrogele aus den thermoresponsiven Monomeren NNPAM, NIPAM und NIPMAM nach der allgemeinen Synthesevorschrift mit unterschiedlichen Tensidkonzentrationen synthetisiert. Die Stoffmenge des jeweiligen Monomers betrug hierbei immer 11.05 mmol. Bei allen Synthesen wurde die gleiche Stoffmenge des Vernetzers BIS von 0.62 mmol eingesetzt. Dies entspricht einer Vernetzerkonzentration von 5.4 Mol-% bezogen auf die Stoffmenge von NNPAM, NIPAM oder NIPMAM. In den Synthesen kamen zwei unterschiedliche Tenside zum Einsatz: Natriumdodecylsulfat (SDS) und Natriumdecylsulfat (SDeS). Die Tensidkonzentration der Synthesen mit SDS betrug 0 mM, 0.17 mM, 0.35 mM, 0.69 mM, 1.11 mM, 1.68 mM und 2.08 mM. Bei den Synthesen mit SDeS kamen folgende Tensidkonzentrationen zum Einsatz: 1.11 mM, 3.75 mM, 7.5 mM und 12.5 mM. Alle angegebenen Konzentrationen beziehen sich auf die Reaktionslösung mit einem Volumen von 150 mL.

Synthese von NNPAM Mikrogelen mit unterschiedlichen Vernetzeranteilen

Die NNPAM Mikrogele mit verschiedenen Vernetzeranteilen wurden ebenfalls nach der allgemeinen Synthesevorschrift hergestellt. Auch hier wurde immer eine NNPAM Stoffmenge von 11.05 mmol verwendet. Bei allen Synthesen betrug die Tensidkonzentration 1.11 mM. Die Stoffmenge des Vernetzers BIS wurde variiert, wobei folgende Mengen eingesetzt wurden: 0.14 mmol (1.25 Mol-%), 0.28 mmol (2.5 Mol-%), 0.62 mmol (5.4 Mol-%), 0.83 mmol (7.5 Mol-%), 1.11 mmol (10 Mol-%), 1.66 mmol (15 Mol-%) und 2.21 mmol (20 Mol-%). Die angegebene Vernetzerkonzentration ist hierbei auf die Stoffmenge des Monomers NNPAM bezogen.

3.2.4. Copolymermikrogele

Tensidfreie Synthese von Copolymermikrogelen mit unterschiedlichen Zusammensetzungen

Für die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Copolymermikrogele wurden stets zwei der Monomere NNPAM, NIPAM und NIPMAM eingesetzt,

wodurch die Copolymersysteme NNPAM-*co*-NIPMAM, NNPAM-*co*-NIPAM und NIPAM-*co*-NIPMAM hergestellt wurden. Die Synthesen erfolgten nach der allgemeinen Synthesevorschrift, wobei beide Monomere in der Reaktionslösung vorgelegt wurden. Die Zusammensetzung der Partikel wurde variiert, indem die Monomere in der Reaktionslösung in unterschiedlichen molaren Anteilen eingesetzt wurden. Die Gesamtstoffmenge beider Monomere betrug hierbei immer 11.05 mmol. Bei allen Synthesen wurde die gleiche Stoffmenge des Vernetzers BIS von 0.62 mmol eingesetzt. Dies entspricht einer Vernetzerkonzentration von 5.4 Mol-% bezogen auf die Gesamtstoffmenge der eingesetzten Acrylamide. In den Reaktionslösungen der drei Systeme wurden folgende molaren Verhältnisse der copolymerisierten Monomere eingesetzt: 80 Mol-%:20 Mol-%, 60 Mol-%:40 Mol-%, 50 Mol-%:50 Mol-%, 40 Mol-%:60 Mol-% und 20 Mol-%:80 Mol-%. Alle angegebenen molaren Anteile beziehen sich auf die Gesamtstoffmenge der eingesetzten Acrylamide von 11.05 mmol.

Tensidgestützte Synthese von Copolymermikrogelen mit unterschiedlichen Zusammensetzungen und Tensidkonzentrationen

Wie bei der tensidfreien Synthese wurden Copolymermikrogele aus zwei der Monomere NNPAM, NIPAM und NIPMAM mit unterschiedlichen Zusammensetzungen hergestellt, wobei unterschiedliche Konzentrationen des Tensids SDS eingesetzt wurden. In den Reaktionslösungen der drei Systeme wurden folgende molaren Verhältnisse der copolymerisierten Monomere eingesetzt: 80 Mol-%:20 Mol-%, 60 Mol-%:40 Mol-%, 50 Mol-%:50 Mol-%, 40 Mol-%:60 Mol-% und 20 Mol-%:80 Mol-%. Alle angegebenen molaren Anteile beziehen sich auf die Gesamtstoffmenge der eingesetzten Acrylamide von 11.05 mmol. Bei der Synthese der NNPAM-*co*-NIPMAM Mikrogele wurden folgende Tensidkonzentrationen eingesetzt: 0.17 mM, 0.35 mM, 0.69 mM, 1.11 mM, 1.68 mM und 2.08 mM. Die Copolymersysteme NNPAM-*co*-NIPAM und NIPAM-*co*-NIPMAM wurden mit einer Tensidkonzentration von 1.11 mM hergestellt. Alle angegebenen Konzentrationen beziehen sich auf die Reaktionslösung mit einem Volumen von 150 mL.

3.2.5. Kern-Schale Mikrogele

Die Synthese der Kern-Schale Mikrogele erfolgte mit Hilfe einer Zwei-Stufensynthese. Zunächst wurden Kern Partikel nach der allgemeinen Synthesevorschrift hergestellt und in einem zweiten Reaktionsschritt mit einer NNPAM Schale versehen.

Synthese der Kern Partikel

Es wurden sowohl Homopolymerpartikel aus den Monomeren NNPAM, NIPAM und NIPMAM sowie Copolymerpartikel aus zwei der genannten Monomere hergestellt. Bei den Copolymersystemen wurde ein äquivalenter Anteil beider Acrylamide eingesetzt, wodurch die Copolymersysteme NNPAM_{50-co}-NIPMAM₅₀, NNPAM_{50-co}-NIPAM₅₀ und NIPAM_{50-co}-NIPMAM₅₀ synthetisiert wurden. Die Gesamtstoffmenge der Acrylamide betrug bei allen Synthesen immer 11.05 mmol. Bei allen Synthesen wurde die gleiche Stoffmenge des Vernetzers BIS von 0.62 mmol eingesetzt. Dies entspricht einer Vernetzerkonzentration von 5.4 Mol-% bezogen auf die Gesamtstoffmenge der Acrylamide. Bei allen Synthesen wurde das Tensid SDS zugesetzt. Die eingesetzte Tensidkonzentration betrug bei den Homopolymerpartikeln 1.07 mM und bei den Copolymerpartikeln 0.33 mM.

Synthese der NNPAM Schale bei unterschiedlichen Kern Partikeln mit konstanter Vernetzerkonzentration

Für die Schalensynthesen wurde entsprechend der allgemeinen Synthesevorschrift vorgegangen, wobei von der allgemeinen Synthesevorschrift abweichende Stoffmengen eingesetzt wurden. Außerdem wurden die Kern Partikel in der Reaktionslösung als Saatpartikel vorgelegt. Hierbei betrug die Konzentration der Saatpartikel immer 0.15 Gew.-%. Die Konzentration der APS-Lösung betrug bei der Schalensynthese 0.41 mM. Die Stoffmenge des eingesetzten Monomers NNPAM betrug bei allen Synthesen 6.19 mmol. Außerdem wurden 0.11 mmol des Vernetzers BIS eingesetzt. Dies entspricht einem molaren Anteil von 1.8 Mol-% bezogen auf die NNPAM Stoffmenge. Als Tensid wurde SDS eingesetzt, wobei die SDS-Konzentration 1.13 mM betrug. Alle Konzentrationen beziehen sich auf die Reaktionslösung mit einem Volumen von 150 mL.

Synthese der NNPAM Schale mit unterschiedlichen Vernetzerkonzentrationen bei Kern Partikeln aus NIPMAM

Es wurden Kern-Schale Partikel mit einem NIPMAM Kern und einer NNPAM Schale synthetisiert, wobei der Vernetzeranteil der Schale variiert wurde. Hierfür wurde wie bei der zuvor beschriebenen Schalensynthese vorgegangen. Alle Syntheseparameter blieben identisch. Lediglich die Stoffmenge des Vernetzers wurde verändert. Die molaren Anteile des Vernetzers betragen 1.8 Mol% (siehe oben), 5 Mol% und 9 Mol%. Die zugehörigen Stoffmengen betragen 0.11 mmol für 1.8 Mol-%, 0.31 mmol für 5 Mol-% und 0.56 mmol für

9 Mol-%. Die angegebenen Vernetzerkonzentrationen sind auf die Stoffmenge von NNPAM bezogen.

3.3. Analytische Methoden

3.3.1. Lichtstreuung

Dynamische Lichtstreuung

Temperaturabhängige Messungen wurden bei einem konstanten Streuwinkel von 60° mit einem Festkörperlaser (TOPTICA Photonics AG, Deutschland) bei einer Wellenlänge λ von 661.4 nm durchgeführt. Zur Aufnahme der Zeit-Intensitäts-Autokorrelationsfunktion $g^2(\tau)$ wurde ein ALV-6010 multiple- τ Korrelator (ALV-GmbH, Langen, Deutschland) verwendet. Bei jeder Temperatur wurde vor Beginn der Messungen eine Equilibrierungszeit von 20 min abgewartet.

Für winkelabhängige Messungen kamen zwei unterschiedliche Versuchsaufbauten zum Einsatz. Die erste Apparatur bestand aus einem Argon-Ionen Laser (Spectra Physics Stabillite 2017, Newport Corporation, USA) mit einer Wellenlänge λ von 514.5 nm. Als Korrelator diente ein multiple- τ digital Korrelator ALV-5000/E (ALV-GmbH, Langen, Germany). Für den zweiten Aufbau wurden ein Helium-Neon Laser (JDSU 1145/P, JDS Uniphone Corporation, USA) mit einer Wellenlänge λ von 632.8 nm verwendet. Zur Aufnahme von $g^2(\tau)$ kam ein Zwei-Kanal multiple- τ digital Korrelator zum Einsatz.

Alle Messungen bei unterschiedlichen Winkeln oder Temperaturen wurden mindestens drei mal wiederholt. Die Temperaturkontrolle erfolgte bei allen verwendeten Apparaturen mit einem wassertemperierten Dekalin-Bad. Zur Temperaturdetektion wurden Pt-100 Fühler mit einer Präzision von 0.01 K eingesetzt. Alle Messungen wurden in zylindrischen Küvetten mit einem Außendurchmesser von 10 mm mit stark verdünnten Proben ($c \leq 0.001$ Gew.-%) durchgeführt.

Für die korrekte Auswertung der experimentellen Daten bei unterschiedlichen Temperaturen wurden die Werte des Brechungsindex und der Viskosität korrigiert, da beide Parameter temperaturabhängig sind. Cho *et al.* haben gezeigt, dass die Temperaturabhängigkeit von Wasser sehr gut mit der folgenden Funktion beschrieben werden kann.[151]

$$\eta(T) = A[\Delta T + a\Delta T^2 + b\Delta T^3 + c\Delta T^4]^{-\gamma} \quad (3.1)$$

A , a , b , c und γ sind variable Parameter und ΔT ist die Differenz aus der jeweiligen Temperatur und einer Referenztemperatur T_0 . Mit Hilfe dieser Gleichung wurden experimentelle Daten aus Hardy *et al.*[152] und Zwolinski *et al.*[153] angenähert. Die hieraus erhaltenen Werte für die variablen Parameter aus Gl. 3.1 sind in Tabelle 3.1 aufgelistet.

Tabelle 3.1.: Auflistung der nach Gleichung 3.1 bestimmten Parameter zur Berechnung der Viskosität von Wasser in Abhängigkeit der Temperatur.

Parameter	H ₂ O
$A/(\text{cP}\cdot\text{K})$	802.25336
$a/(10^{-3}\cdot\text{K}^{-1})$	3.4741
$b/(10^{-5}\cdot\text{K}^{-2})$	-1.7413
$c/(10^{-8}\cdot\text{K}^{-3})$	2.7719
γ	1.53026
T_0/K	225.334

Die Temperaturabhängigkeit des Brechungsindex konnte ebenfalls berechnet werden. Dies wurde nach Bashkatov *et al.*[154] durch die Verwendung einer Cauchy Gleichung mit temperaturabhängigen Cauchykoefizienten durchgeführt.

$$n(\lambda, T) = A(T) + \frac{B(T)}{\lambda^2} + \frac{C(T)}{\lambda^4} + \frac{D(T)}{\lambda^6} \quad (3.2)$$

Hierbei ist λ die Wellenlänge des Lichts, T die absolute Temperatur und $n(\lambda, T)$ der wellenlängen- und temperaturabhängige Brechungsindex. $A(T)$, $B(T)$, $C(T)$ und $D(T)$ stellen temperaturabhängige Cauchykoefizienten dar. Mit Hilfe von Gl. 3.2 wurde zunächst der Verlauf von experimentell bestimmten Brechungsindizes bei unterschiedlichen Temperaturen und Wellenlängen beschrieben, wodurch die den jeweiligen Temperaturen zugehörigen Cauchykoefizienten bestimmt werden konnten. In Abbildung 3.1,a ist dies anhand von drei Temperaturen exemplarisch gezeigt. Die hiermit ermittelten Cauchykoefizienten wurden anschließend mit Polynomen 3. Grades angenähert, wodurch Gleichungen zur Berechnung der Parameter $A(T)$, $B(T)$, $C(T)$ und $D(T)$ in Abhängigkeit der Temperatur erstellt werden konnten. Dies erlaubte nun die Berechnung des Brechungsindex bei verschiedenen Wellenlängen und Temperaturen. Die mit Hilfe von Gl. 3.2 berechneten Brechungsindizes und die zugehörigen experimentellen Daten sind in Abbildung 3.1,b dargestellt. Anhand der Abbildung ist deutlich zu erkennen, dass die dargestellte Methode

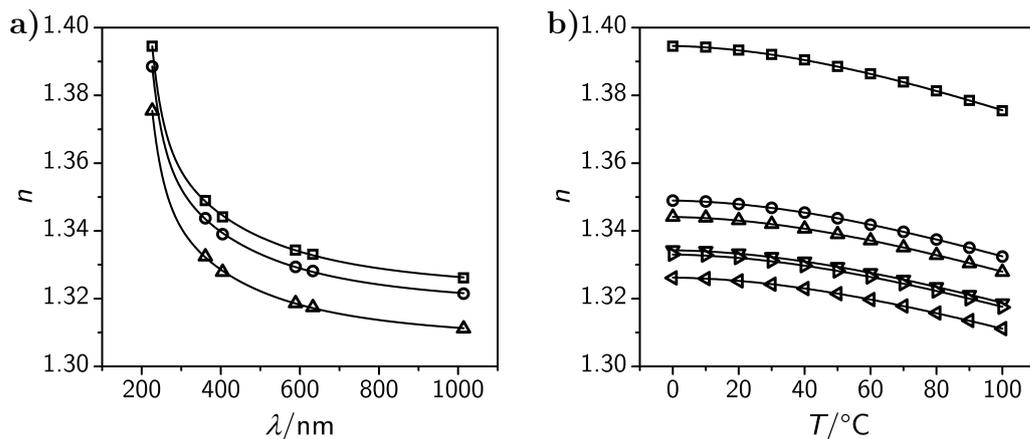


Abbildung 3.1.: a) Auftragung der bei unterschiedlichen Temperaturen bestimmten Brechungsindizes als Funktion der Wellenlänge des eingestrahlt Lichts. Die zugehörigen Temperaturen sind: 0°C (\square), 50°C (\circ) und 100°C (\triangle). b) Auftragung des Brechungsindex als Funktion der Temperatur. Die unterschiedlichen Symbole gehören zu verschiedenen Wellenlängen des Lichts: 226.50 nm (\square), 361.05 nm (\circ), 404.41 nm (\triangle), 589.00 nm (∇), 632.80 nm (\triangleright) und 1013.98 nm (\triangleleft). In beiden Graphen entsprechen die Symbole experimentellen Daten (Viskosität: [152, 153], Brechungsindex: [154]) und die durchgezogenen Linien den berechneten Werten.

mit den zugehörigen Parametern geeignet ist, den Brechungsindex bezüglich Wellenlänge und Temperatur zu korrigieren.

Statische Lichtstreuung

Die statischen Lichtstreuexperimente wurden bei unterschiedlichen Streuwinkeln mit einem Helium-Neon Laser (JDSU 1145/P, JDS Uniphone Corporation, USA) bei einer Wellenlänge λ von 632.8 nm durchgeführt. Als Detektoren dienten zwei Avalanche Photodioden. Die Temperaturkontrolle erfolgte mit einem wassertemperierten Toluol-Bad. Zur Temperaturdetektion wurden Pt-100 Fühler mit einer Präzision von 0.01 K eingesetzt. Alle Messungen wurden in zylindrischen Küvetten mit einem Außendurchmesser von 10 mm durchgeführt.

Die an den Detektoren erfasste Intensität bei unterschiedlichen Streuwinkeln wurde unter Berücksichtigung folgender Gleichung korrigiert:

$$I_{i,\Theta} = \frac{CR_{i,\Theta} \cdot \sin \Theta}{I_{\text{Mon}}} \quad (3.3)$$

Hier sind Θ der Streuwinkel und I_{Mon} die mit einer Monitordiode gemessene Intensität des eingestrahlt Lasers. $CR_{i,\Theta}$ ist die am Detektor erfasste Count-

Rate und $I_{i,\Theta}$ ist die Streuintensität bei dem jeweiligen Streuwinkel Θ . Der Index i steht für Standard, Lösungsmittel oder Probe.

Alle in dieser Arbeit angegebenen Streuintensitäten sind absolute Streuintensitäten. Diese wurden mit Hilfe der folgenden Gleichung berechnet.

$$I_{\text{abs},\Theta} = \frac{I_{\text{Probe},\Theta} - I_{\text{Lösungsmittel},\Theta}}{I_{\text{Standard},\Theta}} \cdot R_{\text{Standard},\Theta} \cdot \left(\frac{n_{\text{Lösungsmittel}}}{n_{\text{Standard}}} \right)^2 \quad (3.4)$$

$I_{\text{abs},\Theta}$ steht für die absolute Streuintensität beim Streuwinkel Θ , $I_{\text{Probe},\Theta}$ für die nach Gleichung 3.3 korrigierte Streuintensität der Probe, $I_{\text{Lösungsmittel},\Theta}$ für die nach Gleichung 3.3 korrigierte Streuintensität des Lösungsmittels, $I_{\text{Standard},\Theta}$ für die nach Gleichung 3.3 korrigierte Streuintensität des Standards und $R_{\text{Standard},\Theta}$ ist das Rayleigh-Verhältnis des Standards. $n_{\text{Lösungsmittel}}$ und n_{Standard} sind die Brechungsindizes des Lösungsmittels und des Standards.

Zusätzlich zu den bisher beschriebenen Korrekturen wurden die Intensitäten auch hinsichtlich der Reflektion des Laserlichts korrigiert. Zur Berechnung der reflektionskorrigierten Intensität $I_{\text{Reffkorr},\Theta}$ wurde folgende Beziehung verwendet:

$$I_{\text{Reffkorr},\Theta} = I_{\Theta} \cdot \left(\frac{1 - 2 \cdot r \cdot \frac{I_{180-\Theta}}{I_{\Theta}}}{(1 - r)^2} \right) \quad (3.5)$$

$I_{180-\Theta}$ ist die Intensität bei einem Streuwinkel von 180° und r ist der Reflektionskoeffizient für den Übergang des Lösungsmittels zum Glas.

3.3.2. Lichtabschwächungsmessungen

Lichtabschwächungsmessungen wurden mit Hilfe eines UV/Vis-Spektrometers Agilent 8453 (Agilent, USA) durchgeführt. Das Spektrometer war mit einem Dioden-Array als Detektor und einem 8-fach Probenhalter ausgestattet. Die Temperierung des Halters erfolgte mit einem Thermostaten der Firma Julabo und Wasser als Temperiermedium. Für eine präzise Temperaturdetektion wurden vier Pt-100 Fühler verwendet. Die Temperaturen der Positionen, die nicht mit einem Temperaturfühler bestückt waren, wurden durch eine nachträgliche Interpolation der Werte der benachbarten Positionen bestimmt. Alle Messungen wurden mit einer Heizrate von 3 K/h durchgeführt und die Lichtabschwächung wurde in Zeitintervallen von 30 s aufgezeichnet. Aufgrund der geringen Heizrate entsprechen die erhaltenen Daten dem equilibrierten Zustand der untersuchten Partikel. Die Detektion der Lichtabschwächung erfolgte in einem Wellenlängenbereich von 400 nm bis 900 nm. Soweit nicht anders angegeben, wurden für die Arbeit die Werte bei 700 nm herangezogen. Alle Proben

wurden in Küvetten der Firma Hellma aus optischem Spezialglas (OS-100) oder Quarzglas (QS-100) mit einer Schichtdicke d von 10 mm vermessen. Die Konzentration der Proben betrug zwischen 0.0015 Gew.-% und 0.25 Gew.-%.

Die Lichtabschwächung und die Temperatur wurden mit unterschiedlichen Programmen als Funktion der Zeit erfasst. Ein im Rahmen dieser Arbeit verfasstes Programm ermöglicht eine einfache Verknüpfung der beiden Datensätze. Außerdem ist in dem Programm die Interpolation der Temperaturen für Messpositionen, die nicht mit einem Temperaturfühler ausgestattet waren, implementiert. Der Quellcode dieses Programms ist in Anhang B zu finden.

3.3.3. Fluoreszenzspektroskopie

Fluoreszenzexperimente wurden mit Hilfe eines Fluoreszenzspektrometers FP-8300 von Jasco (Jasco Germany GmbH, Deutschland) durchgeführt. Das Spektrometer war mit einem peltiertemperierten 4-fach Probenhalter ausgestattet. Die Temperaturpräzision betrug 0.1 K und die Temperatur wurde vor jeder Messung für 10 min konstant gehalten, um eine Equilibrierung der Proben sicher zu stellen. Alle Messungen wurden mit einer Anregungsbandbreite von 2.5 nm und einer Emissionsbandbreite von 2.5 nm durchgeführt. Die Anregungswellenlänge betrug 336 nm und das emittierte Signal wurde in einem Wellenlängenbereich von 350 nm bis 500 nm mit einer Auflösung von 0.5 nm detektiert. Als Messzellen wurden Quartzglasküvetten der Firma Hellma mit einer Schichtdicke d von 10 mm eingesetzt. Die Messungen wurden an nicht-begasten Proben durchgeführt. Für alle Messungen wurde Mikrogel in einer gesättigten Pyrenlösung ($c_{\text{Pyren}} \approx 6 \mu\text{M}$) verwendet, wobei die Mikrogelkonzentration abhängig von dem durchgeführten Experiment zwischen 0.01 Gew.-% und 0.1 Gew.-% betrug.

3.3.4. Rasterelektronenmikroskopie

Die Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen wurden mit einem Philips XL30 ESEM-FEG mit einer Beschleunigungsspannung von 3 kV erzeugt. Der Arbeitsabstand lag stets zwischen 5 mm und 6 mm. Für die Probenpräparation wurden 50 μl einer Mikrogellösung mit einer Konzentration von $\approx 5 \cdot 10^{-4}$ Gew.-% auf einen Silizium Wafer aufgebracht und anschließend an Luft bei Raumtemperatur getrocknet. Nachdem die Proben vollständig getrocknet waren, wurden die Partikel mit einer Goldschicht von ≈ 3 nm Dicke beschichtet, um die Leitfähigkeit zu erhöhen. Vor der Verwendung der Wafer wurden diese mit Ethanol gereinigt, in einem Plasmaofen für 10 min einer Sauerstoffatmosphäre

ausgesetzt und anschließend mit einer RCA Lösung (Lösungsmittelgemisch aus $\text{H}_2\text{O}:\text{NH}_3:\text{H}_2\text{O}_2$ im Verhältnis 5:1:1) gereinigt.

3.3.5. Rasterkraftmikroskopie

Zur Aufnahme der AFM-Bilder wurde ein Nanoscope III der Firma Digital Instruments verwendet. Die Messungen erfolgten bei Raumtemperatur im Intermittent-Kontakt-Modus (*tapping mode*). Die Spitze der verwendeten Cantilever (Tap300Al-G) hatte einen Radius von ≤ 10 nm, eine Resonanzfrequenz von ungefähr 300 kHz und eine Federkonstante von 40 N/m. Für die Probenpräparation wurden 50 μl einer verdünnten Mikrogeldispersion ($c \approx 5 \cdot 10^{-4}$ Gew.-%) auf einen Silizium Wafer aufgebracht und bei Raumtemperatur an Luft getrocknet. Wie bei den Rasterelektronenmikroskopieexperimenten wurden die Wafer vor der Verwendung mit Ethanol gereinigt, in einem Plasmaofen für 10 min einer Sauerstoffatmosphäre ausgesetzt und anschließend mit einer RCA Lösung (Lösungsmittelgemisch aus $\text{H}_2\text{O}:\text{NH}_3:\text{H}_2\text{O}_2$ im Verhältnis 5:1:1) gereinigt.

Homopolymer- mikrogele

Da die Bildung von thermoresponsiven Mikrogele ein sehr komplexer Prozess ist, besteht großes Interesse, die Abhängigkeit der strukturellen und physikalischen Eigenschaften der Systeme von der chemischen Struktur, den Synthesbedingungen sowie der Partikelmorphologie zu verstehen. Die einfachsten Systeme bestehen aus einem Vernetzer und einem Monomer, das thermoresponsive Eigenschaften in das Gel einbringt. Solche Systeme werden im Folgenden als Homopolymersysteme bezeichnet, da nur ein thermoresponsives Monomer vorliegt.

In der Literatur existieren bereits viele Arbeiten, in denen solche Systeme untersucht wurden. So wurde beispielsweise der Einfluss der Initiatorkonzentration, der Reaktionstemperatur und der Vernetzerkonzentration auf die Partikelgröße und das thermische Verhalten von NIPAM[56, 82, 105] und NIPMAM[24, 36] Mikrogele analysiert. Außerdem erfolgten Experimente zur Aufklärung der internen Struktur von Mikrogele mit Hilfe der Neutronenkleinwinkelstreuung[13, 108, 155, 156]. Auch der Einfluss der Tensidkonzentration auf die Partikelbildung wurde untersucht.[54, 82, 156]

Nach unserem Wissen existiert bisher jedoch noch keine vergleichende Studie, in der der Einfluss der chemischen Struktur von monosubstituierten Acrylamidderivaten auf die Mikrogelebildung und die dabei erhaltenen thermischen Eigenschaften systematisch untersucht wurde. Dies ist vor allem für die Bildung komplexerer Morphologien, wie z. B. Copolymermikrogele oder Kern-Schale Systeme, relevant. Solche Mikrogele sind aufgrund ihres speziellen Pha-

senverhaltens für eine große Anzahl an Anwendungen interessant. Allerdings müssen hierfür die anwendungsspezifischen Eigenschaften kontrollierbar sein. Insbesondere die Partikelgröße und die Volumenphasenübergangstemperatur sowie der Verlauf des Phasenübergangs sind von Interesse. Um die Korrelation zwischen den Eigenschaften und der Monomerstruktur sowie den Synthesebedingungen verstehen zu können, bietet sich zunächst die Untersuchung einfacher Systeme (Homopolymere Mikrogele) an. Anschließend kann überprüft werden, ob die daraus ermittelten Zusammenhänge auch auf komplexere Systeme übertragbar sind. Deshalb wurden im Rahmen dieser Arbeit Homopolymere Mikrogele aus den Acrylamidderivaten *N-n*-Propylacrylamid (NNPAM), *N*-Isopropylacrylamid (NIPAM) und *N*-Isopropylmethacrylamid (NIPMAM) hergestellt.

In dem folgenden Kapitel werden die Forschungsergebnisse dieser Homopolymere Mikrogele vorgestellt. Hierbei steht der Einfluss der chemischen Struktur auf die Partikelgröße, die Morphologie und die Quelleigenschaften im Fokus. Üblicherweise wird für eine bessere Kontrolle der Partikelbildung Tensid eingesetzt, weshalb die Auswirkung der Tensidzugabe auf die unterschiedlichen Mikrogele ebenfalls ausführlich untersucht wurde.

In dem ersten Abschnitt dieses Kapitels werden zunächst die strukturellen und physikalischen Eigenschaften von NNPAM, NIPAM und NIPMAM Partikeln, die mit Hilfe einer tensidfreien Synthese hergestellt wurden, behandelt. Dadurch wird gewährleistet, dass unterschiedliche strukturelle und physikalische Eigenschaften mit der chemischen Struktur der Monomere erklärt werden können und ein Einfluss durch das Tensid ausgeschlossen ist. Alle Synthesen wurden unter identischen Bedingungen und mit gleichen Stoffmengen durchgeführt, weshalb ein direkter Vergleich möglich ist.

In dem zweiten Abschnitt wird der Einfluss des Tensids auf die Partikelbildung und das thermische Verhalten dargestellt. Hierfür wurden ebenfalls Homopolymere Mikrogele aus den bereits genannten Monomeren unter den selben Reaktionsbedingungen und mit identischen Stoffmengen hergestellt, wobei unterschiedliche Tensidmengen bei der Synthese zugegeben wurden. Als Tensid kamen sowohl Natriumdodecylsulfat (SDS) als auch Natriumdecylsulfat (SDeS) zum Einsatz.

4.1. Einfluss der Monomerstruktur auf die Mikrogelpartikel

4.1.1. Partikelgrößen und interne Morphologie

Analyse im getrockneten Zustand mit Hilfe von Mikroskopiemethoden

Für die Untersuchung der Abhängigkeit der strukturellen und physikalischen Eigenschaften von Mikrogelen von der Monomerstruktur wurden Homopolymermikrogele aus NNPAM, NIPAM und NIPMAM radikalisch mit einer Fällungs- bzw. Emulsionspolymerisation hergestellt. Als Vernetzer kam *N,N*-Methylenbisacrylamid (BIS) zum Einsatz. Die Stoffmenge der eingesetzten Acrylamide betrug jeweils 11.05 mmol und der Vernetzeranteil 5.4 Mol-% (bezogen auf die Stoffmenge des Acrylamids). Die Synthesen erfolgten für 4 h bei einer Reaktionstemperatur von 70 °C und einer Rührgeschwindigkeit von 400 rpm.

Die erhaltenen Mikrogele wurden zunächst mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie (AFM) und Rasterelektronenmikroskopie (REM) untersucht. Die REM-Messungen wurden bei Raumtemperatur im Hochvakuum und die AFM-Messungen bei Raumtemperatur gegen Luft durchgeführt. Um eine Zerstörung und Deformation der Partikel zu verhindern, wurde für die AFM-Messprozedur der Intermittent-Kontakt-Modus (*tapping mode*) verwendet.

In Abbildung 4.1 sind die REM-Aufnahmen (a-c) und daraus erstellte Häufigkeitsverteilungen der Partikeldurchmesser (d-e) gezeigt. Die AFM-Bilder der gleichen Mikrogele sind in Abbildung 4.2,a-c dargestellt. Aus diesen Bildern wurden ebenfalls Häufigkeitsverteilungen der Partikeldurchmesser erstellt (Abbildung 4.2,d-e). Für die Histogramme beider Methoden wurden mindestens 150 unterschiedliche Partikel ausgemessen. Zur Bestimmung des mittleren Partikeldurchmessers wurden die Größenverteilungen mit einer Gaußverteilung angenähert (schwarze Linien). Diese Näherung lieferte neben dem Mittelwert des Durchmessers \bar{D} auch die Halbwertsbreite (volle Halbwertsbreite auf halber Höhe), die nachfolgend als Fehler des Durchmessers angegeben ist. Die Gaußnäherung wurde unter Verwendung des Levenberg-Marquardt-Iterationsalgorithmus erhalten. Die mittleren Partikeldurchmesser \bar{D}_{REM} und \bar{D}_{AFM} sowie das Verhältnis der mit den unterschiedlichen Methoden bestimmten Partikeldurchmesser sind in Tabelle 4.1 aufgeführt.

Auf den REM- und AFM-Aufnahmen sind für alle verwendeten Monomere runde Partikel mit einer geringen Polydispersität zu erkennen. Dieses Ergeb-

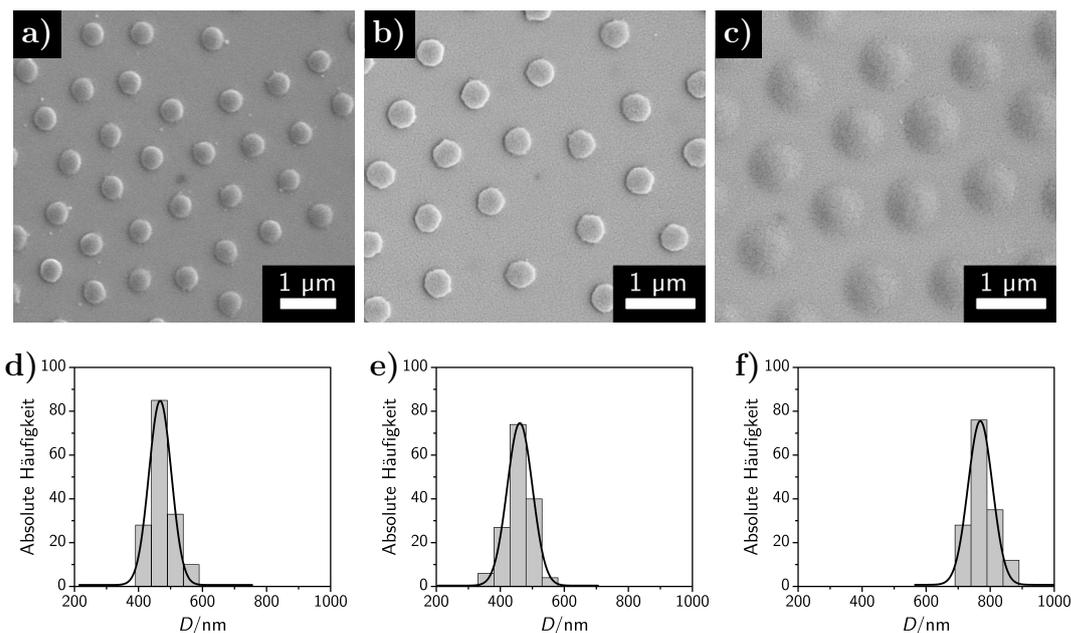


Abbildung 4.1.: REM-Aufnahmen der ohne Tensid synthetisierten **a)** NN-PAM, **b)** NIPAM und **c)** NIPMAM Mikrogele mit den zugehörigen Häufigkeitsverteilungen der Partikeldurchmesser (**d-e**). Bei den schwarzen Linien handelt es sich um Gaußverteilungen.

nis deckt sich mit den in der Literatur beschriebenen Resultaten für NIPAM Mikrogele [22, 56, 59, 62, 157, 158] und NIPMAM Mikrogele [24, 29, 54]. Ein Vergleich der Resultate der NN-PAM Partikel ist nicht möglich, da hierfür keine Daten in der Literatur vorliegen.

Bezüglich der Partikeldurchmesser liefern die zwei Mikroskopiemethoden abweichende Ergebnisse. Während die NIPMAM Partikel auf den AFM- und REM-Aufnahmen eine identische Größe besitzen, sind die NN-PAM und NIPAM Partikel auf den REM-Bildern ungefähr 40 % kleiner (siehe Tabelle 4.1). Zur Erklärung dieser Abweichung sollen nun Unterschiede und Gemeinsamkeiten der Probenpräparation und der physikalischen Grundlagen der Mikroskopiemethoden betrachtet werden.

Für beide Methoden wurden die Partikel auf einem Substrat abgeschieden und getrocknet. Alle hierbei relevanten Parameter (Substratmaterial, Reinigung des Substrats vor der Partikelabscheidung, Konzentration der Lösung, aufgebracht Lösungsvolumen sowie Trocknungszeit und -temperatur) waren identisch, wodurch diese nicht die Ursache für die unterschiedlichen Ergebnisse der AFM- und REM-Messungen darstellen können. Allerdings wurden die Partikel für die REM-Untersuchungen nach der Trocknung mit einer dünnen Lage

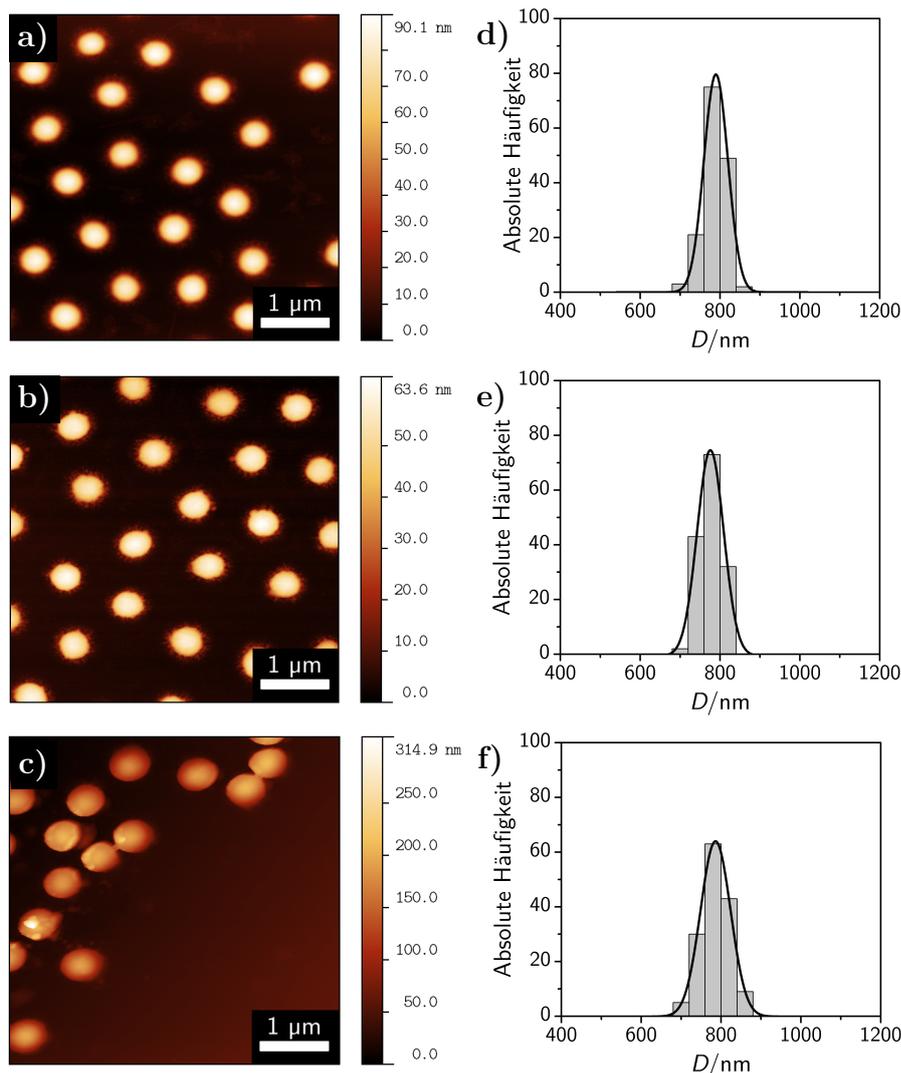


Abbildung 4.2.: AFM-Aufnahmen der ohne Tensid synthetisierten **a)** NN-PAM, **b)** NIPAM und **c)** NIPMAM Mikrogel mit den zugehörigen Häufigkeitsverteilungen der Partikeldurchmesser (**d-e**). Bei den schwarzen Linien handelt es sich um Gaußverteilungen.

aus Gold beschichtet. Hiermit wurde zum einen die Leitfähigkeit der Probe erhöht und zum anderen eine größere Anzahl an detektierbaren Sekundärelektronen erzeugt. Letztgenannter Effekt ergibt sich aus der höheren Ordnungszahl des Metalls gegenüber den Kohlenwasserstoffen der Mikrogel. Insgesamt wird durch die Beschichtung ein verbesserter Bildkontrast generiert.[145] Die Beschichtungsprozedur erfolgte im Vakuum und wurde mit allen Mikrogelen gleichzeitig durchgeführt, wodurch sichergestellt werden konnte, dass alle Partikel identischen Bedingungen ausgesetzt waren. Durch den geringen Umge-

Tabelle 4.1.: Auffistung der aus den REM- und AFM-Aufnahmen bestimmten mittleren Partikeldurchmesser \bar{D}_{REM} und \bar{D}_{AFM} . Zusätzlich ist das Verhältnis der Durchmesser beider Methoden angegeben.

Mikrogel	$\bar{D}_{\text{REM}}/\text{nm}$	$\bar{D}_{\text{AFM}}/\text{nm}$	$\bar{D}_{\text{REM}}/\bar{D}_{\text{AFM}}$
NNPAM	467 ± 83	790 ± 71	0.59
NIPAM	461 ± 90	776 ± 79	0.59
NIPMAM	769 ± 90	786 ± 89	0.98

bungsdruck während der Beschichtung könnte eine Verringerung der Partikelgröße auftreten, da Wasser, das sich nach dem Trocknungsvorgang noch im Netzwerk befindet, entfernt wird. Dieser Effekt müsste bei allen Partikeln auftreten, was jedoch bei NIPMAM nicht der Fall ist. Demnach scheint die Beschichtung im Vakuum nicht als Ursache für die Abweichungen beider Methoden in Frage zu kommen.

Neben der Probenpräparation können auch die während der Messung vorliegenden Umgebungsbedingungen für die Abweichungen verantwortlich sein, da sich diese bei AFM- und REM-Experimenten unterschieden haben. Während die elektronenmikroskopischen Aufnahmen im Hochvakuum erstellt wurden, erfolgte die Kraftmikroskopie bei Laborbedingungen. Da die Mikrogele für die REM-Messungen bereits unter verringertem Umgebungsdruck mit Gold beschichtet wurden und für NIPMAM keine unterschiedlichen Ergebnisse erhalten wurden, ist ein Einfluss des Hochvakuums während der Messung unwahrscheinlich. Daher kann angenommen werden, dass weder die Probenpräparation noch die Messbedingung für die abweichenden Resultate maßgebend ist.

Eine weitere mögliche Ursache stellt die Kombination der Struktur der Mikrogelpartikel mit den verschiedenen physikalischen Prinzipien der Messmethoden, insbesondere der damit einhergehenden Kontrasterzeugung, dar. Typischerweise zeigen Mikrogele eine inhomogene Verteilung des Quervernetzers aufgrund einer schnelleren Polymerisation des Vernetzers gegenüber den Acrylamiden NNPAM, NIPAM und NIPMAM.[58, 82, 103, 107] Dies führt zu der Ausbildung eines Vernetzergradienten mit einer Abnahme der Vernetzerdichte vom Inneren des Partikels zu den äußeren Bereichen. Daher bildet sich eine mehr oder weniger stark ausgeprägte Kern-Schale Struktur aus. Da es sich bei Mikrogele um flexible Systeme handelt, bleibt deren Form während des Trocknungsprozesses nicht erhalten. Dies äußert sich in einer Reduzierung der vertikalen Ausdehnung (Höhe) mit einer simultanen Vergrößerung der lateralen Dimension (Durchmesser).

Werden nun Partikel mit einem Vernetzergradienten auf einer Oberfläche abgeschieden und getrocknet, kann es zu der Ausbildung von zwei unterschiedlichen Bereichen kommen. Einen Bereich stellt das stärker vernetzte Innere der Partikel dar, das ähnlich einer harten Kugel auf der Oberfläche vorliegt. Bei dem zweiten Bereich handelt es sich um das weniger stark vernetzte Partikeläußere, das aus flach auf dem Substrat abgeschiedenen Ketten besteht. Dies ist dann mit einem Polymerfilm vergleichbar. Um nun das vollständige Mikrogel abbilden zu können, müssen sowohl das Innere als auch der schwach vernetzte äußere Bereich aufgelöst werden. Je nach Molekulargewicht und Ausprägung des Gradienten wird sich hierbei die Menge des Probenmaterials in dem äußeren Bereich und damit auch dessen Schichtdicke unterscheiden.

Für den Fall einer geringen Schichtdicke ist die Auflösung mit der Elektronenmikroskopie problematisch. Der Grund hierfür ist einerseits die hohe Energie der auftreffenden Elektronen und andererseits die unterschiedlichen Probenmengen von Kern und Schale. Aufgrund der hohen Energie der Elektronen werden nicht nur Sekundärelektronen (SE-Elektronen) von den sich an der Oberfläche befindlichen Molekülen ausgelöst, sondern auch aus dem Substrat. Dies führt zu einer verfälschten Darstellung der Oberfläche und zu einem Fehlen des schwach vernetzten Bereichs. Dieses Problem wird durch die deutlich größere Probenmenge und der daraus folgenden Höhe des stark vernetzten Kerns verstärkt, da der Kontrast der REM-Bilder hauptsächlich von der topographischen Beschaffenheit der Probe abhängt und deshalb sehr dünne Polymerschichten, die sich neben höheren Objekten befinden, nicht aufgelöst werden können. Durch die Beschichtung der Probe mit Gold wird das Auflösungsproblem noch verstärkt, da hierdurch dünne Polymerschichten nicht mehr vom Substrat zu unterscheiden sind. Als Folge aller genannten Effekte ergibt sich bei den REM-Experimenten eine apparente verringerte Partikelgröße, da der schwach vernetzte Bereich der Mikrogele nicht sichtbar ist.

Bei der Kraftmikroskopie hingegen wird das Bild aus der veränderten Auslenkung bzw. Schwingungsfrequenz des Cantilevers durch unterschiedliche Wechselwirkungen mit der Probe erzeugt. Daher können bei dieser Methode auch geringe Probenmengen und dünne Schichten abgebildet werden.

Dieser Unterschied könnte für die Erklärung der abweichenden Ergebnisse ausschlaggebend sein. Während bei der Elektronenmikroskopie nur der innere Bereich sichtbar ist, werden bei der Kraftmikroskopie die vollständigen Partikel abgebildet. Dies führt dazu, dass die Partikel auf den AFM-Aufnahmen einen größeren Durchmesser besitzen. Diese Annahme wird dadurch verstärkt,

dass auf den REM-Bildern der NNPAM und NIPAM Mikrogele deutlich helle Kanten erkennbar sind. Dies ist eine Folge des Kanteneffekts und spricht für eine relativ scharf abgegrenzte Probe, was einem steiferen und höheren Kern des Partikels entsprechen würde. Im Gegensatz hierzu sind bei NIPMAM keine hellen Kanten beobachtbar. Demnach scheinen hier weniger stark ausgeprägte Höhenunterschiede innerhalb eines Partikels vorzuliegen, was entweder durch eine abweichende interne Struktur, wie z. B. einen flacheren Gradienten, oder durch ein deutlich höheres Molekulargewicht eines Partikels erklärbar ist.

Allein aus der lateralen Ausdehnung der Partikel im adsorbierten Zustand kann keine definitive Aussage über die Partikelgrößen getroffen werden, da die Partikel dreidimensionale Objekte sind und deshalb auch die Partikelhöhe wichtig ist. Ein Vorteil der Kraftmikroskopie besteht in der Möglichkeit, neben der lateralen Ausdehnung auch die Partikelhöhe bestimmen zu können. Hierfür wurden aus den Höhenbildern der AFM-Messungen Höhenprofile erstellt. In Abbildung 4.3 sind Höhenprofile von jeweils fünf Partikeln der NNPAM, NIPAM und NIPMAM Mikrogele gezeigt.

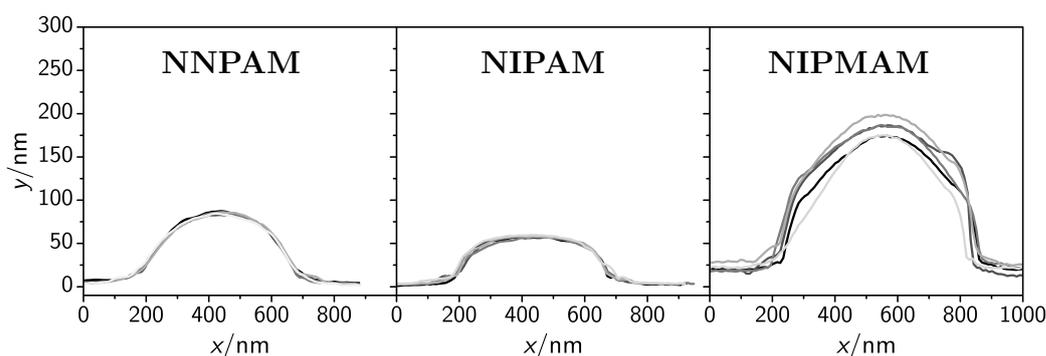


Abbildung 4.3.: Mittels AFM-Messungen erhaltene Höhenprofile von NNPAM, NIPAM und NIPMAM Mikrogele im getrockneten Zustand. Für jeden Mikrogeletyp sind exemplarisch fünf Höhenprofile gezeigt. Alle Partikel wurden im Intermittent-Kontakt-Modus (*tapping mode*) vermessen.

Die gute Übereinstimmung der Höhenprofile einer Partikelsorte zeigt, dass die dargestellten Profile repräsentativ sind. Es ist eindeutig zu erkennen, dass die NIPMAM Mikrogele eine deutlich größere vertikale Ausdehnung als die NNPAM und NIPAM Partikel besitzen, obwohl der Durchmesser annähernd gleich ist. Demnach liegt ein vergrößertes Höhen-zu-Durchmesser Verhältnis vor. Es beträgt für NIPMAM 0.23, für NNPAM und NIPAM hingegen nur 0.08 bzw. 0.11.

Mögliche Ursachen für das vergrößerte Höhen-zu-Durchmesser Verhältnis bei NIPMAM könnte eine größere Steifigkeit oder eine geringere Wechselwirkung mit dem Substrat sein. Allerdings kann es auch mit einem größeren Molekulargewicht der Partikel erklärt werden. Da es sich bei Mikrogelen um vernetzte Strukturen handelt, ist selbst bei einer hohen Wechselwirkung mit dem Substrat und einer hohen Flexibilität des Netzwerks die laterale Ausdehnung nach der Abscheidung begrenzt, da die Polymerketten über den Vernetzer kovalent verknüpft sind. Ist das Molekulargewicht eines Partikels hoch, ergeben sich im getrockneten Zustand höhere Partikel als bei Systemen mit einem niedrigeren Molekulargewicht. Über die Steifigkeit kann aus diesen Messungen keine Information gewonnen werden. Hierfür erfolgten Untersuchungen der dispergierten Partikel, deren Ergebnisse im Rahmen der Analyse des Quellverhaltens gezeigt werden. Bezüglich der Fragestellung, ob die abweichenden Ergebnisse der REM- und AFM-Experimente auf den Vernetzergradienten zurückzuführen sind, liefern die Höhenprofile ebenfalls keine zusätzlichen Informationen.

Aus den AFM-Messungen werden jedoch neben Höhenprofilen auch Phasenbilder, in denen materialbedingte Festigkeitsunterschiede aufgelöst werden können, erhalten.[159] Da bei einem Vernetzergradienten unterschiedliche Steifigkeiten innerhalb des Gels auftreten, ist es möglich, einen Gradienten mit Hilfe der Phasenbilder abzubilden. Die Phasenbilder der drei Homopolymer-systeme sind in Abbildung 4.4 dargestellt.

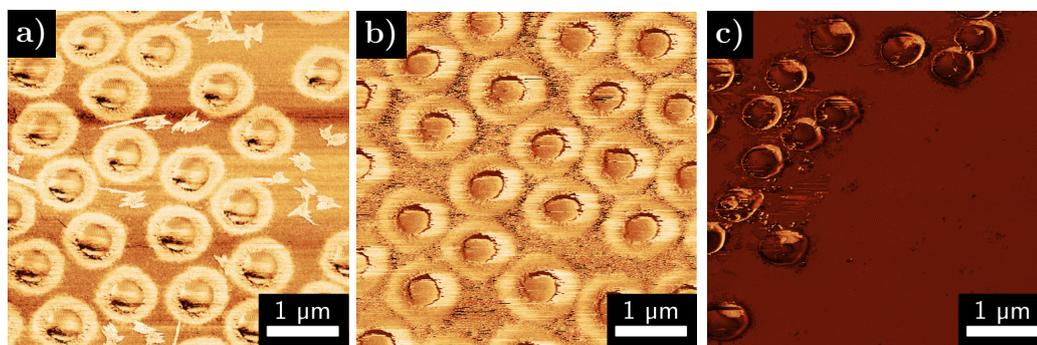


Abbildung 4.4.: Phasenbilder der ohne Tensid synthetisierten Mikrogele.
a) NNPAM, b) NIPAM und c) NIPMAM.

Die Bilder zeigen bei NNPAM und NIPAM eine Kern-Schale Struktur mit einer deutlich höheren Festigkeit im Inneren der Partikel. Demnach liegt hier ein Vernetzergradient vor. Aus den Phasenbildern wurde die Ausdehnung des festeren Bereichs bestimmt. Die Durchmesser betragen 483 nm für NNPAM und 461 nm für NIPAM. Diese Werte sind mit den aus den REM-Bildern bestimm-

ten Partikeldurchmessern im Rahmen der Messgenauigkeit identisch. Demnach ist auf den REM-Aufnahmen tatsächlich nur der feste Kern der Partikel zu erkennen. Bei NIPMAM sind in dem Phasenbild keine unterscheidbaren Bereiche feststellbar, weshalb sowohl auf den REM- als auch auf den AFM-Bildern die kompletten Partikel abgebildet sind. Allerdings bedeutet dies nicht zwangsläufig, dass kein Vernetzergredient vorliegt, da die NIPMAM Partikel bei einem identischen Durchmesser deutlich höher sind. Möglicherweise ist dies darauf zurückzuführen, dass die Partikel eine geringere Flexibilität oder ein höheres Molekulargewicht besitzen. Dadurch wäre die Abbildung eines scheinbar homogenen Systems möglich, was jedoch nicht der tatsächlichen Struktur entspricht. Außerdem könnte auch ein flacherer Gradient vorliegen. Dies hätte einen geringeren Unterschied zwischen der Festigkeit des Partikelinneren und des Partikeläußeren zur Folge, wodurch ebenfalls keine signifikanten Abweichungen auf den AFM-Phasenbildern sichtbar wären.

Eine definitive Aussage hierzu ist anhand der Mikroskopiebilder jedoch nicht möglich, da die Proben im eingetrockneten Zustand vorlagen und viele Parameter einen Einfluss auf die abgebildete Struktur haben können. Dieses Problem kann durch eine Charakterisierung der Partikel in Lösung behoben werden, was Bestandteil des nächsten Abschnitts ist.

Analyse der Partikel im dispergierten Zustand

Um Trocknungs- sowie Oberflächeneffekte ausschließen zu können und Informationen über die Mikrogelstruktur im dispergierten Zustand zu erhalten, war eine Untersuchung der Partikel in Lösung notwendig. Hierfür wurden winkelabhängige SLS-Messungen bei einer Temperatur von 15 °C durchgeführt, da sich bei dieser Temperatur alle Partikel im gequollenen Zustand befinden. In Abbildung 4.5,a sind die erhaltenen absoluten Streuintensitäten als Funktion des Streuvektors dargestellt.

Der Verlauf entspricht dem einer Kugel mit einem Minimum an einer Position q_{\min} . Je geringer q_{\min} ist, desto größer ist der Radius der Kugel. Aufgrund der nahezu identischen Positionen der Minima für die NNPAM sowie NIPAM Partikel und einem zu niedrigeren q -Werten verschobenen Minimum bei den NIPMAM Mikrogelen ist deutlich zu erkennen, dass die NIPMAM Partikel größer sind. Für eine quantitative Analyse der Kurven wurden diese sowohl mit dem Formfaktor einer homogenen Kugel (Gl. 2.17)[160], als auch mit dem *Fuzzy Sphere* Formfaktor (Gl. 2.18)[104] angenähert. Hierbei ergaben die Näherungen mit dem *Fuzzy Sphere* Formfaktor deutlich bessere Übereinstimmungen. Dies ist exemplarisch an der Messkurve von NIPMAM

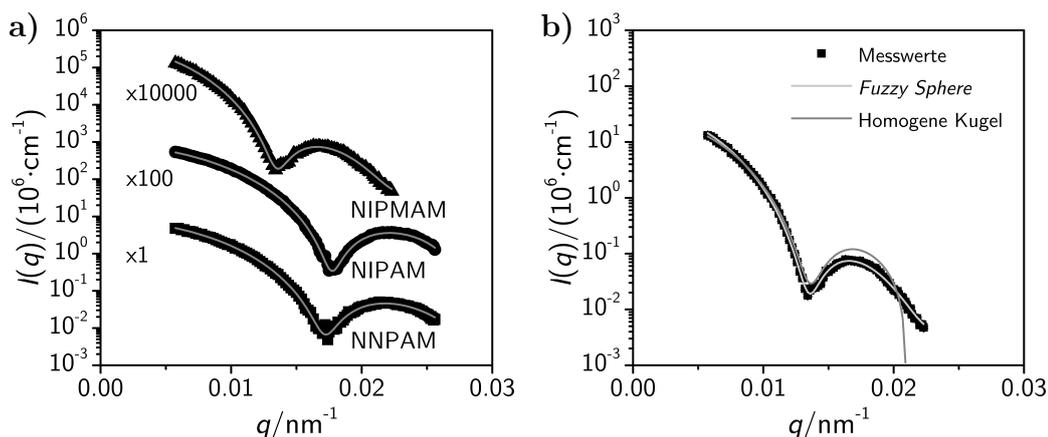


Abbildung 4.5.: a) Auftragung der absoluten Streuintensität gegen den Streuvektor q von NNPAM, NIPAM und NIPMAM. Die Kurven wurden bei einer Temperatur von 15°C gemessen. Demnach lagen alle Partikel im gequollenen Zustand vor. Für eine übersichtlichere Darstellung wurden die Intensitätswerte von NIPAM und NIPMAM mit 100 bzw. 10000 multipliziert. Der Intensitätsverlauf wurde mit Hilfe des *Fuzzy Sphere* Formfaktors[104] angenähert (graue Linien). b) Vergleich der Annäherung der NIPMAM-Streukurve mit dem *Fuzzy Sphere* Formfaktor (hellgraue Linie) und dem homogenen Kugelformfaktor[160] (dunkelgraue Linie).

in Abbildung 4.5,b gezeigt. Demnach liegen in allen Partikeln inhomogene Dichteverteilungen vor, was sich mit den in der Literatur beschriebenen Ergebnissen von NIPAM[104, 161] und NIPMAM[162] deckt. Die zur Näherung der Intensitätsverläufe ermittelten Formfaktoren von allen drei Systemen sind in Abbildung 4.5,a eingezeichnet. In Tabelle 4.2 sind die aus den Näherungen erhaltenen Partikelradien R_{Partikel} mit den zugehörigen Polydispersitäten ($\text{PD}_{\text{Partikel}}$) sowie die Werte von σ und q_{min} aufgelistet.

Die Partikelradien der NNPAM und NIPAM Mikrogele sind mit 300 nm und 284 nm annähernd gleich. Im Gegensatz hierzu weisen die NIPMAM Partikel mit einem Radius von 464 nm eine deutlich höhere Ausdehnung auf. Die ermittelten Polydispersitäten liegen bei allen Proben zwischen 5 und 7% und entsprechen damit den üblichen Werten für Mikrogele.[104, 108, 163]

Ein Vergleich der Werte mit den AFM-Ergebnissen zeigt, dass die gequollenen NNPAM und NIPAM Mikrogele in Lösung eine geringere Ausdehnung als im adsorbierten und getrockneten Zustand aufweisen. Hierfür ist die Flexibilität der Systeme verantwortlich, die dazu führt, dass die Partikel auf der Oberfläche nicht als harte Kugeln vorliegen, sondern das eine Verringerung der vertikalen Ausdehnung und eine Vergrößerung der lateralen Dimension

Tabelle 4.2.: Parameter der mit Hilfe des *Fuzzy Sphere* Formfaktors angenäherten Kurven der statischen Lichtstreuexperimente.

Mikrogel	$q_{\min}/(10^{-2} \text{ nm}^{-1})$	$R_{\text{Partikel}}/\text{nm}$	$\text{PD}_{\text{Partikel}}/\%$	σ/nm
NNPAM	1.73	300	5.2	20
NIPAM	1.77	284	6.8	16
NIPMAM	1.35	464	5.6	67

auftritt. Der Durchmesser der NIPMAM Partikel hingegen ist im gequollenen Zustand größer. Da die NIPMAM Partikel auf den AFM-Bildern jedoch höher sind, steht dieses Ergebnis in keinem Widerspruch zu den zuvor gezeigten Resultaten. Hieraus wird deutlich, dass für einen aussagekräftigen Größenvergleich von Mikrogelelen der dispergierte Zustand herangezogen werden muss.

Aus den SLS-Messungen folgt, dass die Partikelgröße von der Monomerstruktur beeinflusst wird. Für eine Erklärung dieses Phänomens muss der Bildungsmechanismus der Partikel und die Reaktivität der Monomere betrachtet werden. Die Größe der Partikel hängt stark von der Partikelanzahl ab. Diese wird zum einen durch die Polymerisationsgeschwindigkeit der Monomere und zum anderen durch die kritische Größe der Partikel bestimmt, ab der in **Phase II** (siehe Abschnitt 2.2) keine Aggregation der Vorstufenpartikel mehr auftritt. Ein Blick auf die molekulare Struktur der Monomere zeigt, dass bei NIPMAM an der reaktiven Gruppe (Vinylgruppe) ein Wasserstoffatom durch eine Methylgruppe substituiert ist (siehe Abbildung 4.6). Diese Methylgruppe bewirkt aufgrund der Hyperkonjugation und des damit

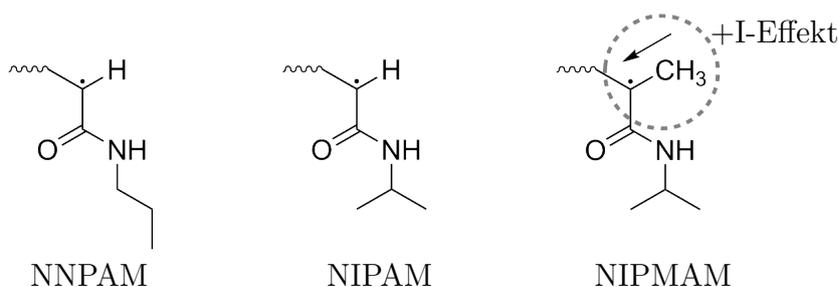


Abbildung 4.6.: Strukturformeln der unterschiedlichen Acrylamide in Form des während der Reaktion vorliegenden Radikals. **links**) NNPAM, **mitte**) NIPAM und **rechts**) NIPMAM. Bei NIPMAM wird das Radikal durch den von der Methylgruppe ausgehenden positiven induktiven Effekt stabilisiert, wodurch die Reaktionsgeschwindigkeit verringert ist.

verbundenen positiven induktiven Effekts eine Stabilisierung des bei der Reaktion auftretenden Radikals[164], wodurch die Reaktivität gegenüber NN-

PAM und NIPAM stark reduziert ist. Ein solcher Einfluss wurde in der Literatur für die Polymerisation von Acrylamid[165, 166] und Methacrylamid[167] gezeigt. Bei Acrylamid konnte eine Polymerisationsgeschwindigkeitskonstante von ungefähr $180001 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ beobachtet werden. Im Vergleich hierzu betrug der Wert für Methacrylamid lediglich $8001 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Duracher *et al.*[29] haben das Wachstum von NIPMAM Mikrogelen verfolgt, wobei eine verringerte Wachstumsgeschwindigkeit im Vergleich zu NIPAM festgestellt wurde. Während bei NIPAM das Partikelwachstum nach ca. 20 min abgeschlossen ist (siehe Wu *et al.*[82] und Meunier *et al.*[168]), dauert das Wachstum der NIPMAM Partikel unter identischen Bedingungen ca. 60 min. Genau nach Verstreichen dieser Reaktionszeiten ist auch der maximale Umsatz der Monomere erreicht, weshalb das langsamere Partikelwachstum eindeutig mit der geringeren Polymerisationsrate erklärt werden kann.

Wie zuvor beschrieben, hängt die Größe der bei der Synthese gebildeten Partikel stark mit der Partikelanzahl zusammen. Die Partikelbildungsgeschwindigkeit bei einer solchen Reaktion hängt linear von der Polymerisationsgeschwindigkeit ab[83]. Deshalb werden bei NIPMAM in der Anfangsphase der Reaktion weniger Partikel gebildet, die nach der kolloidalen Stabilisierung durch die geladenen Initiatorgruppen keine Aggregation mehr zeigen und als Wachstumskeime fungieren. Bei NNPAM und NIPAM hingegen kann aufgrund der höheren Geschwindigkeit der Polymerisation eine größere Anzahl an Partikeln gebildet werden. Dies führt zu der Entstehung von größeren NIPMAM Mikrogelen.

Zusätzlich zu den Partikelgrößen wurde über den *Fuzzy Sphere* Formfaktor auch die Ausdehnung des Dichtegradienten σ im Mikrogel erhalten. Für σ ergibt sich, wie bei den Partikelgrößen, ein identischer Wert bei NNPAM und NIPAM Systemen und ein höherer Wert bei NIPMAM Partikeln. Demnach ist die Ausdehnung des Bereichs mit einer abnehmenden Vernetzungsdichte bei NNPAM und NIPAM identisch und bei NIPMAM größer. Um eine Aussage darüber treffen zu können, ob der Gradientenbereich bei NIPMAM mit den anderen beiden Systemen vergleichbar ist, wurden die Radien der Partikelkerne mit einer homogenen Dichteverteilung R_{Box} nach Gl 2.20 berechnet. Hierbei zeigt sich, dass die Kerne der NIPAM und NNPAM Gele mit 220 nm eine identische Größe besitzen. Interessanterweise ist der NIPMAM-Kern mit 192 nm kleiner, obwohl die Gesamtausdehnung der Partikel größer ist. Der prozentuale Anteil des Kerns entspricht bei NNPAM 73% und bei NIPAM 77%, bei NIPMAM lediglich 42%.

Dieses Ergebnis lässt sich mit abweichenden Vernetzerverteilung erklären. Ein Großteil der NNPAM und NIPAM Partikel ist homogen vernetzt, was zu der großen Ausdehnung des Kerns führt. In dem Rest der Partikel nimmt die Dichte stark ab, weil der Anteil an eingebautem Vernetzer in diesem Bereich deutlich geringer ist. Das bedeutet, es liegt ein Gradient vor, der allerdings nur in einem weit von dem Partikelinneren entfernten Bereich stark ausgeprägt ist. Dieses Bild deckt sich mit den Ergebnissen der AFM-Phasenbilder. Hier liegt der Anteil der Kernausdehnung im Vergleich zum gesamten Partikel sowohl bei NNPAM als auch bei NIPAM bei 60%. Die Abweichungen der Werte der AFM-Aufnahmen (60%) zu den SLS-Messungen (73% bzw 77%) können mit dem unterschiedlichen Zustand der Partikel, also gequollen (SLS) und getrocknet (AFM), erklärt werden. Im Gegensatz zu den NNPAM und NIPAM Partikeln ist der Vernetzer in den gesamten NIPMAM Mikrogelen homogener verteilt. Hier nimmt der homogen vernetzte Kern einen geringeren Teil der Partikel ein und der folgende Gradient ist flacher. Das bedeutet, die Abnahme der Dichte erfolgt weniger sprunghaft. Deshalb kann auf den Phasenbildern kein Gradient beobachtet werden. Dies wird durch das höhere Molekulargewicht der NIPMAM Mikrogele und der damit einhergehenden größeren Menge an Polymerketten verstärkt, da diese auf die gleiche Fläche (Durchmesser) wie die der anderen beiden Systeme verteilt werden müssen.

Nun stellt sich die Frage, wie diese unterschiedlichen Verteilungen zu Stande kommen. Hier ist erneut der Blick auf den Bildungsmechanismus und die Polymerisationskinetik hilfreich. Der Vernetzergradient in einem Mikrogel ist eine Folge der unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten von Vernetzer und den restlichen Monomeren. Bei NIPMAM ist der Geschwindigkeitsunterschied aufgrund der radikalstabilisierenden Methylgruppe jedoch deutlich größer als bei NNPAM und NIPAM, wodurch zu Beginn der Reaktion viel von dem schnell reagierenden Vernetzer umgesetzt wird, während ein großer Anteil der NIPMAM Moleküle noch nicht reagiert. Dies führt zu der Bildung von Polymeren, die zu einem Großteil aus dem Vernetzer bestehen. Diese besitzen keine Thermoresponsivität bzw. der Phasenübergang ist aufgrund des großen Vernetzeranteils höher als die Reaktionstemperatur, weshalb kein Kollaps der Ketten auftritt und diese in Lösung verbleiben. Dadurch stehen sie bei der Keimbildung und den anschließenden Aggregationsprozessen nicht zur Verfügung, weshalb der Vernetzeranteil im Inneren der Partikel geringer ist. Allerdings können die Ketten im weiteren Verlauf der Reaktion in die gebildeten

Vorstufen-Partikel und auch Primärpartikel durch Ad- und Absorptionsprozesse eingebaut werden.

Demnach spielt der Eintritt, der im Laufe der Reaktion gebildeten Oligomere in die Partikel, eine bedeutende Rolle. Bei NIPMAM ist die Triebkraft für diesen Prozess geringer als bei NNPAM und NIPAM. Dies folgt aus der höheren VPTT der Gele und aus der geringeren Differenz zwischen VPTT und Reaktionstemperatur. Durch die Reaktion von Oligomeren mit noch vorhandenen Vernetzermolekülen oder in Lösung befindlichen Polymerketten, die aus dem Vernetzer bestehen, kann die Hydrophobie der Oligomere erhöht werden, wodurch Ad- und Absorptionsprozesse begünstigt werden. Dies führt letztendlich zu einem Einbau in die äußeren Bereiche der Partikel. Allerdings werden nicht alle Ketten eingebaut, sondern ein großer Teil verbleibt in Form von wasserlöslichem Polymer in Lösung.

Für den Fall, dass diese Begründung korrekt ist, müsste bei NIPMAM der Anteil an wasserlöslichem Polymer, das nach der Reaktion vorliegt, höher als bei NNPAM und NIPAM sein. Für eine Überprüfung dieser Annahme wurden die Reaktionslösungen nach Beendigung der Reaktion zentrifugiert und anschließend das Zentrifugat und das Präzipitat getrennt. Danach erfolgte eine Bestimmung der Masse an wasserlöslichem Polymer im Zentrifugat sowie der Masse an gebildetem Mikrogel (Präzipitat). Hierbei stellte sich heraus, dass bei NNPAM 10 %, bei NIPAM 19 % und bei NIPMAM 50 % der entstandenen Polymere (sowohl wasserlösliche Ketten als auch Mikrogel) im Zentrifugat als Polymerketten vorlagen. Demnach wird bei der Bildung der NIPMAM Partikel, verglichen mit NNPAM und NIPAM, ein deutlich größerer Anteil der eingesetzten Monomere nicht in die Mikrogele eingebaut. Dies zeigt, dass die Erklärung der unterschiedlichen Vernetzerverteilungen über die abweichenden Reaktionsgeschwindigkeiten sowie die geringere Triebkraft der NIPMAM Oligomere, in die vorhandenen Partikel einzudringen, einen plausiblen Ansatz darstellt.

Es besteht jedoch auch die Möglichkeit, dass der Unterschied durch einen geringeren Gesamtvernetzeranteil im NIPMAM Mikrogel zu Stande kommt. Aus einer Arbeit von Meyer *et al.*[104] ergibt sich für NIPAM Partikel eine Ausdehnung des Kerns von 53 %, was 20 % unter dem Wert dieser Arbeit liegt. Allerdings wurden die Partikel von Meyer *et al.* mit einem Vernetzeranteil von 1.4 Mol-% synthetisiert, während bei den für diese Arbeit hergestellten Partikeln ein Vernetzeranteil von 5.4 Mol-% eingesetzt wurde. Demnach könnte

eine geringere Vernetzerkonzentration für den kleineren Wert bei NIPMAM verantwortlich sein.

Die Bestimmung der tatsächlich eingebauten Vernetzermenge ist experimentell sehr schwierig, da die chemischen Strukturen von Vernetzer und Monomer sehr ähnlich sind und zusätzlich der Anteil des Vernetzers sehr gering ist. Damit liefern NMR- oder IR-Experimente, sofern eine Unterscheidung von Vernetzer und Monomer möglich ist, sehr ungenaue Daten. Eine Möglichkeit besteht jedoch in der Bestimmung der maximalen Quellfähigkeit der Partikel α_{\max} , da diese mit dem eingebauten Vernetzeranteil korreliert.[10, 53, 56, 57, 58, 59, 60] Diese Größe wurde mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung bestimmt. Gleichzeitig wurde mit DLS-Experimenten auch der Phasenübergang der Partikel untersucht. Die Ergebnisse sind Bestandteil des folgenden Abschnitts.

4.1.2. Quellverhalten der Mikrogele

Dynamische Lichtstreuung

Bei dynamischen Lichtstreuexperimenten wird die Bewegung der Teilchen analysiert und die Größe anschließend aus der Partikeldynamik bestimmt.[169] Dies funktioniert unter der Annahme, dass die beobachteten Dynamiken einer reinen translatorischen Diffusion zugeordnet werden können. Um dies zu überprüfen, wurden zunächst winkelabhängige Experimente im vollständig kollabierten und gequollenen Zustand der Partikel durchgeführt und die erhaltenen Relaxationsraten Γ gegen das Quadrat des Streuvektors q^2 aufgetragen. Die NNPAM Messungen wurden bei 15 °C und 40 °C, die NIPAM Messungen bei 20 °C und 50 °C und die NIPMAM Messungen bei 30 °C und 60 °C durchgeführt. Zur Analyse aller Autokorrelationsfunktionen wurde die inverse Laplace-Transformation (CONTIN) und die Kumulantenmethode verwendet. Die Auswertungen ergaben vergleichbare Ergebnisse. Alle in der folgenden Arbeit dargestellten Resultate wurden über CONTIN erhalten. In Abbildung 4.7,a sind exemplarisch die ermittelten Relaxationsratenverteilungen der kollabierten Mikrogele bei einem Streuvektor von $1.63 \cdot 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$ gezeigt.

Die Messungen ergaben für alle Proben monomodale Relaxationsratenverteilungen. Demnach liegt nur eine detektierbare Partikelspezies vor, was mit den Mikroskopieergebnissen übereinstimmt. Die geringe Halbwertsbreite der Verteilungen bestätigt zusätzlich die niedrige Polydispersität der Proben. Entsprechende monomodale Verteilungen wurden sowohl im gequollenen als auch im kollabierten Zustand bei allen Streuwinkeln und damit bei allen untersuchten Streuvektoren q erhalten.

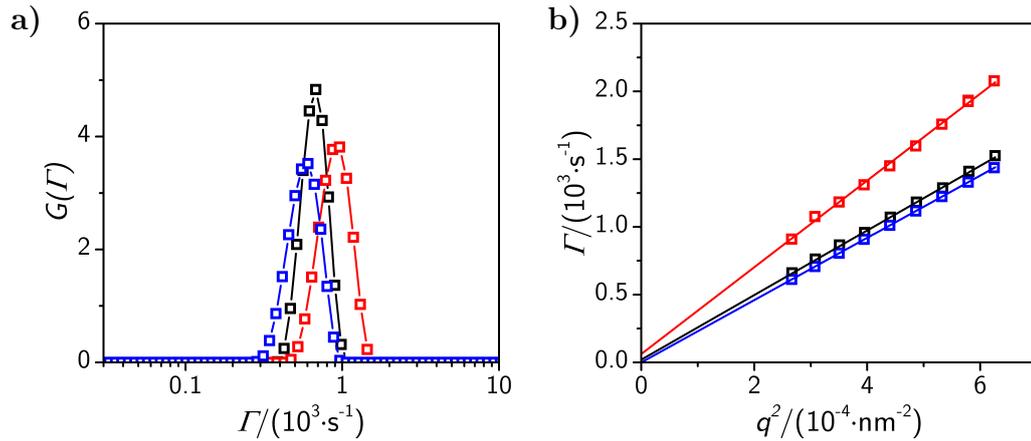


Abbildung 4.7.: **a)** Relaxationsratenverteilungen der kollabierten NN-PAM Mikrogele (\square) NIPAM Mikrogele (\square) und NIPMAM Mikrogele (\square) bei einem Streuvektor von $1.63 \cdot 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$. **b)** Auftragung der mittleren Relaxationsraten gegen q^2 . Die durchgezogenen Linien entsprechen linearen Regressionen, deren Steigungen zur Berechnung der translatorischen Diffusionskoeffizienten verwendet wurden. Die Zuordnung der Symbole entspricht der aus Graph **a)**.

Die bei unterschiedlichen Streuvektoren ermittelten mittleren Relaxationsraten der kollabierten Systeme wurden als Funktion von q^2 aufgetragen (siehe Abbildung 4.7,b) und linear angenähert. Bei allen Mikrogele ergaben sich im gequollenen und kollabierten Zustand Ursprungsgeraden. Demnach gehört die beobachtete Dynamik zu der Translationsdiffusion der Partikel, weshalb eine Bestimmung des Diffusionskoeffizienten aus der Steigung möglich war. Mit Hilfe der Stokes-Einstein-Gleichung (Gl. 2.30) konnte daraus der hydrodynamische Radius berechnet werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.3 aufgeführt.

Tabelle 4.3.: Auflistung der hydrodynamischen Radien der Mikrogele im gequollenen und kollabierten Zustand sowie des maximalen Quellverhältnisses α_{\max} . Die Fehler der Radien entsprechen einer abgeschätzten Abweichung von 5%. Dieser Wert beinhaltet neben der Messungenauigkeit auch die Polydispersität der Probe. Für den Fehler von α_{\max} wurde die Fehlerfortpflanzung nach Gauß angewendet.

Mikrogel	$R_{h,geq}/\text{nm}$	$R_{h,kol}/\text{nm}$	α_{\max}	$R_{\text{Partikel}}/R_{h,kol}$
NNPAM	291 ± 15	146 ± 7	7.9 ± 1.7	1.03
NIPAM	297 ± 15	139 ± 7	9.8 ± 2.1	0.96
NIPMAM	431 ± 22	211 ± 11	8.5 ± 1.8	1.07

Der hydrodynamische Radius der gequollenen Mikrogele ist im Rahmen der Messgenauigkeit für NNPAM und NIPAM gleich und für NIPMAM deutlich größer. Dieses Ergebnis bestätigt das Resultat der statischen Lichtstreuung. Zusätzlich wurden die Partikelgrößen im kollabierten Zustand bestimmt. Auch hier ist die deutlich größere Ausdehnung der NIPMAM Partikel feststellbar. Da die Partikelgröße von vielen Parametern (z. B. Monomerkonzentration, Vernetzeranteil, Reaktionstemperatur und Initiatorkonzentration) abhängt, wird an dieser Stelle auf einen direkten Vergleich der Werte mit der Literatur verzichtet. Allerdings ist die Größenordnung der NIPAM und NIPMAM Partikel mit den in der Literatur veröffentlichten Systemen vergleichbar.[22, 29, 54, 56] Für NNPAM liegen keine Literaturdaten vor.

Aus den Partikelgrößen im kollabierten und gequollenen Zustand wurde nach Gleichung 4.1 die maximale Volumenänderung der Partikel berechnet. Diese Größe wird nachfolgend als das maximale Quellverhältnis α_{\max} bezeichnet.

$$\alpha_{\max} = \frac{V_{\text{geq}}}{V_{\text{kol}}} = \frac{R_{\text{h,geq}}^3}{R_{\text{h,kol}}^3} \quad (4.1)$$

V_{kol} und V_{geq} stehen für das Partikelvolumen im kollabierten und gequollenen Zustand. Unter der Annahme, dass sphärische Partikel vorliegen, kann die maximale Volumenänderung der Partikel über die dritte Potenz der hydrodynamischen Radien R_{h} ausgedrückt werden.

Die erhaltenen Werte von α_{\max} (siehe Tabelle 4.3) stimmen im Rahmen des Fehlers überein. Demnach ist die Flexibilität der Partikel identisch. Dies zeigt, dass die im vorherigen Abschnitt diskutierte geringere Ausdehnung des homogen vernetzten Kerns der NIPMAM Partikel nicht durch einen geringeren Vernetzeranteil zu Stande kommt. Im Fall einer niedrigeren Vernetzerkonzentration im Mikrogele wäre für α_{\max} ein höherer Wert zu erwarten, da bei einem geringen Vernetzeranteil eine höhere Flexibilität des Netzwerks und damit auch eine höhere Quellfähigkeit vorliegt.[10, 53, 56, 57, 58, 59, 60] Außerdem bestätigt dieses Ergebnis die Annahme, dass die unterschiedlichen Partikelhöhen der AFM-Aufnahmen auf das höhere Molekulargewicht und nicht auf verschiedene Steifigkeiten zurückzuführen sind.

Neben der Quellfähigkeit ist der Phasenübergang der Partikel von großem Interesse. Zur Untersuchung des Übergangs wurden die Partikelradien bei unterschiedlichen Temperaturen bestimmt. Die hierdurch erhaltenen Quellkurven (Auftragung des hydrodynamischen Radius gegen die Temperatur) für die verschiedenen Mikrogele sind in Abbildung 4.8,a gezeigt.

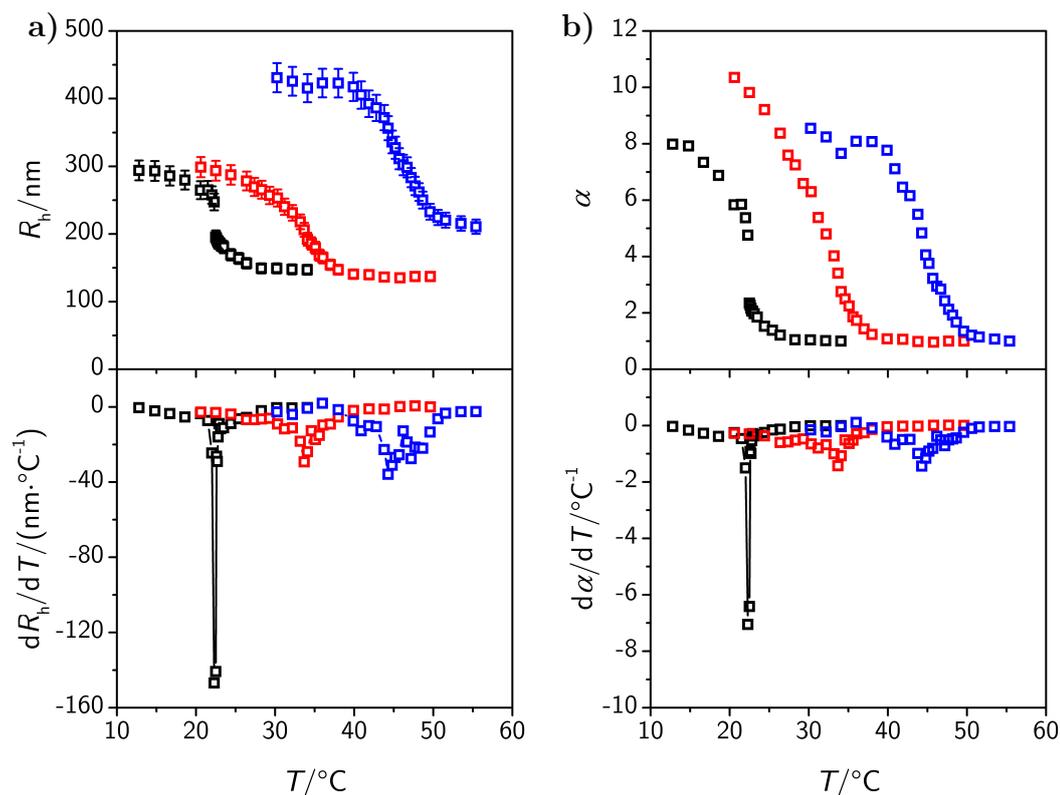


Abbildung 4.8.: a) Auftragung des hydrodynamischen Radius (oben) und der zugehörigen numerischen Ableitung 1. Ordnung (unten) als Funktion der Temperatur. b) Auftragung des Quellverhältnisses (oben) und der zugehörigen numerischen Ableitung 1. Ordnung (unten) als Funktion der Temperatur. In beiden Graphen sind die Werte für NNPAM (\blacksquare), NIPAM ($\color{red}\square$) und NIPMAM ($\color{blue}\square$) gezeigt.

Anhand der Graphen ist das thermo-responsive Verhalten der Partikel eindeutig erkennbar. Durch eine Temperaturerhöhung wurde die Löslichkeit des Polymernetzwerks verringert, wodurch eine Reduzierung der Partikelgröße und letztendlich auch ein Kollaps des Netzwerks ausgelöst wurde. Eine Ermittlung der VPTTs erfolgte durch eine Wendepunktsbestimmung der Quellkurven. Hierfür wurden die Kurven zunächst numerisch differenziert (siehe unteren Graphen in Abbildung 4.8,a) und anschließend das Maximum der Ableitung bestimmt. Daraus ergeben sich VPTTs von 22.3°C (NNPAM), 33.7°C (NIPAM) und 44.3°C (NIPMAM). Alle Werte stimmen mit den in der Literatur beschriebenen Übergangstemperaturen von NNPAM[94, 170, 171, 172], NIPAM[22, 56, 156, 173, 174, 175, 176] und NIPMAM[14, 24, 29, 54, 177, 178, 179] gut überein.

Ein weiterer interessanter Punkt ergibt sich aus der Betrachtung der Phasenübergangsbreite. Bei NNPAM ist ein deutlich schärferer Phasenübergang als bei NIPAM und NIPMAM beobachtbar. Dies äußert sich insbesondere durch die stark ausgeprägte Größenveränderung bei einer geringfügigen Überschreitung der VPTT. Bei NNPAM ist eine Größenverringerung von 71 nm bei einer Temperaturerhöhung von 22 °C auf 23 °C feststellbar. Bezogen auf die gesamte Verringerung der Größe um 147 nm (Vergleich von R_h bei 11 °C und 36 °C) entspricht dies einer Größenabnahme von 48 %. Im Gegensatz hierzu tritt bei NIPAM bei Überschreitung der VPTT (33.2 °C auf 34.1 °C) lediglich eine Größenänderung von 26 nm auf, was einer prozentualen Verringerung von 16 % entspricht. Für NIPMAM beträgt die Größenänderung bei einer Temperaturerhöhung von 44.3 °C auf 45.2 °C lediglich 29 nm, woraus sich eine Verringerung um 13 % ergibt. Bei beiden Systemen führt die Überschreitung der VPTT also zu einer deutlich geringeren Größenveränderung als bei NNPAM.

Da die NIPMAM Partikel größer sind, wurde für eine bessere Vergleichbarkeit der Partikel das Quellverhältnis der Partikel als Funktion der Temperatur bestimmt. Hierfür wurde Gleichung 4.1 verwendet, wobei $R_{h,geq}$ durch den Radius bei der jeweiligen Temperatur $R(T)_h$ ersetzt wurde.

$$\alpha = \frac{R(T)_h^3}{R_{h,kol}^3} \quad (4.2)$$

Die hiermit berechneten Werte sowie die zugehörige Ableitung 1. Ordnung sind in Abbildung 4.8,b als Funktion von T dargestellt. Es sind keine nennenswerten Unterschiede zu den zuvor diskutierten Auftragungen von R_h gegen T sowie den zugehörigen Ableitungen feststellbar. Der signifikante Unterschied der Phasenübergangsbreite ist sehr deutlich an den numerischen Ableitungen erkennbar. Zum einen ist der maximale Wert bei NNPAM deutlich gegenüber NIPAM und NIPMAM erhöht und zum anderen ist der Temperaturbereich, in dem der gesamte Phasenübergang abläuft, geringer.

Dies zeigt eindeutig, dass NNPAM Partikel einen signifikant schärferen Phasenübergang, der mit einem diskontinuierlichen Verlauf verglichen werden kann, aufweisen. Bei NIPAM und NIPMAM hingegen ist der Verlauf eindeutig kontinuierlich. Von Inomata *et al.* wurde bei Makrogelen ebenfalls ein schärferer Übergang für NNPAM beobachtet.[170] Allerdings ist der Unterschied bei den Mikrogelen deutlich stärker ausgeprägt, da die auf NNPAM und auch die auf NIPAM basierenden Makrogele einen diskontinuierlichen Verlauf gezeigt haben.

Zur Erklärung der abweichenden Übergangsbreiten von NNPAM und NIPAM sowie NIPMAM kommen zwei verschiedene Ursachen in Frage. Zum einen kann der schärfere Übergang mit der Verteilung des Vernetzers innerhalb des Mikrogels (siehe Abschnitt 2.3.2) und zum anderen mit der chemischen Struktur erklärt werden.

Der Verlauf des NNPAM Übergangs könnte damit erklärt werden, dass ein steilerer Vernetzergradient vorliegt. Hierbei würde der innere Teil des Mikrogels stark vernetzt sein. Dieser Kern würde dann auf eine Temperaturerhöhung mit einer sehr geringen Größenveränderung reagieren. Der äußere Bereich hingegen würde aus nahezu unvernetzten Ketten bestehen, die bei einer Überschreitung der VPTT simultan kollabieren. Im Gegensatz hierzu wäre der Gradient der anderen beiden Systeme flacher, wodurch ein breiterer, kontinuierlicher Übergang beobachtet werden könnte. Wie bereits zuvor eingehend anhand der SLS- und auch AFM-Messungen diskutiert wurde, ist für NNPAM und NIPAM kein Unterschied bei der Vernetzerverteilung feststellbar, weshalb unterschiedliche Verteilungen als Ursache ausgeschlossen werden können.

Deshalb liegt die Vermutung nahe, dass die chemische Struktur verantwortlich ist. Insbesondere die Alkylseitenkette scheint hierbei von Bedeutung zu sein, da diese bei NIPAM und NIPMAM identisch ist (verzweigte Isopropylgruppe) und bei NNPAM abweicht (lineare *n*-Propylgruppe). In der Literatur wurde das Verhalten von wässrigen Lösungen aus linearen Polymerketten, basierend auf NNPAM[180] und NIPAM[70], untersucht. In diesen Arbeiten wurde der zweite Virialkoeffizient als Funktion der Temperatur mittels statischer Lichtstreuung bestimmt, wodurch die Ermittlung der Θ -Temperatur möglich war. Die Θ -Temperaturen betragen 22.5 °C für NNPAM und 30.6 °C für NIPAM. Während bei NNPAM eine signifikante Reduzierung des Virialkoeffizienten bei einer Annäherung an die Θ -Temperatur beobachtet wurde, konnte für NIPAM eine kontinuierliche Verringerung festgestellt werden. Diese Verringerung trat in einem Temperaturintervall von ungefähr 8 °C auf. Demnach ist die Löslichkeit unterhalb der LCST bei NNPAM geringer von der Temperatur abhängig als bei NIPAM.

Weiterhin wurde das Verhalten der Ketten hinsichtlich der Aggregation bei Erreichen der Θ -Temperatur untersucht. Die Aggregation und eine damit einhergehende Größenveränderung der linearen Ketten entspricht bei Mikrogelen dem Phasenübergang. Zur Untersuchung wurde der hydrodynamische Radius mit DLS und der Gyrationradius mit SLS als Funktion der Temperatur bestimmt. Interessanterweise tritt bei NNPAM die Aggregation der Ketten di-

rekt an der Θ -Temperatur auf. Bei NIPAM hingegen ist eine stetig zunehmende Größenverringerng bis zu einer Temperatur von $\approx 32^\circ\text{C}$ erkennbar. Dieses unterschiedliche Verhalten lässt sich auf die Propylseitenkette zurückführen. Bei NNPAM liegt eine *n*-Propylgruppe vor, die eine relativ hohe Flexibilität aufweist, wodurch eine Konformationsänderung während des Phasenübergangs leicht möglich ist. Durch die Verzweigung der Kette in dem Monomer NIPAM ist die Flexibilität im Vergleich zu NNPAM reduziert. Bei dem Übergang der Polymere von dem gut löslichen zu dem schlecht löslichen Zustand werden zusätzlich zu dem Abbau von Wasserstoffbrückenbindungen der Amidgruppe Wassermoleküle, die zuvor an den hydrophoben Ketten aufgrund des hydrophoben Effekts Überstrukturen gebildet haben, freigesetzt. Diese Freisetzung wird durch die erhöhte Flexibilität der *n*-Propylgruppe begünstigt.[94] Gleichzeitig führt die Konformationsänderung der linearen Propylgruppe nahe der Θ -Temperatur zu einer Versteifung des gesamten Polymers. Nach Ito *et al.*[180] bewirkt dies einen schärferen Phasenübergang. Dies erklärt den Einfluss der chemischen Struktur auf die Phasenübergänge der NNPAM Mikrogele sowie der NIPAM und NIPMAM Partikel.

Für eine weitere Untersuchung der Phasenübergänge wurden zusätzlich zu den Lichtstreuexperimenten auch Lichtabschwächungsmessungen durchgeführt, die im folgenden Abschnitt dargestellt und zur Verifizierung der bisher gezeigten Ergebnisse herangezogen werden.

Lichtabschwächungsmessungen

Die Lichtabschwächung von Mikrogelelösungen resultiert aus der von dispergierten Partikeln ausgelösten Lichtstreuung. Nach der Theorie von Mie[137] hängt die Streuung von dem Brechungsindexunterschied zwischen den Partikeln und dem Lösungsmittel (auch als Kontrast bezeichnet) sowie der Partikelgröße ab. Da bei dem Volumenphasenübergang von Mikrogele eine Reduzierung der Partikelgröße und eine gleichzeitige Erhöhung des Brechungsindex auftritt, kommt es zu einer veränderten Lichtabschwächung. Dies kann mit Hilfe eines UV/Vis-Spektrometers verfolgt werden. Hierbei wird Licht einer Wellenlänge auf die Probe eingestrahlt und die Intensität nach dem Proben-durchgang in Transmissionsrichtung detektiert.

Bei den nachfolgend gezeigten Messungen wurde die Temperatur mit einer Heizrate von $3^\circ\text{C}/\text{h}$ erhöht. Trotz der kontinuierlichen Temperaturerhöhung während der Messung lagen die Partikel bei jedem Messwert im equilibrierten Zustand vor. Dies ist auf die geringe Heizrate zurückzuführen. Wegen der geringen Messdauer bei der Bestimmung eines Messwerts (weniger als 1 s) und

der bei jedem Messwert ausbleibenden Equilibrierzeit ist mit Hilfe der Lichtabschwächung eine deutlich höhere Datenpunktdichte als bei Lichtstreuexperimenten bei einer identischen Messdauer erreichbar. Dadurch ist eine präzise Analyse und Quantifizierung des Phasenübergangs möglich.

Zunächst wurde die Lichtabschwächung bei einer Wellenlänge von 700 nm D_{700} in Abhängigkeit der Temperatur gemessen. Anschließend wurden die D_{700} -Werte auf die Konzentration und die Küvettendicke normiert, wodurch der Lichtabschwächungskoeffizient δ_{700} erhalten wurde (siehe Abbildung 4.9). Dieser hängt weder von der Konzentration noch der Küvettendicke ab und ist damit eine materialspezifische Größe, die für den Vergleich unterschiedlicher Messungen geeignet ist.

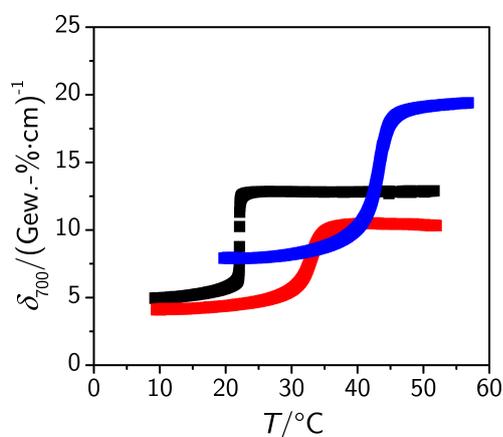


Abbildung 4.9.: Darstellung des Lichtabschwächungskoeffizienten als Funktion der Temperatur für NNPAM (■), NIPAM (■) und NIPMAM (■).

Für alle drei Systeme ist ein Anstieg von δ_{700} bei Überschreitung der VPTT beobachtbar. Demnach ist die Auswirkung der während des Übergangs auftretenden Brechungsindexerhöhung stärker als die Reduktion der Partikelgröße. Interessanterweise ist der Koeffizient von NNPAM höher als von NIPAM, obwohl die Partikelgrößen nahezu identisch sind. Das bedeutet, dass der Kontrast und damit letztendlich der Brechungsindex von NNPAM höher ist. NIPMAM weist im gequollenen und auch kollabierten Zustand höhere δ_{700} -Werte als NNPAM und NIPAM auf. Dies ist auf den größeren Partikeldurchmesser zurückzuführen.

Wie bereits bei den Lichtstreuexperimenten ist auch hier ein schärferer Phasenübergang der NNPAM Partikel beobachtbar. Aufgrund der sehr hohen Datenpunktdichte sind diese Messkurven gut für eine Quantifizierung der Phasenübergänge geeignet. Hierfür wurden die temperaturabhängigen Licht-

abschwächungskoeffizienten numerisch differenziert und die Ableitungen anschließend mit einer von Stancik *et al.* [181] vorgestellten asymmetrischen Lorentzfunktion (siehe Gleichung 4.3), die zur Beschreibung asymmetrischer IR-Absorptionsbanden eingeführt wurde, angenähert.

$$d\delta_\lambda/dT = \frac{2a}{\pi w(T)} \cdot \frac{1}{1 + 4[(T - \text{VPTT})/w(T)]^2} \quad (4.3)$$

mit $w(T) = \frac{2w_0}{1 + \exp[B(T - \text{VPTT})]}$

Hier ist a die Fläche unter dem Signal, w_0 ist die Halbwertsbreite des Übergangs und B stellt ein Maß für die Asymmetrie der Funktion dar. Nimmt B den Wert 0 an, liegt eine symmetrische Lorentzfunktion vor.

Die Ableitungen der Lichtabschwächungskoeffizienten aus Abbildung 4.9 mit den zugehörigen asymmetrischen Lorentzfunktionen sind in Abbildung 4.10,a dargestellt. Aufgrund der deutlich höheren Amplitude von NNPAM ist in Abbildung 4.10,b eine Vergrößerung der NIPAM und NIPMAM Kurven inklusive der Näherungsfunktionen gezeigt.

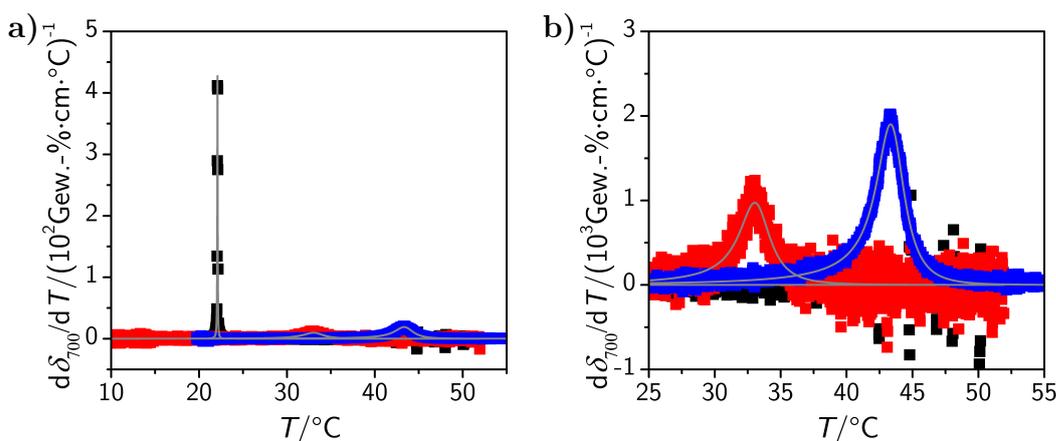


Abbildung 4.10.: a) Auftragung der 1. Ableitung der Lichtabschwächungskoeffizienten nach der Temperatur als Funktion der Temperatur. b) Vergrößerung von Graph a) in dem für NIPAM und NIPMAM relevanten Temperaturbereich. In beiden Graphen sind die Werte für NNPAM (■), NIPAM (■) und NIPMAM (■) gezeigt. Die grauen Linien entsprechen den nach Gleichung 4.3 berechneten Näherungen.

Mit Hilfe der asymmetrischen Lorentzfunktion konnten alle Ableitungen gut beschrieben werden. Die hieraus ermittelten VPTTs und Halbwertsbreiten w_0 der Phasenübergänge sind in Tabelle 4.4 zusammengefasst.

Tabelle 4.4.: Aufstufung der mit Hilfe der Lichtabschwächungsmessungen bestimmten VPTTs und Halbwertsbreiten der Phasenübergänge von NN-PAM, NIPAM und NIPMAM Mikrogelen.

Mikrogel	VPTT/°C	w_0 /°C
NNPAM	22.1 ± 0.1	0.06 ± 0.01
NIPAM	33.0 ± 0.1	3.12 ± 0.01
NIPMAM	43.2 ± 0.1	2.70 ± 0.01

Die VPTTs der Mikrogele stimmen gut mit den Werten aus den DLS-Messungen sowie den Literaturdaten für NNPAM[94, 170, 171, 172], NIPAM[56, 156, 173, 174, 175, 176] und NIPMAM[14, 24, 29, 54, 177, 178, 179] überein. Wie bei den DLS-Experimenten ergab sich für NNPAM ein signifikant schärferer Übergang als für NIPAM und NIPMAM. Diese Werte bestätigen alle Ergebnisse der DLS-Messungen.

Für die gezeigte Auswertung der Lichtabschwächungsmessungen wurden zwei Annahmen getroffen. Zum einen wurden die gemessenen Abschwächungen auf die Konzentration normiert, wobei angenommen wurde, dass der Abschwächungskoeffizient der gezeigten Partikel unabhängig von der Konzentration ist. Zum anderen wurden die Resultate der DLS-Experimente mit den Abschwächungsmessungen verglichen, obwohl die Konzentration bei den DLS-Messungen deutlich geringer war (ungefähr um den Faktor 100). Demnach wurde davon ausgegangen, dass die Konzentration der Lösung keinen Einfluss auf die Resultate hat.

Zur Verifizierung beider Annahmen wurden die Lichtabschwächungsmessungen an Mikrogellösungen mit unterschiedlichen Konzentrationen durchgeführt und anschließend nach dem zuvor beschriebenen Verfahren analysiert. Exemplarisch sind die erhaltenen Messergebnisse für NNPAM und NIPAM in Abbildung 4.11,a und b dargestellt.

Es ist zu erkennen, dass eine höhere Konzentration eine stärkere Lichtabschwächung zur Folge hat, da hier mehr Partikel vorliegen, die einen Streuvorgang auslösen können. Im Falle eines konzentrationsunabhängigen Lichtabschwächungskoeffizienten und damit einer Gültigkeit von Gleichung 2.39 ergibt sich bei der Auftragung der Abschwächung als Funktion der Mikrogelkonzentration eine Ursprungsgerade. Hierfür müssen allerdings die Partikelgrößen und Brechungsindizes identisch sein. Da bei Mikrogelen diese beiden Parameter signifikant von der Temperatur abhängen, muss die Überprüfung hinsichtlich der nicht vorhandenen Konzentrationsabhängigkeit des Abschwächungskoeffi-

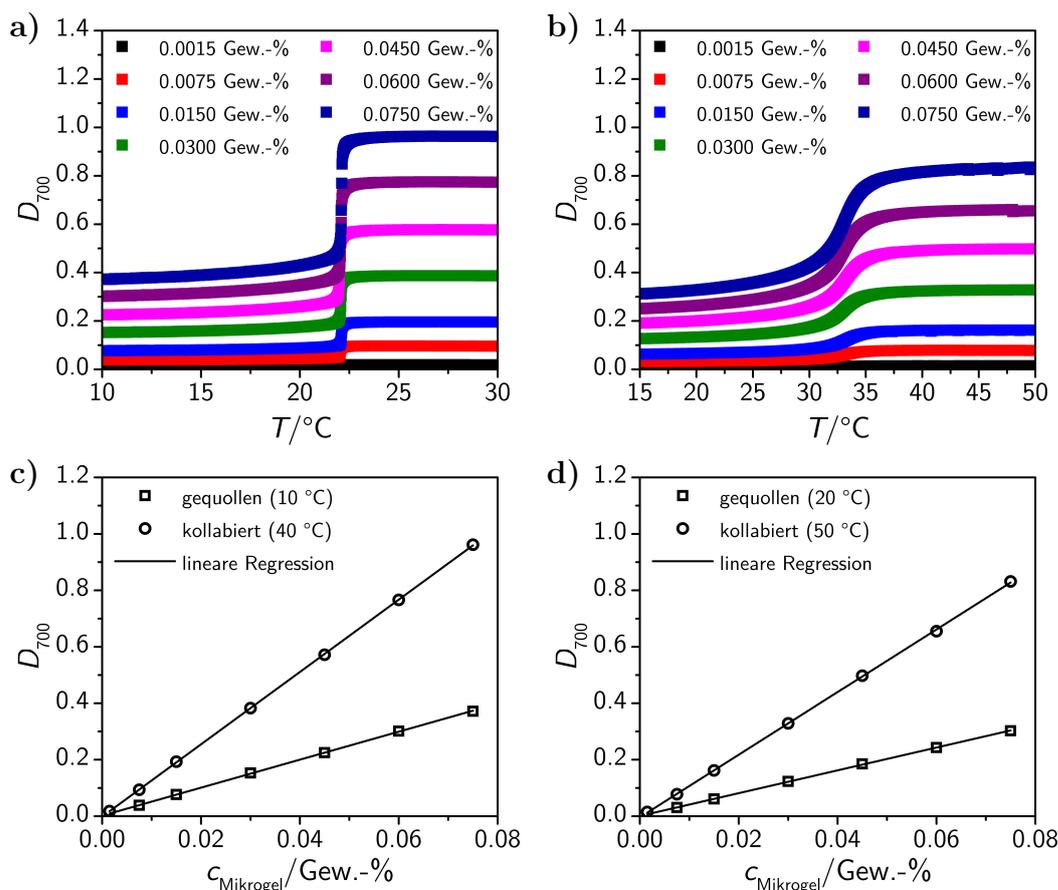


Abbildung 4.11.: Auftragung der Lichtabschwächung von a) NNPAM und b) NIPAM Mikrogellösungen mit unterschiedlichen Partikelkonzentrationen als Funktion der Temperatur. Die Werte wurden bei einer Wellenlänge von 700 nm detektiert. Außerdem ist die Lichtabschwächung im gequollenen und kollabierten Zustand in Abhängigkeit der Konzentration von c) NNPAM und d) NIPAM aufgetragen. Die eingezeichneten Linien entsprechen linearen Regressionen.

zienten im gequollenen und kollabierten Zustand erfolgen. Die Auftragungen der zugehörigen Werte sind in den Abbildungen 4.11,c (NNPAM) und 4.11,d (NIPAM) gezeigt.

Es liegt eindeutig ein linearer Zusammenhang vor. Demnach ist es möglich, die Messungen der Partikel bei unterschiedlichen Konzentrationen durchzuführen und anschließend den Lichtabschwächungskoeffizienten durch Normierung der Messwerte auf die Konzentration und Küvettendicke zu berechnen. Damit ist Gleichung 2.39 gültig und δ_λ kann als eine vergleichbare Größe für verschiedene Proben herangezogen werden.

Nachdem zuvor gezeigt werden konnte, dass der Lichtabschwächungskoeffizient konzentrationsunabhängig ist, soll nun überprüft werden, ob der Verlauf der Phasenübergänge, einschließlich der VPTTs und Phasenübergangsbreiten, ebenfalls konzentrationsunabhängig sind. Hierfür wurden zunächst die gemessenen temperaturabhängigen Lichtabschwächungen aus Abbildung 4.11 in die Lichtabschwächungskoeffizienten umgerechnet (siehe Abbildung 4.12,a und b).

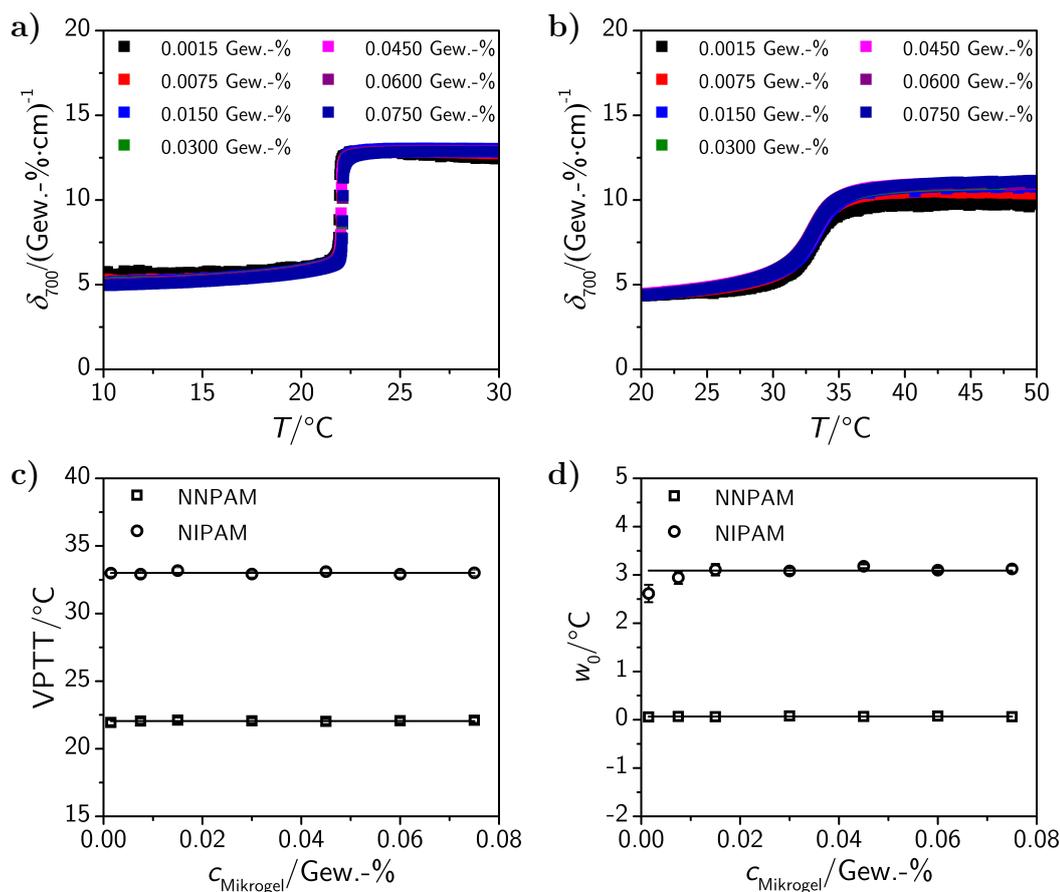


Abbildung 4.12.: Auftragung des Lichtabschwächungskoeffizienten von a) NNPAM und b) NIPAM Mikrogellösungen mit unterschiedlichen Partikelkonzentrationen als Funktion der Temperatur. Die Werte wurden bei einer Wellenlänge von 700 nm detektiert. Außerdem sind die Auftragungen der c) VPTTs und d) w_0 -Werte der Mikrogellösungen als Funktion der Mikrogelkonzentration gezeigt. Zur Bestimmung der Werte wurden die Ableitungen von den Graphen a) und b) mit Gleichung 4.3 angenähert. Die durchgezogenen Linien entsprechen den Mittelwerten. Für die Berechnung des Mittelwerts von w_0 der NIPAM Probe wurde der Messwert bei der Konzentration 0.0015 Gew.-% nicht berücksichtigt.

Grundsätzlich ist kein Unterschied zwischen den Kurven der unterschiedlich konzentrierten Lösungen erkennbar. Demnach wird der Phasenübergang nicht von der Konzentration beeinflusst. Um dies zu quantifizieren, wurden alle Kurven aus Abbildung 4.12 numerisch differenziert und mit Gleichung 4.3 angenähert. In Abbildung 4.12,c sind die hierdurch bestimmten VPTTs mit den zugehörigen Mittelwerten dargestellt. Abbildung 4.12,d zeigt die Phasenübergangsbreiten w_0 als Funktion der Konzentration.

Mit Hilfe der asymmetrischen Lorentzfunktion ließen sich alle Phasenübergänge sehr gut beschreiben. Die ermittelten VPTTs und die Übergangsbreiten sind von der MikrogeleKonzentration unabhängig. Lediglich bei der geringsten Konzentration von 0.0015 Gew.-% ist für NIPAM eine geringe Abweichung von w_0 von den restlichen Werten erkennbar. Dies ist auf das geringe Messsignal und die damit verbundene schwach ausgeprägte Änderung von δ_{700} während des Übergangs zurückzuführen. Bei der Berechnung des Mittelwerts wurde dieser Messwert deshalb nicht berücksichtigt.

Dieses Resultat zeigt deutlich, dass ein Vergleich der Lichtabschwächungsmessungen mit den DLS-Messungen legitim ist und dass die dargestellte Quantifizierung für die Analyse von Phasenübergängen von thermoresponsiven Mikrogelelen sehr gut geeignet ist.

Fluoreszenzspektroskopie

Bisher wurden die Phasenübergänge über das hydrodynamische Verhalten mit Hilfe von DLS-Experimenten sowie über die Veränderung der Streufähigkeit der Partikel mittels Lichtabschwächungsmessungen untersucht. Allerdings lieferten diese Methoden keinen Einblick in die auf molekularer Ebene ablaufenden Prozesse. Eine Möglichkeit, Informationen hierüber zu erhalten, ist die Untersuchung der Polaritätsänderung während des Volumenphasenübergangs.

Hierfür wurden die Mikrogele in gesättigten Pyrenlösungen dispergiert und anschließend mit Hilfe der Fluoreszenzspektroskopie untersucht. Das Fluoreszenzspektrum von Pyren nach Bestrahlung mit Licht mit einer Wellenlänge von 355 nm weist eine Feinstruktur auf, in der vier Fluoreszenzbanden erkennbar sind. Das Intensitätsverhältnis von Bande I_1 bei einer Emissionswellenlänge von 372 nm und von Bande I_3 bei einer Emissionswellenlänge von 382 nm hängt von der Polarität der Umgebung ab. Der Absolutwert von I_1/I_3 kann nach Kalyanasudaram *et al.*[140] als direktes Maß für die Polarität der Umgebung herangezogen werden. Je höher die Polarität und damit auch die Hydrophilie der Umgebung ist, desto größer fällt das Verhältnis aus. Allerdings muss berücksichtigt werden, dass in der Arbeit von Kalyanasudaram *et*

al. I_1/I_3 in Lösungsmitteln mit verschiedenen Polaritäten untersucht wurde. Hierbei hat das Pyren in Lösung vorgelegen und alle Pyrenmoleküle hatten die gleiche Umgebung. Bei Mikrogelen können sich die Pyrenmoleküle in zwei unterschiedlichen Umgebungen aufhalten, weshalb sich das Verhältnis I_1/I_3 bei Mikrogelen immer aus zwei Beiträgen zusammensetzt. Zum einen können sich die Pyrenmoleküle außerhalb der Mikrogele im Lösungsmittel befinden und zum anderen liegen im Mikrogel eingelagerte Pyrenmoleküle vor. Deshalb wird bei einer Messung stets ein Mittelwert aus dem Signal beider Umgebungen (Lösungsmittel und Mikrogel) erhalten. Aufgrund der Korrelation zwischen Polarität und I_1/I_3 kann Pyren als Sondenmolekül zur Polaritätsuntersuchung bei dem Volumenphasenübergang von Mikrogelen verwendet werden, da bei dem Übergang die Hydrophobie der Partikel zunimmt.[60, 143, 144, 182]

Es wurden Fluoreszenzspektren von den sich in einer gesättigten Pyrenlösung befindlichen Mikrogelen in Abhängigkeit der Temperatur aufgenommen und anschließend das Intensitätsverhältnis I_1/I_3 berechnet. Nach jeder Temperaturänderung wurde 10 min gewartet, um gewährleisten zu können, dass sich das System bei der Messung in einem equilibrierten Zustand befindet. Die temperaturabhängigen Intensitätsverhältnisse der NNPAM-, NIPAM-, NIPMAM- und Pyrenlösungen sind in Abbildung 4.13,a gezeigt. Die daraus bestimmten numerischen Ableitungen 1. Ordnung sind in Abbildung 4.13,b dargestellt. Bei den gezeigten Messungen betrug die Mikrogelkonzentration jeweils 0.1 Gew.-%.

Sowohl bei NNPAM, als auch bei NIPAM und NIPMAM, ist eine Verringerung der Polarität mit steigender Temperatur feststellbar. Die stärkste Veränderung tritt im Bereich der VPTT auf. Hier kollabiert das System und ein Teil der Pyrenmoleküle wird in dem Mikrogel in einer hydrophoben Umgebung eingeschlossen. Der andere Teil verlässt das Mikrogel und liegt anschließend in Lösung vor. Dadurch kommt es zu einer Verringerung von I_1/I_3 , wobei sich das Verhältnis aus in Lösung befindlichen Pyrenmolekülen und im Mikrogel eingelagerten Molekülen verändert. Deshalb kann die Änderung der Polarität beobachtet, aber der Absolutwert nicht für eine Quantifizierung der Polaritätsänderung verwendet werden (Erklärung siehe oben).

Alle Übergänge gleichen von ihrem Verlauf her den Phasenübergängen der DLS-Messungen und auch der Abschwächungsexperimente. Wie bei diesen beiden Messverfahren ist auch bei den Fluoreszenzspektroskopieexperimenten ein schärferer Übergang der NNPAM Mikrogele, verglichen mit den NIPAM und NIPMAM Systemen, erkennbar. Demnach ist der scharfe Phasenübergang mit einem stark ausgeprägten Wechsel einer hydrophilen zu einer hydrophoben

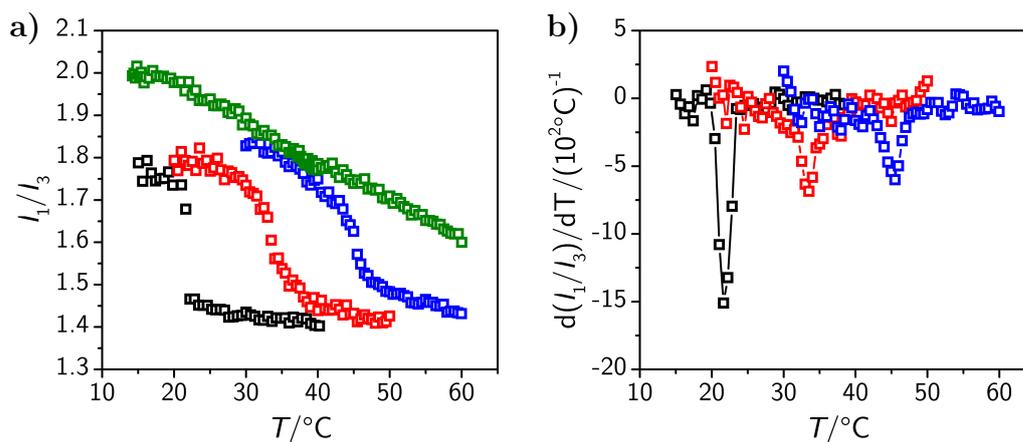


Abbildung 4.13.: a) Auftragung des Intensitätsverhältnisses I_1/I_3 gegen die Temperatur von mit Pyren versetzten NNPAM (\square), NIPAM (\square) und NIPMAM (\square) Mikrogellösungen sowie einer reinen Pyrenlösung (\square). b) Darstellung der numerischen Ableitung 1. Ordnung von I_1/I_3 nach der Temperatur als Funktion der Temperatur. Die farbliche Zuordnung der Messwerte stimmt mit Graph a) überein. Bei den gezeigten Messungen betrug die Mikrogelkonzentration jeweils 0.1 Gew.-%.

Struktur erklärbar, der mit einer signifikanten Reduzierung der Partikelgröße einhergeht.

Zusätzlich zu der Polaritätsänderung bei der VPTT ist auch ober- und unterhalb der VPTT ein Einfluss der Temperatur auf I_1/I_3 erkennbar. Die Veränderung des Intensitätsverhältnisses bei diesen Temperaturen kann auch bei der reinen Pyrenlösung beobachtet werden. Der Grund für die Verringerung von I_1/I_3 ist eine Abschwächung der Dielektrizitätskonstante mit steigender Temperatur. Dies wiederum führt zu einer Verringerung der zwischen Pyren und Wasser auftretenden Wechselwirkungen, die für die Beeinflussung des 0-0-Übergangs (verbotener Schwingungsübergang nach Anregung mit Licht) und damit auch von I_1/I_3 verantwortlich sind.[183] Demnach ist die Temperaturabhängigkeit von I_1/I_3 unter- und oberhalb der Phasenübergänge der Mikrogele durch die Wechselwirkung zwischen Pyren und Wasser ausgelöst und sie hängt nicht mit den Mikrogele zusammen.

Die Absolutwerte der hier untersuchten Proben sind im gequollenen und kollabierten Zustand für NNPAM am niedrigsten und für NIPMAM am höchsten. Die Werte von NIPAM liegen dazwischen. Aufgrund der unterschiedlichen Werte von I_1/I_3 bei NNPAM, NIPAM und NIPMAM liegt zunächst die Vermutung nahe, dass die Hydrophilie von NNPAM über NIPAM zu NIPMAM ansteigt. Dieses Resultat passt zu den VPTTs der Mikrogele, die ebenfalls von

der Hydrophilie des Materials abhängen. Je hydrophiler die Substanz ist, desto höher ist die VPTT. Demnach stimmt der aus der Fluoreszenzspektroskopie erhaltene Trend mit den VPTTs überein. Winnik *et al.*[184] konnte ebenfalls nachweisen, dass lineare PNIPAM Ketten, die mit hydrophoben Monomeren (*N-n*-Alkylacrylamiden mit unterschiedlichen Kettenlängen) copolymerisiert wurden, eine Verringerung von I_1/I_3 aufweisen. Hierbei war der Effekt um so stärker, je größer der Anteil der hydrophoben Monomere im System war. Ein solches Ergebnis wurde auch von Flint *et al.*[144] bei Copolymermikrogelen beobachtet, wobei hier ein hydrophileres Monomer (*N,N*-Dimethylacrylamid) in PNIPAM Mikrogele eingebaut wurde. Dies führte zu einer Erhöhung der Polarität des Systems und damit auch von I_1/I_3 .

Um sicherzustellen, dass die unterschiedlichen Werte bei NNPAM, NIPAM und NIPMAM kein Artefakt der Messung sind, wurden einige Messparameter (Mikrogelkonzentration, Temperaturdifferenz zwischen zwei Messpunkten und Equilibrierzeit) variiert und der Einfluss auf das Ergebnis untersucht.

Die Konzentration spielt eine sehr große Rolle, da sich bei verschiedenen Konzentrationen eine unterschiedliche Menge an Polymer in Lösung befindet, wodurch die für Pyren zugängliche Anzahl an Polymerketten und damit auch der Anteil der hydrophoben Komponente in der Lösung unterschiedlich ist. Deshalb wurden Messungen mit variierten Mikrogelkonzentrationen durchgeführt. Hierbei sollte herausgefunden werden, ob eine Konzentration existiert, ab der keine Veränderung von I_1/I_3 mehr auftritt. In Abbildung 4.14,a sind Messkurven von NNPAM Mikrogelen bei unterschiedlichen Konzentrationen und in Abbildung 4.14,b die Werte von I_1/I_3 im gequollenen (10°C) und kollabierten (40°C) Zustand als Funktion der Mikrogelkonzentration gezeigt.

Es ist deutlich erkennbar, dass der Wert von I_1/I_3 im kollabierten Zustand mit steigender Konzentration sinkt. Dies liegt an der zur Verfügung stehenden Menge an Polymer. Die höhere Konzentration führt dazu, dass mehr Pyrenmoleküle in der Umgebung der Polymerketten vorliegen. Während des Phasenübergangs wird ein Teil der Pyrenmoleküle im Netzwerk eingeschlossen und ein anderer Teil wird aus dem Netzwerk herausgedrückt. Wenn nun mehr Mikrogele vorliegen, befinden sich anteilig gesehen mehr Pyrenmoleküle in einem Mikrogel, weshalb das gemessene Signal einer geringeren Polarität entspricht. Die Kurven mit den Konzentrationen 0.050 Gew.-% und 0.100 Gew.-% zeigen keinen Unterschied mehr. Dies konnte auch für andere Mikrogelproben festgestellt werden. Demnach können Messungen, die bei diesen Konzentrationen durchgeführt wurden, miteinander verglichen werden.

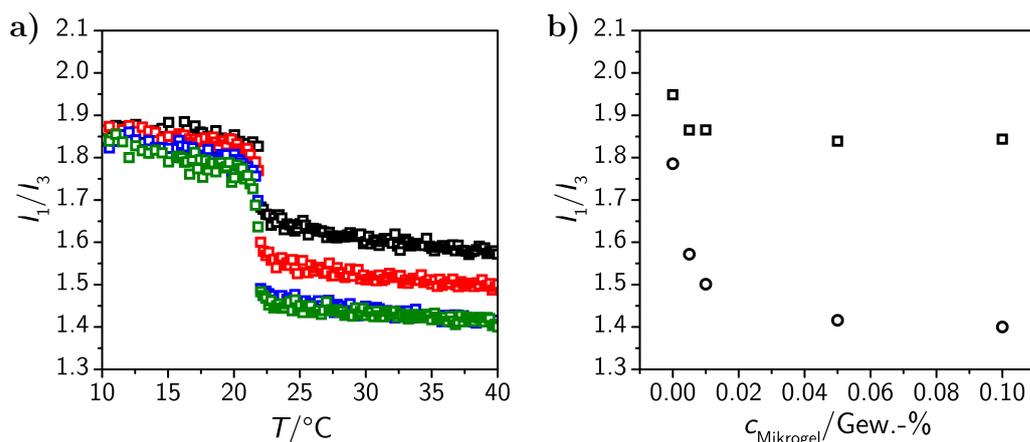


Abbildung 4.14.: a) Auftragung des Intensitätsverhältnisses I_1/I_3 gegen die Temperatur von NNPAM bei Mikrogelkonzentrationen von 0.005 Gew.-% (\square), 0.010 Gew.-% (\square), 0.050 Gew.-% (\square) und 0.100 Gew.-% (\square). b) Auftragung der Intensitätsverhältnisse I_1/I_3 im gequollenen (\square) und kollabierten (\circ) Zustand der NNPAM Mikrogele gegen die Mikrogelkonzentration. Die Messungen erfolgten bei 10 °C und 40 °C.

Im gequollenen Zustand ist nahezu keine Konzentrationsabhängigkeit zu erkennen. Lediglich der Wert der mikrogelfreien Pyrenlösung ist höher. Der Grund hierfür ist, dass durch die Zugabe von Mikrogele eine Umgebung zur Verfügung gestellt wird, deren Polarität geringer als die von Wasser ist. Gleichzeitig jedoch ist das Mikrogel vollständig von Wasser durchdrungen, weshalb der Wert von I_1/I_3 kaum von den Mikrogele beeinflusst wird.

Zusätzlich zur Konzentration kann auch die Temperaturdifferenz zwischen zwei Messpunkten eine Rolle spielen, da bei einer zu hohen Differenz die Gefahr besteht, dass Pyrenmoleküle im Netzwerk eingeschlossen werden, die bei einer geringeren Temperaturdifferenz die Möglichkeit hätten, das Mikrogel zu verlassen. Dies würde die Vergleichbarkeit der Messungen beeinflussen. Deshalb wurden die unterschiedlich hoch konzentrierten Proben aus Abbildung 4.14 mit verschiedenen Temperaturdifferenzen ΔT vermessen. In Abbildung 4.15,a sind die temperaturabhängigen I_1/I_3 -Werte der Lösung mit einer Konzentration von 0.100 Gew.-%, die mit unterschiedlichen Temperaturdifferenzen gemessen wurden, gezeigt. Die daraus ermittelten I_1/I_3 -Werte im kollabierten Zustand sind in Abbildung 4.15,b als Funktion der Temperaturdifferenz dargestellt.

Bei allen untersuchten Temperaturdifferenzen und Konzentrationen konnte kein signifikanter Unterschied festgestellt werden. Demnach wird der Wert von I_1/I_3 nicht von diesem Parameter beeinflusst.

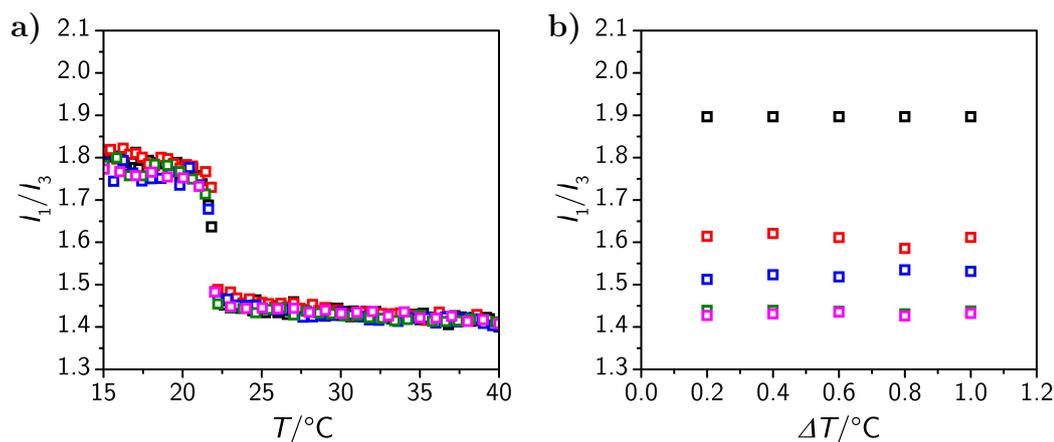


Abbildung 4.15.: a) Auftragung der mit verschiedenen Temperaturdifferenzen zwischen zwei Messpunkten gemessenen Intensitätsverhältnisse I_1/I_3 von NNPAM gegen die Temperatur. Die Mikrogelkonzentration betrug 0.100 Gew.-%. Folgende Temperaturdifferenzen wurden untersucht: 0.2°C (\square), 0.4°C (\square), 0.6°C (\square), 0.8°C (\square) und 1.0°C (\square). b) Auftragung der Intensitätsverhältnisse I_1/I_3 im kollabierten Zustand der NNPAM Mikrogelgele als Funktion der Temperaturdifferenz ΔT zwischen zwei Messpunkten. Hier wurden unterschiedliche Konzentrationen verwendet: 0 Gew.-% (\square), 0.005 Gew.-% (\square), 0.010 Gew.-% (\square), 0.050 Gew.-% (\square) und 0.100 Gew.-% (\square).

Außerdem wurde auch die Equilibrierungszeit variiert. Hierbei konnte in einem Bereich von 150 s bis 900 s ebenfalls kein Unterschied festgestellt werden. Bei allen hier gezeigten Messungen betrug die Equilibrierungszeit 600 s, wodurch die Vergleichbarkeit definitiv gegeben ist.

Aufgrund aller Ergebnisse kann davon ausgegangen werden, dass das hier gezeigte Resultat hinsichtlich einer zunehmenden Hydrophilie von NNPAM über NIPAM zu NIPMAM tatsächlich auf das Material zurückzuführen ist.

Abschnittszusammenfassung

Aus den bisher dargestellten Experimenten wird deutlich, dass die chemische Struktur der Monomere einen signifikanten Einfluss auf die Partikelbildung hat. Dies äußert sich insbesondere in der Partikelgröße, die unter identischen Reaktionsbedingungen (Eduktkonzentrationen, Reaktionstemperatur, Rührgeschwindigkeit, Initiatorkonzentration) von der Reaktionsgeschwindigkeit der Monomere abhängt. Hier ist die chemische Struktur, die an der polymerisierbaren Vinylgruppe vorliegt, entscheidend. Durch Substituenten, die einen positiven Induktiven Effekt bewirken, erfolgt eine Stabilisierung des während der

Reaktion vorliegenden Radikals, wodurch die Reaktionsgeschwindigkeit verringert ist. Hierdurch werden größere Partikel erzeugt.

Gleichzeitig führt eine verringerte Polymerisationsgeschwindigkeit zu der Ausbildung einer homogeneren Netzwerkstruktur. Demnach wird auch die interne Morphologie von der chemischen Struktur beeinflusst.

Außerdem hängt das Phasenverhalten der Mikrogele von der chemischen Struktur ab, wobei die Alkylseitenkette entscheidend ist. Eine flexiblere Seitenkette führt zu einem schärferen Phasenübergang.

4.2. Korrelation zwischen Tensid und Partikeleigenschaften

Für alle bisher präsentierten Ergebnisse wurden Homopolymere Mikrogele untersucht, die ohne den Zusatz von Tensid hergestellt wurden. So konnte der Einfluss der chemischen Struktur auf die Eigenschaften der Partikel analysiert werden.

Durch die Addition von Tensiden zu der Reaktionslösung ist es möglich, die Größe der erzeugten Partikel zu kontrollieren. Dieses Prinzip wurde für die Bildung von NIPAM und NIPMAM Mikrogele mittels Fällungs- bzw. Emulsionspolymerisationen bereits angewendet. Die Ergebnisse wurden in mehreren wissenschaftlichen Veröffentlichungen vorgestellt und diskutiert.[53, 54, 55]. Allerdings erfolgte bei den bisherigen Untersuchungen keine Korrelation zwischen den Partikeleigenschaften (Größe und Phasenverhalten) und der chemischen Struktur der polymerisierten Monomere sowie der chemischen Struktur und der Konzentration des eingesetzten Tensids. Durch die Aufklärung der Abhängigkeit der Partikeleigenschaften von den eben genannten Parametern wird die Synthese von Mikrogele mit definierten Eigenschaften ermöglicht. Daher wurden für diese Arbeit Mikrogele, basierend auf NNPAM, NIPAM und NIPMAM, in Gegenwart von unterschiedlichen Tensiden und Tensidkonzentrationen synthetisiert und die erhaltenen Partikel analysiert. Die hieraus erhaltenen Forschungsergebnisse sind Bestandteil des folgenden Abschnitts.

4.2.1. Partikelgrößen

Ein häufig zur Partikelsynthese eingesetztes Tensid stellt Natriumdodecylsulfat (SDS) dar.[14, 24, 53, 54, 55, 82, 185] Deshalb wurden für diese Arbeit NNPAM, NIPAM und NIPMAM Mikrogelepartikel in Gegenwart von SDS her-

gestellt, wobei unterschiedliche Konzentrationen (0 mM, 0.17 mM, 0.35 mM, 0.69 mM, 1.11 mM, 1.68 mM und 2.08 mM) eingesetzt wurden. Alle verwendeten SDS-Konzentrationen waren geringer als die *cmc* von 10.9 mM bei der Reaktionstemperatur von 70 °C. Dieser Wert wurde aus den von Flockhart *et al.*[186] veröffentlichten temperaturabhängigen *cmc*-Werten von SDS extrapoliert. Hierfür wurden die Literaturwerte als Funktion der Temperatur aufgetragen und mit einem Polynom 4. Grades angenähert. Sowohl die Auftragung, als auch die zur Näherung verwendete Gleichung und die Näherungsparameter sind im Anhang aufgeführt (Abbildung A.2, Gleichung A.1 und Tabelle A.1).

Zur Untersuchung der Partikelgrößen erfolgten winkelabhängige DLS-Experimente an allen Homopolymerpartikeln, die in Gegenwart von Tensid hergestellt wurden. Abbildung 4.16,a zeigt exemplarisch die erhaltenen mittleren Relaxationsraten der kollabierten NNPAM Partikel als Funktion von q^2 . In Abbildung 4.16,b sind die hydrodynamischen Radien der auf unterschiedlichen Monomeren basierenden Mikrogele im kollabierten Zustand als Funktion der SDS-Konzentration gezeigt.

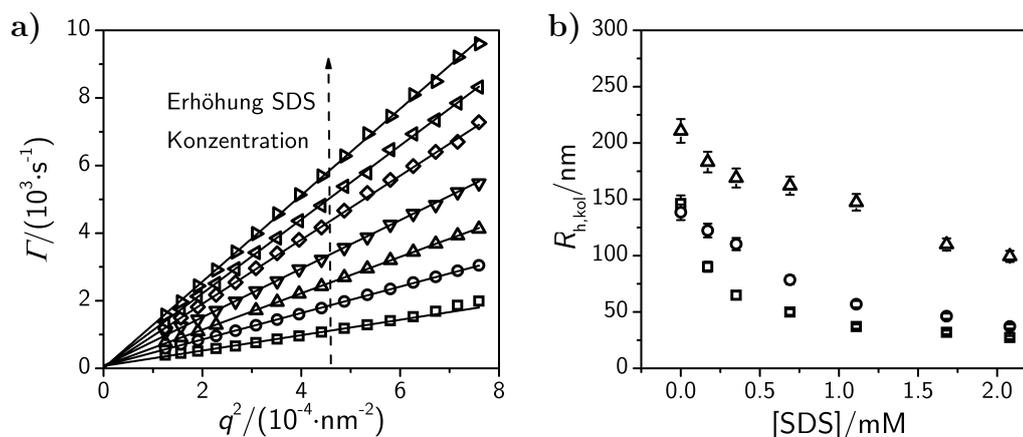


Abbildung 4.16.: a) Auftragung der mittleren Relaxationsraten der kollabierten NNPAM Mikrogele gegen q^2 . Die Mikrogele wurden in Gegenwart von unterschiedlichen SDS-Konzentrationen synthetisiert: 0 mM (□), 0.17 mM (○), 0.35 mM (△), 0.69 mM (▽), 1.11 mM (◇), 1.68 mM (◁) und 2.08 mM (▷). Die Messungen erfolgten bei 40 °C. Bei den Linien handelt es sich um lineare Regressionen, deren Steigungen zur Berechnung der hydrodynamischen Radien herangezogen wurden. b) Auftragung der hydrodynamischen Radien der kollabierten NNPAM (□), NIPAM (○) und NIPAM (△) Mikrogele als Funktion der bei der Synthese eingesetzten SDS-Konzentration.

Für alle Proben wurden sowohl im gequollenen, als auch im kollabierten Zustand Ursprungsgeraden für die Auftragungen von Γ gegen q^2 erhalten. Demnach können die ermittelten Relaxationsraten der Partikeldiffusion zugeordnet werden, wodurch eine Berechnung der hydrodynamischen Radien möglich ist. Bei allen Systemen ist eine Abnahme der Partikelgröße bei Zugabe von Tensid zu erkennen. Je höher die Tensidkonzentration gewählt wurde, desto geringer ist die Größe der Mikrogele. Mit Hilfe von Lichtabschwächungsmessungen wurde die Abnahme der Partikelgröße bestätigt. Bei allen drei Systemen nimmt die Abschwächung mit steigender Tensidkonzentration ab (siehe Anhang, Abbildung A.1), was auf die abnehmende Partikelgröße zurückzuführen ist. Dieser Zusammenhang zwischen Partikelgröße und Tensidkonzentration deckt sich mit den Ergebnissen der Literatur für NIPAM[53, 55, 161] und NIPMAM[54].

Die Ursache für die Reduzierung der Partikelgröße mit steigendem Tensidgehalt ist in dem Mechanismus der Mikrogelebildung in der radikalischen Emulsionspolymerisation bzw. Fällungspolymerisation zu finden. Durch den Zusatz von Tensid wurden die in der Anfangsphase der Reaktion gebildeten, kolloidal instabilen Vorstufen-Partikel in einem früheren Wachstumsstadium, d. h. bei einer geringeren Größe, stabilisiert, wodurch eine höhere Anzahl an Primärpartikeln mit einer geringeren Ausdehnung entstanden ist. Dadurch ist die Partikelgröße der nach der Reaktion vorliegenden Mikrogele ebenfalls geringer. Dieses Ergebnis belegt, dass die Bildung der auf NNPAM, NIPAM und NIPMAM basierenden Mikrogele nach dem gleichen Mechanismus (homogene Nukleationstheorie) abläuft. Da alle Partikel unter identischen Bedingungen synthetisiert wurden, ist nun ein direkter Vergleich der Ergebnisse möglich.

Wie im vorherigen Abschnitt gezeigt, ergeben sich für NNPAM und NIPAM bei tensidfreien Synthesen identische Partikelgrößen aufgrund vergleichbarer Reaktionsgeschwindigkeiten. Im Gegensatz hierzu entstehen bei NIPMAM größere Partikel. Dieser Unterschied ist auch bei der Zugabe von Tensid erkennbar. Die NIPMAM Partikel sind bei allen Konzentrationen größer als die NNPAM und NIPAM Partikel. Interessanterweise ist ein unterschiedlich stark ausgeprägter Einfluss des Tensids bei NNPAM und NIPAM beobachtbar. Um die Unterschiede der einzelnen Systeme noch deutlicher darzustellen, sind in Abbildung 4.17 die prozentualen Verringerungen der Partikelgrößen in Relation zu den ohne Tensid hergestellten Partikeln $\Delta R_{h,kol}$ als Funktion der Tensidkonzentration gezeigt.

Für NNPAM ist bereits bei der Zugabe einer sehr geringen Tensidkonzentration von 0.17 mM eine Größenverringerng um 38 % erkennbar. Bei NIPAM

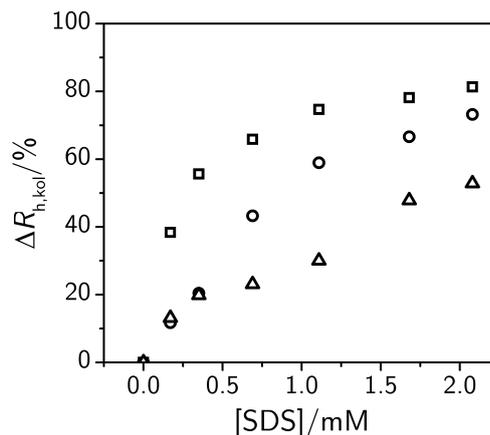


Abbildung 4.17.: Auftragung der prozentualen Verringerung der Partikelgrößen in Relation zu den ohne Tensid hergestellten Partikeln $\Delta R_{h,kol}$ in Abhängigkeit der bei der Synthese zugegebenen Tensidkonzentration für NNPAM (\square), NIPAM (\circ) und NIPMAM (\triangle) Mikrogele. Der Fehler ist geringer als die Größe der Symbole.

und NIPMAM ergibt sich bei der identischen Konzentration lediglich eine Verringerung von ca. 13 %. Eine Erhöhung der eingesetzten SDS-Konzentration auf 2.08 mM führt bei NNPAM zu einer Radiusverringerng um 81 %, bei NIPAM um 73 % und bei NIPMAM um 53 %. Da bei einer tensidfreien Synthese von NNPAM und NIPAM Mikrogele vergleichbare Partikel entstehen, kann angenommen werden, dass der größere Einfluss des Tensids auf die Größe der NNPAM Mikrogele mit einer stärker ausgeprägten Stabilisierung der Partikelkeime erklärt werden kann. Wie zuvor erläutert, führt die Zugabe von Tensid aufgrund der Wechselwirkung zwischen Polymer und Tensid zu einer Reduzierung der kritischen Größe, ab der keine Aggregation der kolloidal instabilen Vorstufen-Partikel mehr auftritt, wodurch letztendlich eine größere Anzahl an Primärpartikeln mit einer geringeren Ausdehnung erhalten wird. Je stärker hierbei die Wechselwirkung zwischen Tensid und Polymer ausgeprägt ist, desto kleiner sind die stabilisierten Primärpartikel und folglich die Mikrogele nach Abschluss der Reaktion. Daher kann davon ausgegangen werden, dass NNPAM Partikel eine stärkere Wechselwirkung mit dem Tensid aufweisen. Aufgrund der Daten lässt sich auch für NIPMAM eine geringere Wechselwirkung zwischen Polymer und Tensid vermuten. Allerdings ist ein direkter Vergleich mit den NNPAM und NIPAM Partikeln nur bedingt möglich, da bei NIPMAM die stark abweichende Reaktionsgeschwindigkeit der Polymerisation berücksichtigt werden muss. Zur Überprüfung der Annahme, dass

unterschiedlich starke Wechselwirkungen für die abweichenden Partikelgrößen von NNPAM und NIPAM verantwortlich sind, wurden weitere Experimente durchgeführt, deren Ergebnisse nachfolgend präsentiert werden.

Einfluss der chemischen Struktur der Monomere auf die Wechselwirkung mit Tensiden

Die Zugabe von anionischen Tensiden zu Mikrogellösungen bewirkt eine Erhöhung der VPTT gegenüber tensidfreien Systemen.[124, 187] Dies folgt aus der Einlagerung der Tensidmoleküle in den Mikrogelen. Zwischen den geladenen Kopfgruppen der Tensidmoleküle innerhalb der Mikrogele treten repulsive Wechselwirkungen auf, die eine Erhöhung der VPTT bewirken. Außerdem wird durch die Einlagerung der Moleküle der osmotische Druck des Systems verändert.

Schild *et al.*[42] haben den Einfluss verschiedener Tenside (Natrium-*n*-Alkylsulfate) auf die LCST von linearen PNIPAM-Ketten untersucht. Diese Tenside bestehen aus einer Sulfatgruppe (hydrophile Kopfgruppe) und einer Alkylkette (hydrophobe Komponente). Hierbei konnte gezeigt werden, dass Tenside mit einer längeren Alkylkette und damit auch einer höheren Oberflächenaktivität bei identischen Konzentrationen eine stärkere Verschiebung der LCST bewirken. Außerdem ergaben die Experimente, dass die Konzentration, ab der sich das Tensid an den Polymerketten anlagert und geladene Komplexe bildet (kritische Aggregationskonzentration), mit steigender Alkylkettenlänge abnimmt. Das bedeutet, dass Tenside mit einer längeren Kohlenwasserstoffkette eine stärkere Wechselwirkung mit den Polymeren aufweisen und deshalb eine stärkere Verschiebung der LCST auftritt.

Der Einfluss der Tenside auf die LCST von Polymeren wurde für diese Arbeit ausgenutzt, um die Wechselwirkung zwischen Tensid und den Polymeren zu analysieren. Hierfür wurden wässrige Lösungen der im Abschnitt 4.1 beschriebenen Mikrogele (tensidfrei synthetisierte Partikel aus NNPAM, NIPAM und NIPMAM) mit den Natrium-*n*-Alkylsulfaten SDS und SDeS versetzt und die Lichtabschwächung dieser Proben in Abhängigkeit der Temperatur gemessen. Die Messungen wurden mit unterschiedlichen Tensidkonzentrationen und einer identischen Mikrogelkonzentration (0.075 Gew.-%) durchgeführt.

Zunächst werden die mit SDS erhaltenen Resultate gezeigt. In Abbildung 4.18 sind exemplarisch die temperaturabhängigen Lichtabschwächungskoeffizienten von Lösungen aus SDS und NNPAM, NIPAM sowie NIPMAM Mikrogele mit vier unterschiedlichen SDS-Konzentrationen (0 mM, 2.04 mM, 3.4 mM und

6.8 mM) dargestellt. Die Tensidkonzentration war bei allen Experimenten geringer als die *cmc* von 8.3 mM (der Wert gilt für eine Temperatur von 20 °C).

Die Zugabe von Tensid führt zu einer Verschiebung der VPPT, wobei sowohl die Tensidkonzentration, als auch die chemische Struktur des polymerisierten Monomers einen Einfluss auf die Verschiebung aufweist. Dies gilt zum einen für die Tensidkonzentration, ab der überhaupt ein Einfluss beobachtet werden kann, und zum anderen für die maximale Abweichung der VPPT vom tensidfreien System. NNPAM Mikrogele werden von SDS stärker als NIPAM Partikel beeinflusst. Bei NIPMAM Mikrogelen ist der Einfluss am geringsten ausgeprägt. Dieses Ergebnis deckt sich mit den von Wada *et al.* vorgestellten Resultaten bezüglich der Auswirkung von SDS auf die VPPT von NNPAM und NIPAM Makrogelen.[188]

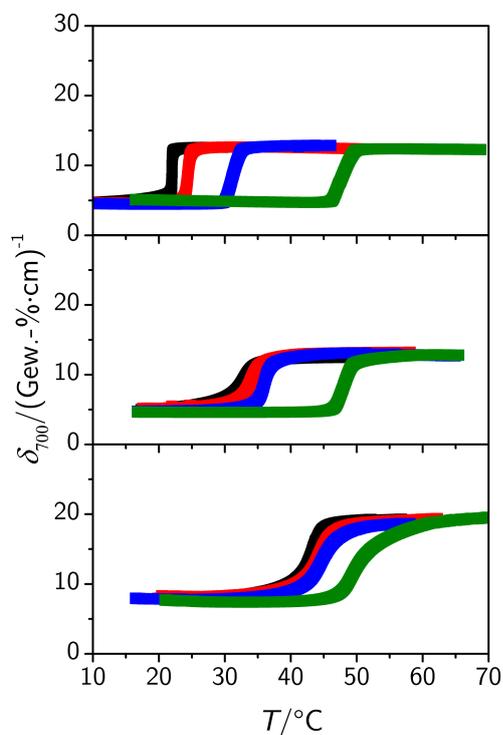


Abbildung 4.18.: a) Auftragung der Lichtabschwächungskoeffizienten von mit SDS versetzten NNPAM (**oben**), NIPAM (**mitte**) und NIPMAM (**unten**) Mikrogelelösungen als Funktion der Temperatur. Die Tensidkonzentrationen betragen 0 mM (■), 2.04 mM (■), 3.4 mM (■) und 6.8 mM (■). Bei allen Messungen wurde eine MikrogeleKonzentration von 0.075 Gew.-% verwendet. Die Tensidkonzentration war bei allen Experimenten geringer als die *cmc* von 8.3 mM (der Wert gilt für eine Temperatur von 20 °C).

Für eine Quantifizierung der Verschiebung wurden die VPTTs aus den Ableitungen der temperaturabhängigen Lichtabschwächungen bestimmt. Die Analyse der Messdaten erfolgte nach dem in Abschnitt 4.1.2 beschriebenen Vorgehen. In Abbildung 4.19,a sind die VPTTs als Funktion der Tensidkonzentration gezeigt.

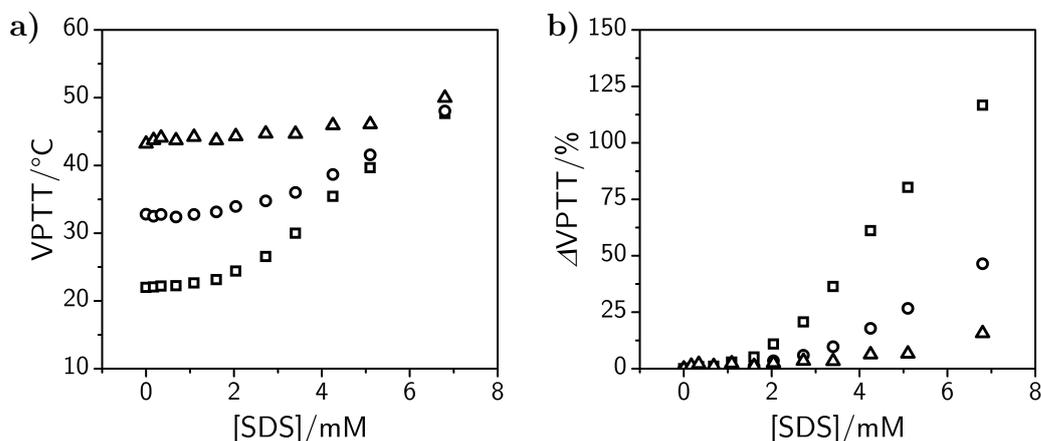


Abbildung 4.19.: a) Auftragung der VPTT von mit SDS versetzten NN-PAM (□), NIPAM (○) und NIPMAM (△) Mikrogellösungen als Funktion der Tensidkonzentration. b) Auftragung der prozentualen Abweichung der in Graph a) dargestellten VPTTs der mit SDS versetzten Mikrogellösungen in Abhängigkeit der Tensidkonzentration. Zur Berechnung der prozentualen Zunahme der VPTT wurde die VPTT der tensidfreien Lösung als Referenzwert verwendet. In beiden Graphen sind die Fehler geringer als die Ausdehnung der Symbole. Bei allen Messungen wurde eine Mikrogelkonzentration von 0.075 Gew.-% verwendet. Die Tensidkonzentration war bei allen Experimenten geringer als die *cmc* von 8.3 mM (bei 20 °C).

Bei NN-PAM Mikrogele zeigt sich bereits ab einer Konzentration von 2.4 mM eine Erhöhung der VPTT um 11 %. Durch die weitere Erhöhung der Konzentration bis zu einem Wert von 6.8 mM nimmt die VPTT um 117 % zu. Bei NIPAM Mikrogele tritt erst ab 2.72 mM eine Veränderung auf, wobei die Erhöhung lediglich 7 % beträgt. Dieser geringere Einfluss zeigt sich auch bei der Maximalverschiebung um 37 % bei einer Tensidkonzentration von 6.8 mM. Bei den NIPMAM Mikrogele ist ein Einfluss des Tensids erst ab 4.25 mM beobachtbar. Demnach ist die Wechselwirkung zwischen Tensid und Mikrogel sehr gering. Dies ist auch anhand der Maximalverschiebung von lediglich 16 % erkennbar. Anhand dieser Daten ist ersichtlich, dass die Wechselwirkung zwischen Tensid und Mikrogel von der Struktur des Monomers beeinflusst wird und dass die Wechselwirkung bei NN-PAM am stärksten ausgeprägt ist. Danach

folgt NIPAM und anschließend NIPMAM. Dies deckt sich mit der unterschiedlichen Abhängigkeit der Partikelgröße der Mikrogele von der bei der Synthese eingesetzten Tensidkonzentration. Die größte Änderung tritt bei NNPAM auf, die geringste bei NIPMAM.

Ob dieser Zusammenhang auch bei anderen Tensiden existiert wurde durch eine Wiederholung der Experimente mit SDeS an Stelle von SDS überprüft. Die Tenside SDS und SDeS gehören zu der homologen Reihe der Natrium-*n*-Alkylsulfate. Sie unterscheiden sich nur in der Länge der Kohlenwasserstoffkette, die bei SDeS aus 10 CH₂-Gruppen und bei SDS aus 12 CH₂-Gruppen besteht. Die Ausprägung der Oberflächenaktivität und damit auch die Wechselwirkung der Tensidmoleküle mit den Polymeren korreliert mit dem *cmc*-Wert des jeweiligen Tensids. Die *cmc* beträgt bei einer Temperatur von 20 °C für SDS 8.3 mM und für SDeS 33 mM. Aufgrund der niedrigeren Oberflächenaktivität von SDeS, verglichen mit SDS, ist eine geringere Verschiebung der VPTT zu erwarten.[42] In Abbildung 4.20,a sind die VPTTs der mit SDS und SDeS versetzten Mikrogellösungen gezeigt. Auch bei den mit SDeS durchgeführten Messungen war die Tensidkonzentration geringer als die *cmc*.

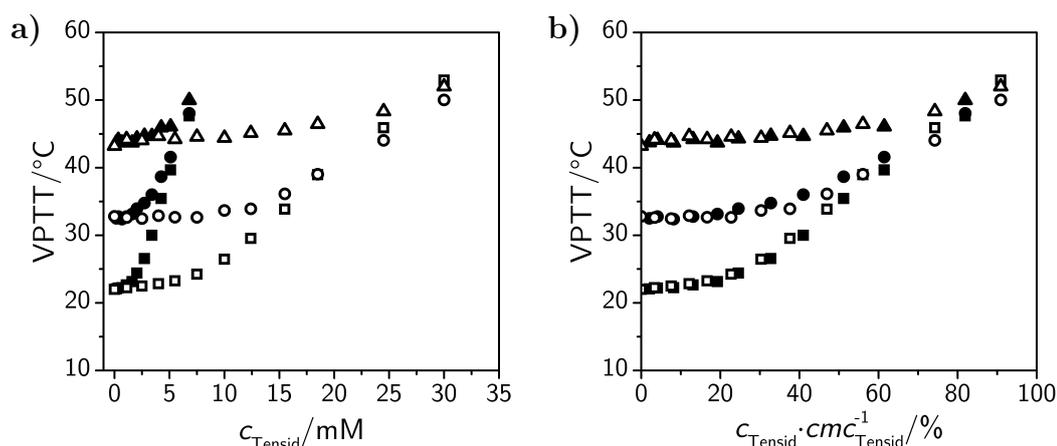


Abbildung 4.20.: a) Auftragung der VPTT der mit SDS (geschlossene Symbole) und SDeS (offene Symbole) versetzten NNPAM (■, □) NIPAM (●, ○) und NIPMAM (▲, △) Mikrogellösungen als Funktion der Tensidkonzentration. b) Auftragung der in Graph a) gezeigten Daten als Funktion der auf die *cmc* von SDS und SDeS normierten Tensidkonzentrationen. Zur Normierung der Tensidkonzentration wurde für SDS eine *cmc* von 8.3 mM und für SDeS eine *cmc* von 33 mM verwendet. Die eingesetzten Tensidkonzentrationen waren stets geringer als die *cmc*-Werte bei 20 °C.

Zunächst ist feststellbar, dass SDeS bei den drei unterschiedlichen Mikrogele einen deutlich geringeren Einfluss auf die VPTT aufweist. Demnach ist

die Wechselwirkung zwischen SDeS und den Partikeln schwächer. Für lineare PNIPAM-Ketten wurde ein identisches Ergebnis von Schild *et al.*[42] und Wada *et al.*[188] veröffentlicht. Außerdem ist deutlich zu erkennen, dass die bereits anhand von SDS festgestellte Korrelation zwischen der Verschiebung der VPTT und der chemischen Struktur der Partikel auch bei SDeS auftritt. Allerdings müssen bei allen Mikrogele für vergleichbare Verschiebungen deutlich höhere SDeS-Konzentrationen zugesetzt werden. In Abbildung 4.20,b sind die VPTTs der gleichen Proben dargestellt, allerdings wurde hier die Tensidkonzentration auf die *cmc* des jeweiligen Tensids normiert (SDS: 8.3mM, SDeS: 33mM). Hier ist kein Unterschied zwischen SDS und SDeS erkennbar. Dies zeigt, dass mit beiden Tensiden identische Verschiebungen erhalten werden, wenn die Konzentration, bezogen auf die *cmc* des Tensids, vergleichbar ist. Demnach ist die Vorhersage der Verschiebung der VPTT für verschiedene Tenside möglich.

Dieses Experiment zeigt, dass unterschiedlich starke Wechselwirkungen zwischen einem Tensid und den untersuchten Polyacrylamiden NNPAM, NIPAM und NIPMAM auftreten. Die stärkste Interaktion existiert zwischen Tensid und NNPAM. Bei NIPAM ist eine geringere Wechselwirkung beobachtbar. Dieses Ergebnis kann als Bestätigung angesehen werden, dass die Stabilisierung der kolloidal instabilen Vorstufen-Partikel bei der Bildung von NNPAM und NIPAM Mikrogele unterschiedlich ausgeprägt ist, wodurch abweichende Größen der Partikel erhalten werden.

Um die Auswirkung der unterschiedlichen Wechselwirkungen von SDS und SDeS auf die Mikrogelebildung nachzuweisen, wurden erneut NNPAM, NIPAM und NIPMAM Mikrogele synthetisiert. Allerdings wurde diesmal nicht SDS, sondern SDeS eingesetzt. Hierbei ist aufgrund der geringeren Wechselwirkung zwischen SDeS und den Partikeln die Bildung von größeren Mikrogele, verglichen mit in Gegenwart von SDS synthetisierten Partikeln, zu erwarten. Außerdem müssten die entstandenen NNPAM Partikel ebenfalls kleiner als die NIPAM Partikel sein. Die Synthesen erfolgten mit SDeS-Konzentrationen von 1.11mM, 3.75mM, 7.5mM und 12.5mM. Alle Konzentrationen lagen unter der *cmc* von SDeS bei 70°C (42.2mM, berechnet aus Flockhart *et al.*[186]).

Zunächst wurde mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie untersucht, ob bei dem Einsatz von SDeS tatsächlich Partikel entstanden sind. In Abbildung 4.21 sind die AFM-Aufnahmen der NNPAM Partikel (**a**) und (**b**)) und der NIPAM Partikel (**c**) und (**d**)) dargestellt. Die Graphen **a**) und **c**) zeigen die Partikel, die mit der niedrigsten SDeS-Konzentration (1.11mM) hergestellt wurden. In

den Graphen **b)** und **d)** sind die Mikrogele, bei deren Synthesen die höchste SDeS-Konzentration (12.5 mM) eingesetzt wurde, abgebildet.

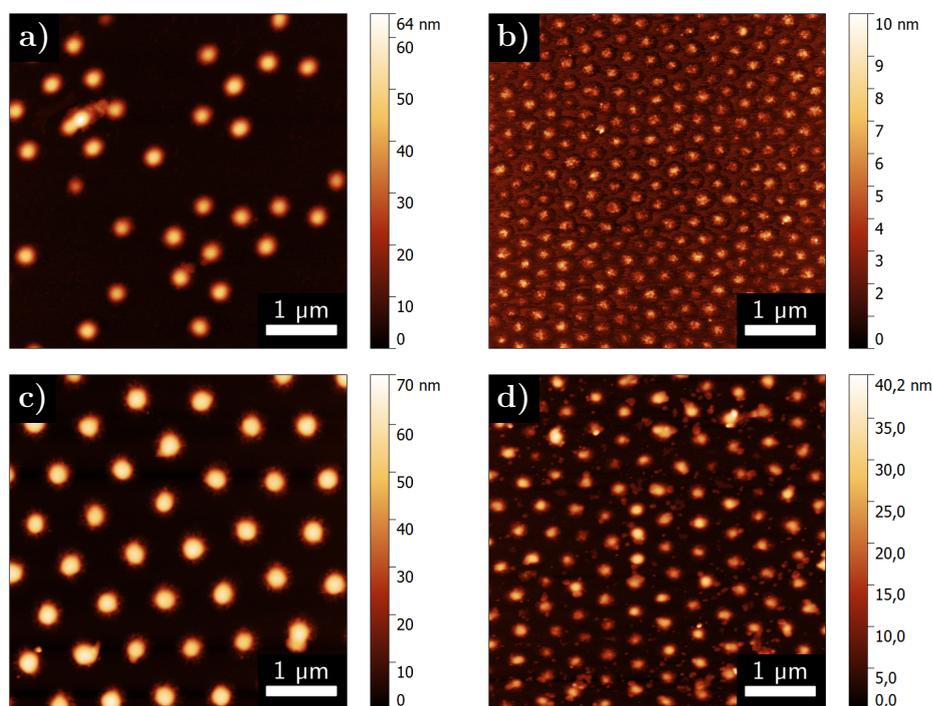


Abbildung 4.21.: AFM-Aufnahmen der NNPAM (**a)** und **b))** und NI-PAM (**c)** und **d))** Mikrogele. Die Graphen **a)** und **c)** zeigen die Partikel, die mit der niedrigsten SDeS-Konzentration (1.11 mM) hergestellt wurden. In den Graphen **b)** und **d)** sind die Mikrogele, bei deren Synthesen die höchste SDeS-Konzentration (12.5 mM) eingesetzt wurde, abgebildet. Die Messungen erfolgten im Intermittent-Kontakt-Modus (*tapping mode*).

Die AFM-Aufnahmen zeigen, dass auch in Gegenwart von SDeS Mikrogelepartikel gebildet werden. Außerdem ist zu erkennen, dass die Partikel, die mit einer höheren Tensidkonzentration hergestellt wurden, eine geringere Größe aufweisen. Demnach wirkt auch dieses Tensid bei der Partikelbildung der Aggregation entgegen, wodurch kleinere Partikel erhalten werden.

Zur Bestimmung der Partikelgrößen im dispergierten Zustand wurden DLS-Messungen an den in Gegenwart von SDeS synthetisierten Mikrogele durchgeführt. Die hydrodynamischen Radien dieser Partikel im kollabierten Zustand sind in Abbildung 4.22,a gezeigt. Außerdem sind die Radien der mit SDS hergestellten Mikrogele gezeigt.

Grundsätzlich lässt sich für die in Gegenwart von SDeS synthetisierten Mikrogele eine Verringerung der Partikelgröße mit steigendem Tensidgehalt er-

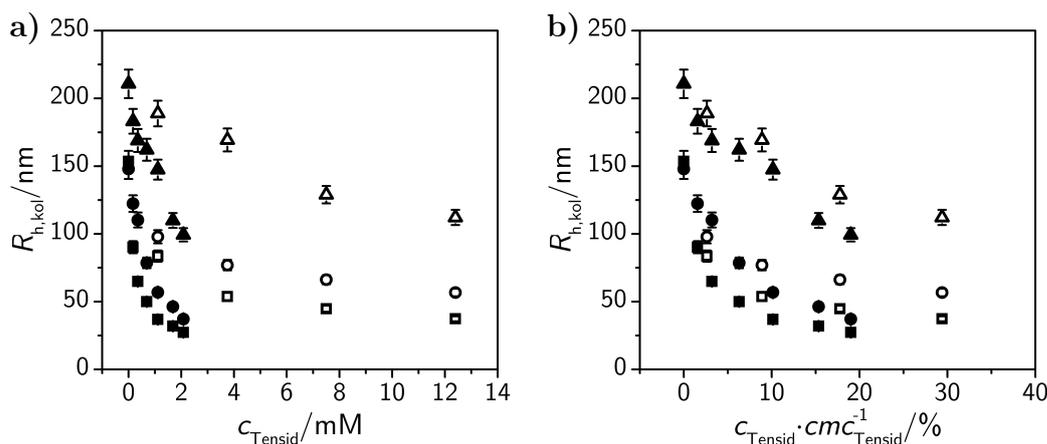


Abbildung 4.22.: a) Auftragung der hydrodynamischen Radien der mit SDS (geschlossene Symbole) und SDeS (offene Symbole) synthetisierten NN-PAM Mikrogele (■, □) NIPAM Mikrogele (●, ○) und NIPMAM Mikrogele (▲, △) im kollabierten Zustand als Funktion der eingesetzten Tensidkonzentration. b) Auftragung der in Graph a) gezeigten hydrodynamischen Radien als Funktion der auf die *cmc* des jeweiligen Tensids normierten Tensidkonzentration. Die zur Normierung verwendeten Werte der *cmc* gelten für eine Temperatur von 70 °C. Für SDS wurde eine *cmc* von 10.9 mM und für SDeS eine *cmc* von 42.2 mM verwendet.

kennen. Dies deckt sich mit den Ergebnissen der AFM-Bilder. Gegenüber SDS ist die Auswirkung von SDeS signifikant verringert. So bewirkt bei NN-PAM Mikrogele beispielsweise eine SDS-Konzentration von 1.11 mM eine Reduzierung der Partikelgröße um 116 nm (entspricht 76 %), bei SDeS wird die Größe durch Zugabe einer äquivalenten Konzentration lediglich um 69 nm (entspricht 45 %) reduziert. Außerdem sind mit SDS kleinere Partikelgrößen erzielbar. Dieser Trend ist bei allen drei Systemen zu beobachten. Demnach ist die stabilisierende Wirkung von SDeS und auch der Einfluss auf die Grenzflächenspannung zwischen Partikel und Wasser geringer, was mit einer geringeren Wechselwirkung zwischen SDeS und den Polymeren erklärbar ist. Weiterhin zeigen die Messungen, dass die NN-PAM Partikel, wie bereits bei dem Einsatz von SDS, bei allen untersuchten SDeS-Konzentrationen kleiner als die NIPAM Partikel sind. Außerdem sind die NIPMAM Partikel bei allen SDeS Konzentrationen größer als die NN-PAM und NIPAM Mikrogele. Das gleiche Ergebnis wurde auch bei den Synthesen mit SDS erhalten. Damit wird deutlich, dass der zuvor diskutierte größere Einfluss von SDS auf die Ausdehnung von NN-PAM Mikrogele tatsächlich auf eine stärkere Wechselwirkung zwischen Polymer und Tensid zurückzuführen ist. Weiterhin wird deutlich, dass es sich hierbei

um keinen nur bei SDS auftretenden Effekt handelt, sondern dass dieser Zusammenhang auf andere Systeme übertragen werden kann.

Wegen der deutlich voneinander abweichenden *cmc*-Werte der Tenside wurden die Größen in Abbildung 4.22,b als Funktion der auf die *cmc* normierten Tensidkonzentrationen aufgetragen. Da die Reaktionen bei 70 °C durchgeführt wurden, erfolgte die Normierung der Tensidkonzentrationen mit der jeweiligen *cmc* bei 70 °C. Die zugehörigen *cmc*-Werte betragen 10.9 mM (SDS) und 42.2 mM (SDeS). Da zuvor festgestellt wurde, dass die Verschiebung der VPTT der Mikrogele in Gegenwart von SDS und SDeS bei einer auf die *cmc* normierten Konzentration identisch ausfällt (siehe Abbildung 4.20), wäre zu erwarten, dass bei Synthesen mit äquivalenten normierten Tensidkonzentrationen identische Partikelgrößen erhalten werden. Interessanterweise ist der Kurvenverlauf der Partikelgrößen der mit SDS und SDeS synthetisierten Partikel nicht identisch, sondern es sind bei der Verwendung von SDeS größere Partikel entstanden. Eine Erklärung hierfür stellt die zugegebene Menge an Tensid dar. Um durch SDeS eine mit SDS vergleichbare Reduzierung der Partikelgröße zu erreichen, muss eine deutlich größere Tensidmenge zugegeben werden. Dadurch wird allerdings die Ionenstärke in der Lösung erhöht, da mit jedem Tensidmolekül eine negativ geladene Sulfatgruppe und ein positiv geladenes Natriumion in die Lösung eingebracht wird. Die Kationen können zu einer Abschwächung der repulsiven Wechselwirkung der an der Partikeloberfläche befindlichen anionischen Gruppen führen, wodurch die Stabilität der Partikel während der Bildungsprozedur reduziert ist. Dies führt zu einer Verstärkung der Aggregationsprozesse und damit zu einer Reduzierung der am Ende der Aggregationsphase vorliegenden Primärpartikelanzahl. Daraus folgt die Entstehung größerer Mikrogele.

In einer Arbeit von von Nessen *et al.*[54] wurden negativ geladene NIPMAM Partikel in Gegenwart des anionischen Tensids SDS und positiv geladene NIPMAM Partikel mit dem kationischen Tensid CTAB (Hexadecyltrimethylammoniumbromid) hergestellt. Als Initiatoren kamen für die negativ geladenen Partikel Kaliumperoxodisulfat (KPS) und für die positiv geladenen Partikel 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid (V50) zum Einsatz. Hierbei wurde gezeigt, dass die Partikelgrößen nach einer Normierung der eingesetzten Tensidkonzentration auf die jeweilige *cmc* auf einer Kurve liegen. Da sich jedoch die Initiatoren von den für diese Arbeit eingesetzten Initiatoren unterscheiden und die verglichenen Partikel verschiedene Oberflächenladungen

aufweisen, ist eine Abweichung von dem in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnis möglich.

Einfluss der Grenzflächenspannung nach der Aggregationsphase

In den obigen Ausführungen wurde immer davon ausgegangen, dass der Einfluss des Tensids mit der Stabilisierung der Partikel in der Anfangsphase der Partikelbildung erklärt werden kann. Allerdings besteht auch die Möglichkeit, dass die reduzierte Grenzflächenspannung zwischen Partikel und Wasser nach der Aggregationsphase einen Einfluss auf die endgültige Partikelgröße besitzt. Um dies zu untersuchen, wurden Partikelsynthesen durchgeführt, die zunächst ohne Tensid initiiert wurden. Anschließend wurde zu unterschiedlichen Zeitpunkten SDS zugegeben. Die SDS-Konzentration betrug bei allen Synthesen 1.11 mM. Die Zugabezeitpunkte wurden so gewählt, dass sie vor der Beendigung des Partikelwachstums lagen. Dies entspricht bei NNPAM und NIPAM ungefähr einer Reaktionszeit von 20 min[82, 168, 189] und bei NIPMAM ungefähr 60 min[29, 189]. Durch die Tensidzugabe wurde die Oberflächenspannung der Lösung und auch die Grenzflächenspannung zwischen Partikeloberfläche und Lösungsmittel reduziert. Da die Keimbildungsphase typischerweise nur wenige Minuten dauert[29, 82] sollten die zu einem späteren Zeitpunkt zugegebenen Tensidmoleküle keinen Einfluss mehr auf die Partikelgröße zeigen, falls nur die Stabilisierung der Partikel in der Anfangsphase eine Rolle spielt. Gleichzeitig ermöglicht dieses Experiment aufzuklären, ob eine Partikelgrößenkontrolle über eine Tensidzugabe zu verschiedenen Zeitpunkten möglich ist.

Die erhaltenen Partikel wurden mit AFM untersucht. Zunächst wird das auf NIPAM basierende System vorgestellt und die Ergebnisse diskutiert. Anschließend werden die Ergebnisse der NIPAM Mikrogele mit den Resultaten der NNPAM und NIPMAM Partikel verglichen. In Abbildung 4.23 sind Höhen- und Phasenbilder der NIPAM Partikel gezeigt, bei deren Synthesen das Tensid SDS nach 60 s, 120 s, 210 s und 300 s zugegeben wurde. Aufnahmen der selben Proben mit einer geringeren Vergrößerung sind in Abbildung 4.25 dargestellt.

Bei einer Tensidzugabe nach 60 s ist die Bildung von zwei Partikelarten erkennbar. Dies lässt sich damit erklären, dass der Zugabezeitpunkt in der Aggregationsphase der kolloidal instabilen Vorstufen-Partikel lag. Zu diesem Zeitpunkt existieren bereits einige Partikel, die durch Aggregationsprozesse gewachsen sind. Gleichzeitig werden aber auch noch neue Partikelkeime gebildet. Das zugegebene Tensid kann beide Spezies stabilisieren, wodurch letztendlich nach Beendigung der Aggregationsphase zwei verschiedene Primärpartikelarten mit unterschiedlichen Größen (große und kleine) vorliegen. Diese wachsen

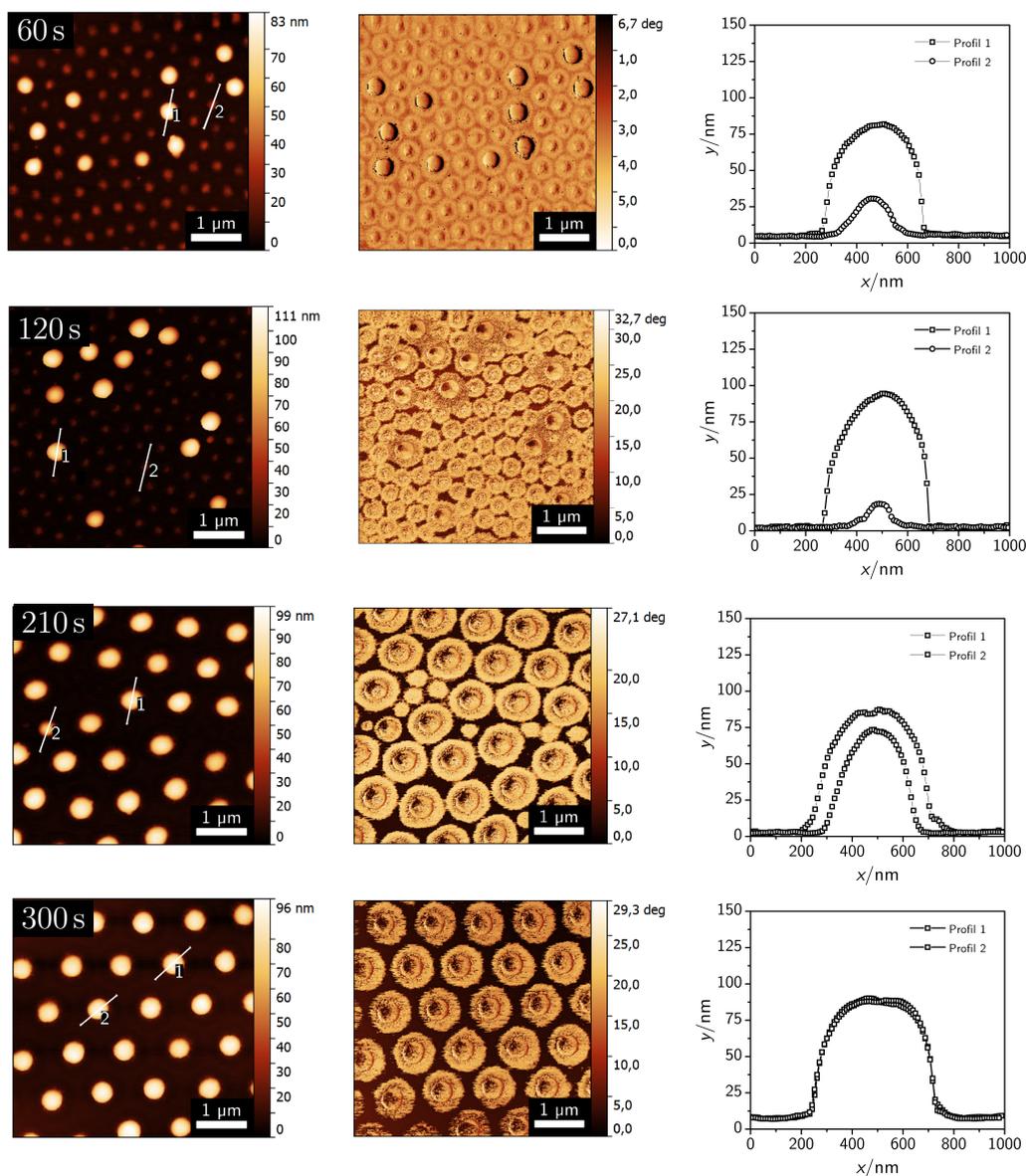


Abbildung 4.23.: AFM-Aufnahmen der NIPAM Mikrogele, die mit unterschiedlichen Zugabezeitpunkten des Tensids SDS synthetisiert wurden. Das Tensid wurde nach 60 s, 120 s, 210 s und 300 s (von oben nach unten) zugegeben. Neben den Höhenbildern (**links**) und Phasenbildern (**mitte**) sind auch die Höhenprofile von zwei Partikeln (**rechts**), die in den Höhenbildern markiert sind, gezeigt. Die Messungen erfolgten im Intermittent-Kontakt-Modus (*tapping mode*).

dann durch Polymerisationsreaktionen und Adsorptions- bzw. Absorptionsprozesse von Oligomeren und Oligomerradikalen weiter. Dies ergibt am Ende der Reaktion zwei unterschiedliche Partikelsorten.

Dieser Prozess tritt auch bei einer Tensidzugabe nach 120s auf, wodurch ebenfalls zwei Partikelspezies entstehen. Aus den Höhenprofilen ist deutlich zu erkennen, dass die kleinere Partikelsorte gegenüber der Tensidzugabe nach 60s eine geringere Ausdehnung aufweist. Gleichzeitig ist die Höhe der größeren Partikelsorte größer. Dies kommt daher, dass die kolloidal instabilen Partikel nach 120s bereits stärker aggregiert sind und die Anzahl der Partikelkeime niedriger ist. Auch hier werden jedoch immer noch neue Keime gebildet. Die Tensidzugabe führt letztendlich hauptsächlich zu einer Stabilisierung von neu gebildeten Vorstufen-Partikeln bzw. von sehr kleinen Aggregaten. Deshalb werden auch hier am Ende zwei Primärpartikelsorten erhalten, deren Größenunterschied jedoch deutlich stärker ausgeprägt ist als bei einer Tensidzugabe nach 60s.

Die Zugabe des Tensids nach 210s führt auch zu einer Bildung von zwei Partikelspezies. Allerdings ist die Anzahl der größeren Partikel signifikant höher als die der kleinen Mikrogele und der Größenunterschied ist deutlich geringer. Das bedeutet, dass die Aggregationsphase nach 210s nahezu abgeschlossen ist und nur noch wenige kolloidal instabile Partikel vorliegen, die durch das Tensid stabilisiert werden können.

Nach 300s scheint der Aggregationsprozess vollkommen abgeschlossen zu sein, da hier nur noch eine Partikelsorte entstanden ist und diese Partikel eine geringere Größenverteilung aufweisen.

Interessant ist auch der Blick auf die Phasenbilder. Diese zeigen, dass alle Partikel (unabhängig von der Größe) eine Kern-Schale Struktur aufweisen. Demnach liegt bei allen Systemen ein Vernetzergradient vor. Das bedeutet, dass die Zugabe des Tensids keine signifikante Änderung der internen Struktur (insbesondere der Vernetzerverteilung) bewirkt. Arleth *et al.*[156] haben mit Hilfe von Neutronenkleinwinkelstreuexperimenten gezeigt, dass eine hohe Tensidkonzentration bei der Synthese von NIPAM Partikeln ($c_{\text{SDS}} = 5.8 \text{ mM}$) zu einer homogeneren internen Struktur führt, als es bei niedrigeren Tensidkonzentrationen der Fall ist. Zu dem gleichen Resultat kamen Andersson *et al.*[55] durch den Einsatz der ^1H -NMR-Spektroskopie. Hierbei wurden homogenere Strukturen bei Tensidkonzentrationen von 4.0 mM und 6.7 mM festgestellt. Bei Konzentration von 1.3 mM und weniger wurden inhomogene Strukturen beobachtet. Als Ursache für die unterschiedlichen Strukturen wurde die Interaktion der Tensidmoleküle mit den Polymerketten und die damit einhergehende Beeinflussung der Aggregation bei der Partikelbildung genannt. Die Phasenbilder in Abbildung 4.23 stimmen mit diesen Ergebnissen überein, da bei den gezeigten Mikrogelpartikeln eine Tensidkonzentration von 1.11 mM verwendet

wurde. Demnach ist eine inhomogene interne Struktur zu erwarten, die auf den Bildern eindeutig zu erkennen ist.

Aus den Abbildungen der NIPAM Partikel wurde der Radius der Partikel R_{AFM} der jeweils größeren Partikelgröße ermittelt und in Abbildung 4.24 als Funktion des Zugabezeitpunkts des Tensids aufgetragen. Hierbei ist auch die Partikelgröße, die bei einer Tensidzugabe vor der Reaktionsinitiierung erhalten wurde, aufgeführt. Außerdem ist die Größe der ohne Tensid synthetisierten Partikel eingezeichnet. Für die Bestimmung der Partikelgröße der in Abbildung 4.25 gezeigten Mikrogele wurden zehn Partikel vermessen. Aufgrund dieser geringen Partikelanzahl stellen die nachfolgenden Radien nur grobe Richtwerte dar und dienen lediglich zur Veranschaulichung des beobachtbaren Trends.

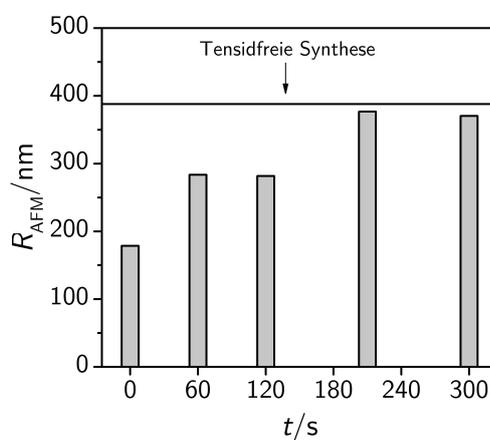


Abbildung 4.24.: Darstellung der Partikelgröße der NIPAM Mikrogele als Funktion des Tensidzugabezeitpunkts. Die angegebenen Radien wurden aus AFM-Aufnahmen der Partikel erhalten. Hierfür wurden zehn Partikel vermessen. Aufgrund dieser geringen Partikelanzahl stellen die Radien nur grobe Richtwerte dar und dienen lediglich zur Veranschaulichung des beobachtbaren Trends.

Je später das Tensid zugegeben wird, desto größer sind die Partikel. Erfolgt die Zugabe 210s nach Reaktionsbeginn, besitzen die Partikel eine Größe, die bei tensidfreien Reaktionen erhalten wird. Demnach kommt der Einfluss des Tensids auf die Partikelgröße aus der Stabilisierung der kolloidal instabilen Vorstufen-Partikel. Nach der Aggregationsphase scheint also die Grenzflächenspannung zwischen den Partikeln und dem Lösungsmittel keinen Einfluss mehr zu besitzen, da ansonsten die Partikel kleiner als bei einer tensidfreien Synthese sein müssten.

Nun sollen die Resultate für die NNPAM und NIPMAM Partikel, die ebenfalls unter der Zugabe von Tensid zu verschiedenen Zeitpunkten synthetisiert wurden, diskutiert werden. In Abbildung 4.25 sind Höhenbilder der NNPAM, NIPAM und NIPMAM Partikel gezeigt, bei deren Synthesen das Tensid SDS nach 60s, 120s, 210s und 300s zugegeben wurde. Bei den Höhenbildern wurde eine logarithmische Falschfarbenskala verwendet, deren Bereich für einen verbesserten Kontrast eingegrenzt wurde. Daher ist die Skala hinsichtlich der Höhenwerte nicht aussagekräftig. Deshalb wurde auf die Angabe einer Falschfarbenskala verzichtet.

Wie bereits bei NIPAM beschrieben, treten auch bei NNPAM und NIPMAM als Folge einer Tensidzugabe nach 60s zwei Partikelsorten auf. Dies liegt ebenfalls an der Stabilisierung der kolloidal instabilen Partikel. Für NNPAM sind bei beiden Partikelspezies geringere Ausdehnungen als bei NIPAM erkennbar. Dies liegt an der stärkeren Wechselwirkung des Tensids mit den NNPAM Partikeln, wodurch die Anzahl an Primärpartikeln erhöht und damit die Ausdehnung der am Ende der Reaktion vorliegenden Mikrogele verringert ist. Für NIPMAM sind deutlich größere Partikel erkennbar. Auch hier tritt eine Stabilisierung der kolloidal instabilen Partikel auf, allerdings ist die Anzahl der Primärpartikel aufgrund der langsameren Polymerisationsgeschwindigkeit von NIPMAM reduziert, wodurch am Ende größere Partikel entstehen.

Eine Tensidzugabe nach 120s führt auch bei NNPAM und NIPMAM zu der Bildung zweier Partikelspezies. Auch hier ist der Unterschied zwischen der Größe der kleinen und großen Partikel stärker ausgeprägt. Hierfür kann erneut der Wachstumsfortschritt der bereits in den Aggregationsprozessen involvierten Primärpartikel sowie die Neubildung von Partikelkeimen als Erklärung angeführt werden.

210s nach Reaktionsbeginn ergibt die Zugabe von Tensid bei NNPAM nun deutlich von NIPAM und NIPMAM abweichende Bilder. Während bei NIPAM und auch NIPMAM hier nur noch wenige kleine Partikel auffindbar sind und der Großteil der vorliegenden Partikel eine ähnliche Größe aufweist, sind bei NNPAM immer noch zwei Partikelsorten mit einer signifikanten Abweichung der Größe erkennbar. Dies könnte dadurch zu Stande kommen, dass die Aggregationsprozesse bei NNPAM zu diesem Zeitpunkt noch nicht so weit wie bei den anderen Systemen fortgeschritten sind. Allerdings konnten aus tensidfreien Synthesen nahezu identische Partikel aus NNPAM und NIPAM erhalten werden. Demnach sollte der Bildungsprozess identisch sein, weshalb dies als Ursache eher ausgeschlossen werden kann. Allerdings ist die Interak-

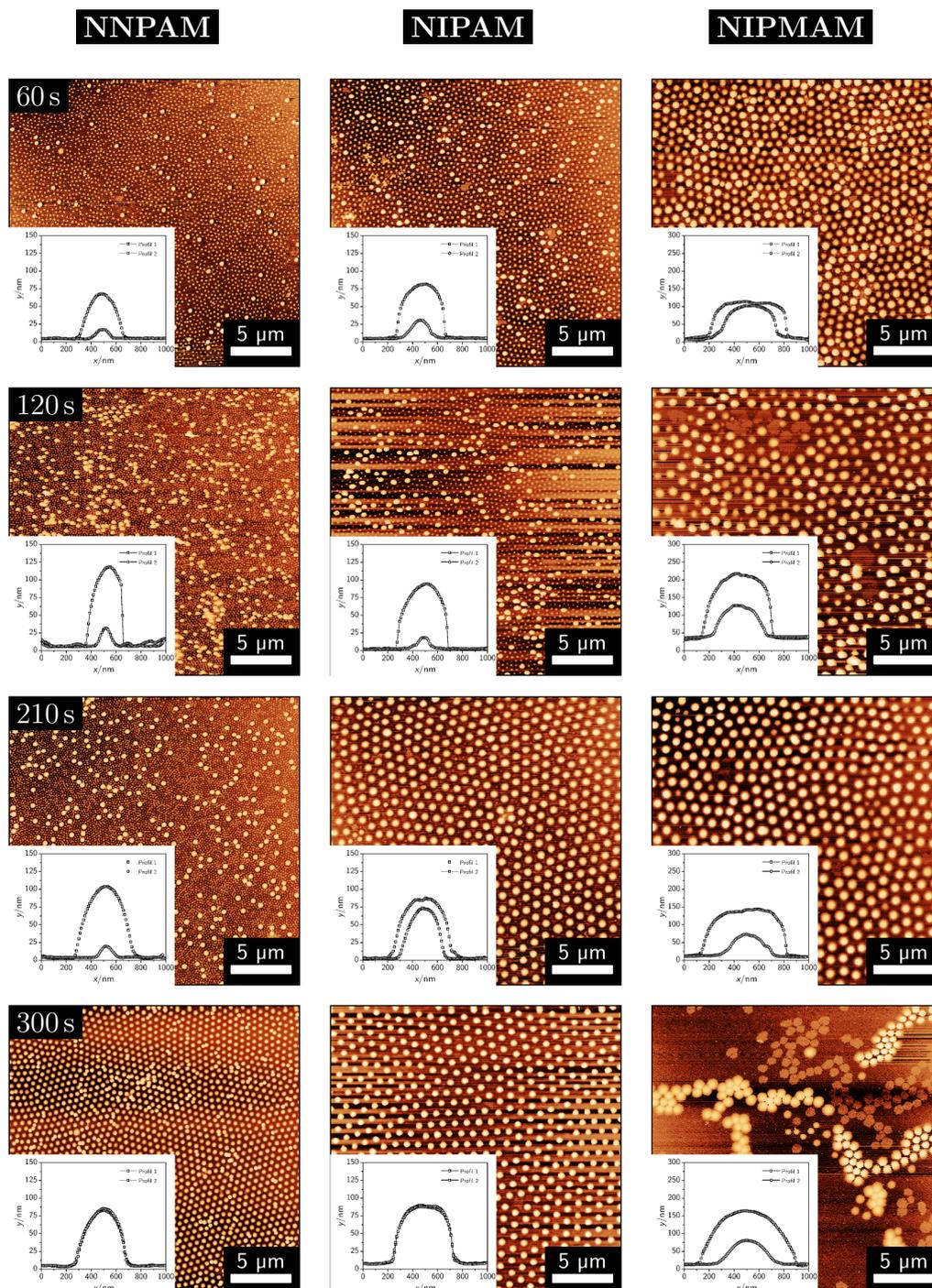


Abbildung 4.25.: AFM-Aufnahmen der **links)** NNPAM, **mitte)** NIPAM und **rechts)** NIPMAM Mikrogele, bei deren Synthesen SDS nach unterschiedlichen Reaktionszeiten zugegeben wurde. Das Tensid wurde nach 60s, 120s, 210s und 300s (von oben nach unten) zugegeben. Bei diesen Profilen wurde eine logarithmische Falschfarbenskala gewählt, deren Bereich für einen verbesserten Kontrast eingegrenzt wurde. Deshalb sind bei diesen Bildern keine Falschfarbenskalen angegeben.

tion zwischen NNPAM und dem Tensid deutlich höher als zwischen NIPAM und Tensid. Möglicherweise werden hierdurch neu gebildete Oligomere bzw. Vorstufen-Partikel, die bei NIPAM durch Ad- und Absorptionsprozesse in die bereits kolloidal stabilen Partikel eingebaut werden, stabilisiert. Dies würde dann zu zwei Partikelsorten mit einer sehr großen Differenz hinsichtlich der Größe führen.

Wird das Tensid nach 300s zugegeben, ist auch bei NNPAM nur noch eine Partikelsorte erkennbar. Demnach ist die Aggregationsphase zu diesem Zeitpunkt vollständig abgeschlossen. Bei NIPAM hingegen sind auch hier noch zwei Partikelsorten auffindbar. Dies kann damit erklärt werden, dass bei NIPAM die Reaktionsgeschwindigkeit sehr gering ist und im Vergleich zu NNPAM und NIPAM deutlich weniger Primärpartikel vorliegen. Dies führt dann durch die Tensidzugabe zu einer Stabilisierung von neu gebildeten Keimen und Aggregationsprodukten, weshalb hier unterschiedliche Partikelspezies erhalten werden. Dies entspricht dann einer Sekundärnukleation, die auf die niedrige Anzahl an kolloidal stabilen Partikeln nach 300s zurückgeführt werden kann.

Auch für NNPAM und NIPAM wurden die Partikelradien aus den AFM-Aufnahmen ermittelt. Wenn zwei Partikelsorten vorlagen, wurde jeweils die größere Partikelspezies herangezogen. Die Resultate sind in Abbildung 4.26 gezeigt.

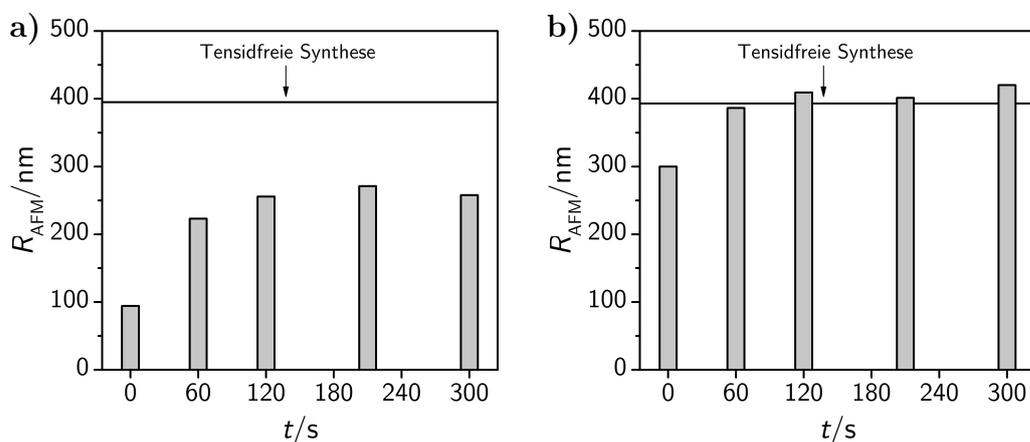


Abbildung 4.26.: Darstellung der Partikelgröße der a) NNPAM und b) NIPAM Mikrogele als Funktion des Tensidzugabezeitpunkts. Die angegebenen Radien wurden aus AFM-Aufnahmen der Partikel erhalten. Aufgrund der zur Größenbestimmung herangezogenen geringen Partikelanzahl stellen die Werte nur grobe Richtwerte dar und dienen lediglich zur Veranschaulichung des beobachtbaren Trends.

Hier ist deutlich zu erkennen, dass die großen Partikel von NIPMAM bei jedem Tensidzugabezeitpunkt bereits die Größe aufweisen, die auch bei tensidfreien Synthesen erhalten wurden. Dies zeigt erneut, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der Monomere sehr entscheidend für das Partikelwachstum ist. Außerdem zeigt dieses Ergebnis, dass die Grenzflächenspannung nach der Aggregationsphase keinen Einfluss auf die Partikelgröße besitzt. Bei NNPAM hingegen ist zu erkennen, dass eine Tensidzugabe innerhalb der ersten 5 min, im Vergleich zu tensidfreien Partikelsynthesen, immer zu der Bildung von kleineren Partikeln führt. Demnach hat das Tensid auch nach der Aggregationsphase einen Einfluss auf die Partikelgröße. Dies könnte zum einen damit begründet werden, dass die Grenzflächenspannung nach der Aggregationsphase relevant ist. Zum anderen besteht die Möglichkeit, dass die Interaktion des Tensids mit den Partikeln und auch den nach 5 min gebildeten Oligomeren bzw. kolloidal instabilen Partikeln so stark ist, dass ein Eintritt in die Partikel bzw. eine Adsorption verhindert wird.

Aufgrund der Resultate wird erneut deutlich, dass die Wechselwirkung zwischen NNPAM, NIPAM und NIPMAM und auch die unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten von NIPMAM und den Monomeren NNPAM und NIPAM einen großen Einfluss auf die Partikelbildung und die Größe der Mikrogele hat.

Um die soeben diskutierten Ergebnisse auch für die dispergierten Partikel zu verifizieren, wurden die gleichen NNPAM und NIPAM Partikel mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung untersucht. Hierfür wurden winkelabhängige Messungen durchgeführt und die erhaltenen mittleren Relaxationsraten gegen q^2 aufgetragen (siehe Abbildung 4.27). Alle Messungen erfolgten bei 19°C , also im gequollenen Zustand.

Sowohl bei NNPAM als auch bei NIPAM sind bis zu einer Tensidzugabezeit von 120 s Abweichungen von einer Ursprungsgeraden erkennbar. Zur Veranschaulichung wurden lineare Regressionen eingezeichnet (durchgezogene Linien), die durch die lineare Näherung der Messwerte in einem q -Bereich von $9.1 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$ bis $11.1 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$ erhalten wurden. Es ergibt sich ein erhöhter Anstieg von Γ bei großen q -Werten. Dies folgt aus der Tatsache, dass zwei Partikelsorten vorliegen. Die Streuintensität der großen Partikel nimmt mit steigendem q ab (aufgrund von Interferenzeffekten, siehe Kugelformfaktor), die Intensität der kleinen Partikel bleibt jedoch konstant. Deshalb sind die bei großen q -Werten beobachteten Intensitätsfluktuationen auf die Bewegung der kleineren Partikel zurückzuführen. Bei kleinen q -Werten tragen verstärkt

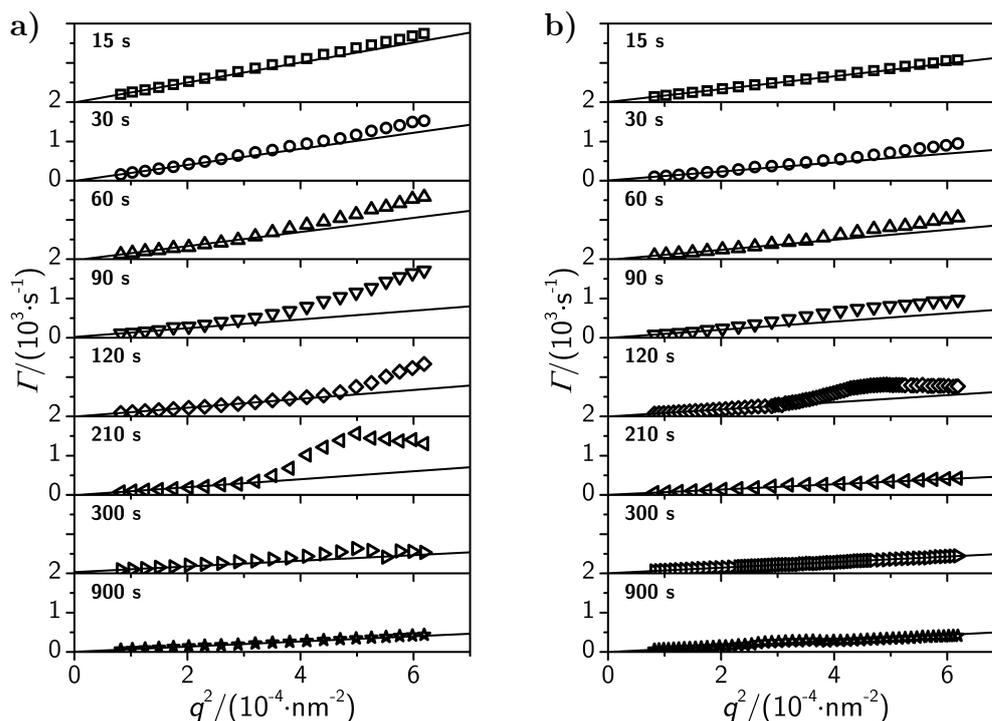


Abbildung 4.27.: Auftragung der mittleren Relaxationsraten von gequollenen a) NNPAAM und b) NIPAM Mikrogele gegen q^2 . Bei den Partikelsynthesen wurde das Tensid SDS zu unterschiedlichen Zeitpunkten nach Initiierung der Reaktion zugegeben. Die Tensidzugabe erfolgte nach 15 s (\square), 30 s (\circ), 60 s (\triangle), 90 s (∇), 120 s (\diamond), 210 s (\triangleleft), 300 s (\triangleright) und 900 s (\star). Alle Messungen wurden bei 19 °C durchgeführt. Die Linien entsprechen linearen Regressionen, die aus der linearen Näherung der Messwerte in einem q -Bereich von $9.1 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$ bis $11.1 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$ erhalten wurden. Diese Linien dienen zur Veranschaulichung der auftretenden Abweichungen von einer Ursprungsgeraden.

die Intensitätsfluktuationen der großen Partikel zum Signal bei. Daher werden bei niedrigen q -Werten große Partikel mit geringen Relaxationsraten und bei hohen q -Werten kleine Partikel mit hohen Relaxationsraten beobachtet. Insgesamt ergibt sich daher immer eine apparente Relaxationsrate, deren Wert von dem jeweiligen Beitrag der beiden unterschiedlichen Partikelsorten zu dem Messsignal abhängt. Eine Unterscheidung der zwei Partikelsorten in den Relaxationsratenverteilungen war jedoch nicht möglich, da die Relaxationsraten der Partikel keine ausreichend große Differenz für die Auflösung von zwei Verteilungsfunktionen aufwiesen. Deshalb war eine Bestimmung der unterschiedlichen Partikelgrößen nicht möglich. Die DLS-Messungen bestätigen demnach

die aus den AFM-Bildern ermittelten Resultate, dass die Zugabe von Tensid in der Aggregationsphase zu der Bildung von zwei Partikelsorten führt.

Wird das Tensid nach 300 s und 900 s zugegeben, entsteht nur noch eine Partikelsorte. Dies bestätigt ebenfalls die Ergebnisse der AFM-Messungen. Lineare Regressionen der winkelabhängigen Messungen bei Zugabezeiten von 300 s und 900 s ergeben Ursprungsgeraden, weshalb hieraus die Berechnung der Partikelgröße möglich ist. Die dadurch erhaltenen hydrodynamischen Radien sowie die Werte der ohne Tensid synthetisierten Partikel sind in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt.

Tabelle 4.5.: Auflistung der hydrodynamischen Radien der gequollenen NNPAM und NIPAM Partikel, bei deren Synthese SDS nach 300 s und 900 s zugegeben wurde. Außerdem sind die hydrodynamischen Radien der ohne Tensid hergestellten Partikel aufgeführt.

Zugabezeit	$R_h(\text{NNPAM})/\text{nm}$	$R_h(\text{NIPAM})/\text{nm}$
300 s	242	296
900 s	300	310
tensidfrei	291	297

Bei NNPAM ist ein Unterschied zwischen einer Tensidzugabe nach 300 s und zu einem späteren Zeitpunkt bzw. einer tensidfreien Synthese erkennbar. Die NIPAM Partikel hingegen besitzen eine identische Größe, wenn das Tensid nach 300 s oder 900 s zugegeben wird. Gleiches gilt auch für eine tensidfreie Synthese. Das bedeutet, dass bei NIPAM der Einfluss des Tensids auf die Partikelgröße nur durch eine Stabilisierung der kolloidal instabilen Partikel während der Aggregationsphase zurückzuführen ist. Bei NNPAM hingegen können auch andere Effekte eine Rolle spielen (siehe oben). Diese Resultate bestätigen demnach die Ergebnisse der AFM-Messungen. Alle Ergebnisse zeigen, dass über den Zugabezeitpunkt keine Größenkontrolle der Mikrogele möglich ist, da mehrere Partikelsorten gebildet werden.

Weitere Erklärungsmöglichkeiten für die unterschiedlichen Partikelgrößen von NNPAM, NIPAM und NIPMAM Mikrogelen

Zusätzlich zu der Annahme, dass der unterschiedlich stark ausgeprägte Einfluss von SDS auf die Partikelgröße mit den Wechselwirkungen zwischen Tensid und Polymer erklärt werden kann, sind weitere Ursachen denkbar. Eine mögliche Ursache könnte sein, dass die Zugabe von Tensid die Bildung von unterschiedlichen Mengen an wasserlöslichem Polymer (WSP) bei den ver-

schiedenen Monomeren bewirkt. Bei einem identischem Monomerumsatz und einer identischen Anzahl an entstehenden Primärpartikeln würde die Bildung einer größeren Menge an WSP zu kleineren Partikeln führen. Zudem könnte die Reaktionskinetik durch das Tensid beeinflusst werden.

Grundsätzlich ist davon auszugehen, dass die Reaktionskinetik durch den Zusatz von Tensid nicht verändert wird. In Arbeiten von Vašková *et al.*[190] sowie von Bartoň *et al.*[191, 192] wurde der Einfluss von SDS auf die Polymerisationskinetik von Acrylamid und Methacrylamid in einer wässrigen Lösung untersucht, wobei Ammoniumpersulfat und Kaliumpersulfat als Initiatoren eingesetzt wurden. Hierbei hat sich herausgestellt, dass die Zugabe von Tensid zu einer Beschleunigung der Reaktion führt, wobei kein Einfluss auf die Polymerisationsgeschwindigkeit und auf ablaufende Abbruchreaktionen vorliegt.[191] Ein vergleichbares Ergebnis wurde für Methacrylamid erhalten.[192] Weiterhin wurde gezeigt, dass die Beschleunigung der Reaktion auf eine Interaktion der Tensidmoleküle mit den Initiatorradikalen zurückzuführen ist. Dies wurde mit einer verringerten Aktivierungsenergie des Initiatorzerfalls begründet, deren Ursache die Stabilisierung der beim Zerfall entstehenden Radikale durch die Tensidmoleküle darstellt.[190] Aufgrund dieser Ergebnisse kann eine durch das Tensid beeinflusste Reaktionskinetik als Ursache für die unterschiedlichen Partikelgrößen ausgeschlossen werden.

Um den Einfluss des Tensids auf die Bildung von WSP zu untersuchen, wurden die Proben der in Gegenwart von SDS hergestellten Partikel nach Beendigung der Synthese zentrifugiert und anschließend der Feststoffgehalt des im Überstand vorliegenden wasserlöslichen Polymers gravimetrisch bestimmt. Mit Hilfe dieser Daten konnte dann die Masse an entstandenem WSP m_{WSP} berechnet und damit der prozentuale Anteil an gebildetem WSP ermittelt werden. Hierfür wurde m_{WSP} durch die bei einem vollständigen Umsatz der Monomere theoretisch erhaltene Masse m_{theo} dividiert. In Abbildung 4.28 ist die Auftragung des prozentualen Anteils an gebildetem WSP als Funktion der Tensidkonzentration dargestellt.

Bei allen Monomeren kann ein Anstieg des WSP-Anteils beobachtet werden. Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass die Tensidmoleküle mit den Oligomeren und Oligomerradikalen in der Lösung interagieren und hierdurch die Löslichkeit der Ketten erhöht wird. Das bedeutet, die Ketten werden stabilisiert und die Triebkraft für eine Ad- bzw. Absorption der Ketten in die Partikel ist reduziert. Dieser Effekt wird durch die an den Partikeloberflächen und zur Stabilisierung der Partikel beitragenden Tensidmoleküle zusätzlich

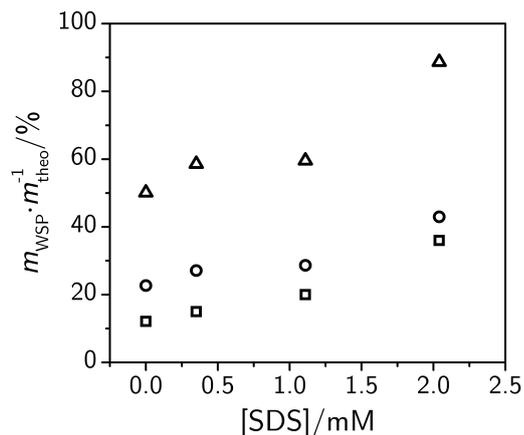


Abbildung 4.28.: Auftragung des prozentualen Anteils des wasserlöslichen Polymers gegen die bei der Synthese vorliegende Tensidkonzentration für NNPAM (□), NIPAM (○) und NIPMAM (△) Mikrogele.

verstärkt. Außerdem lässt sich die Zunahme an wasserlöslichem Polymer mit steigender Tensidkonzentration mit der Tatsache erklären, dass das Tensid als Kettenübertragungsreagenz fungiert.[190] Dies führt dazu, dass eine geringere Anzahl der in der wässrigen Phase vorliegenden Ketten in die Mikrogele eingebaut werden können.

Grundsätzlich ist feststellbar, dass für alle Tensidkonzentrationen der WSP-Anteil bei NNPAM geringer als bei NIPAM und NIPMAM ist. Dieses Resultat zeigt deutlich, dass der stärkere Einfluss des Tensids auf die Partikelgröße bei NNPAM nicht auf die Bildung von WSP zurückgeführt werden kann, da in diesem Fall der Anteil bei NNPAM höher als bei NIPAM sein müsste. Allerdings wird die Abnahme der Partikelgröße, zusätzlich zu einer Stabilisierung der Partikelkeime, durch die zunehmende Bildung von WSP verstärkt. Dies gilt für alle Monomere.

Nachdem nun der Einfluss von Tensid auf die Partikelbildung und die Größe der Mikrogele ausführlich diskutiert wurde, wird im folgenden Abschnitt das Quellverhalten der Mikrogele und der Zusammenhang mit der bei der Synthese eingesetzten Tensidkonzentration betrachtet.

4.2.2. Quellverhalten der Mikrogele

Um das Quellverhalten der im vorherigen Abschnitt gezeigten Partikel zu untersuchen, wurden zunächst die hydrodynamischen Radien in Abhängigkeit der Temperatur mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung bestimmt. In Abbildung 4.29 sind die Quellkurven der in Gegenwart von unterschiedlichen SDS-

Konzentrationen synthetisierten NNPAM, NIPAM und NIPMAM Mikrogele gezeigt. Aufgrund einer besseren Übersichtlichkeit wurden nur die Kurven für die SDS-Konzentrationen 0 mM, 0.17 mM, 1.11 mM und 2.08 mM dargestellt. Die restlichen Kurven sind in Abbildung A.3 (siehe Anhang) zu finden.

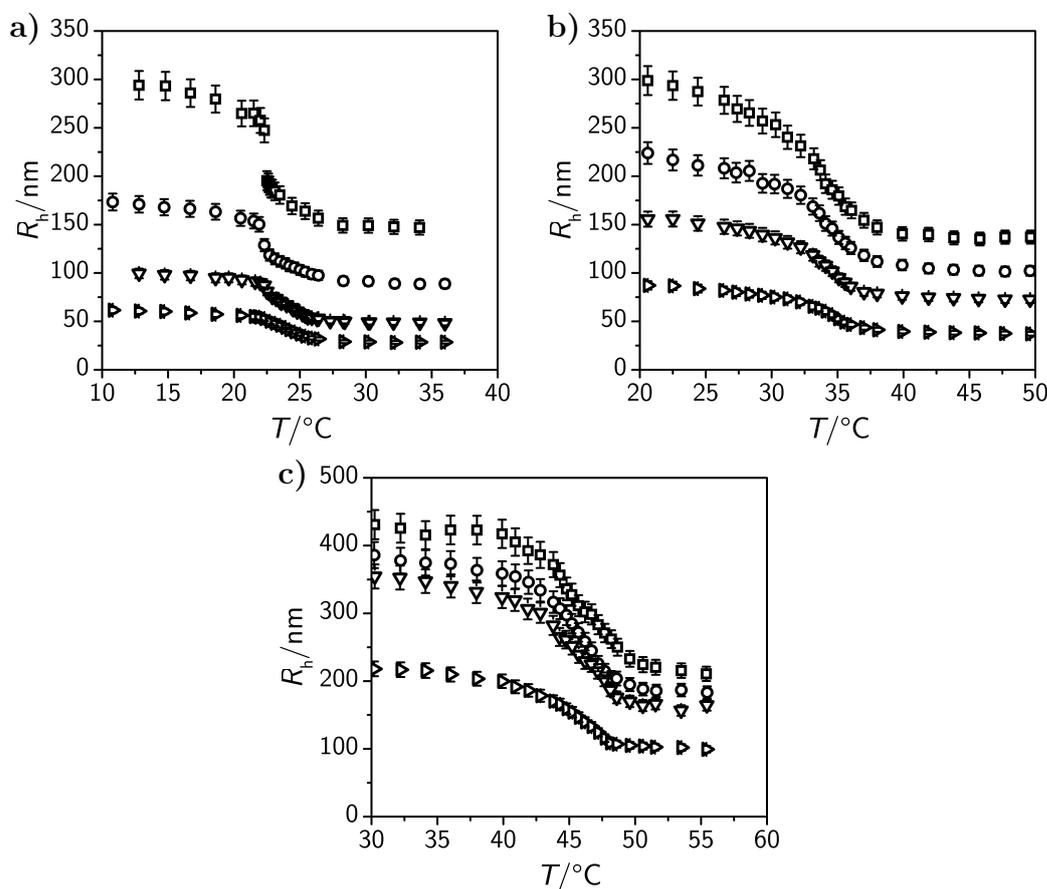


Abbildung 4.29.: Auftragung der temperaturabhängigen hydrodynamischen Radien von a) NNPAM b) NIPAM und c) NIPMAM Mikrogele, deren Synthesen in Gegenwart von unterschiedlichen SDS-Konzentrationen durchgeführt wurden. Die Tensidkonzentrationen betragen 0 mM (\square), 0.17 mM (\circ), 1.11 mM (∇) und 2.08 mM (\triangleright). Die Messungen erfolgten bei einem Streuwinkel von 60° .

Bei allen Proben ist ein thermoresponsives Verhalten erkennbar, da eine Temperaturerhöhung zu einer Verringerung der Partikelgröße führt. Die Übergangstemperaturen scheinen nicht durch die Verwendung von Tensid beeinflusst worden zu sein. Für eine Quantifizierung der VPTT wurde die Lichtabschwächung der gleichen Partikel untersucht (siehe unten). Allerdings ist bei den NNPAM Partikeln eine Veränderung des Verlaufs des Phasenübergangs zu

erkennen. Mit steigendem Tensidgehalt ist eine Verbreiterung des Übergangs feststellbar, bei NIPAM und NIPMAM hingegen wurde der Übergang nicht beeinflusst. Der Unterschied des Phasenübergangs der NNPAM Partikel wird deutlich, wenn das aus den in Abbildung 4.29 gezeigten Kurven berechnete temperaturabhängige Quellverhältnis (siehe Gleichung 4.2) betrachtet wird. In Abbildung 4.30,a sind die temperaturabhängigen Quellverhältnisse der ohne Tensid und der mit einer SDS-Konzentration von 2.08 mM synthetisierten Partikel dargestellt. Abbildung 4.30,b zeigt die zugehörigen ersten numerischen Ableitungen.

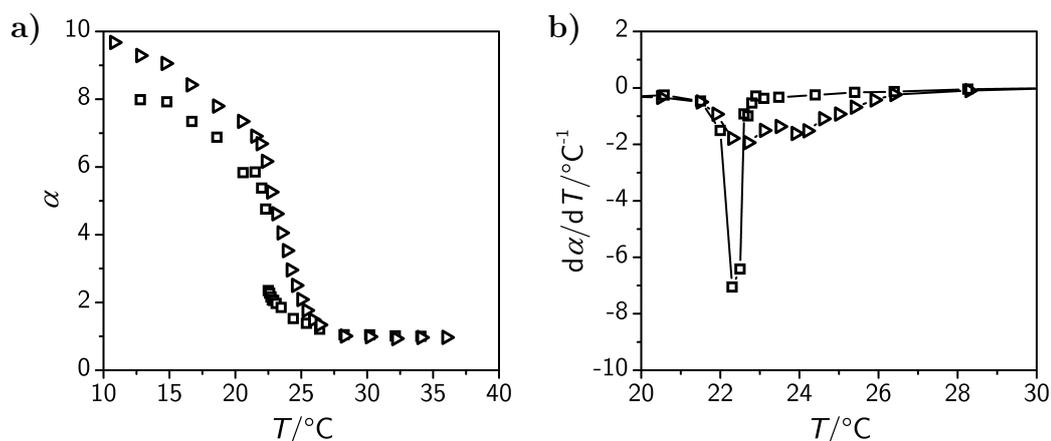


Abbildung 4.30.: a) Auftragung der temperaturabhängigen Quellverhältnisse von NNPAM Mikrogelen, die ohne Tensid (\square) und mit einer SDS-Konzentration von 2.08 mM (\triangleright) hergestellt wurden. b) Auftragung der ersten numerischen Ableitungen der in Graph a) gezeigten Kurven.

Es ist deutlich zu erkennen, dass die Phasenübergänge beider Partikel bei einer Temperatur zwischen 21.5°C und 22.0°C beginnen und bei ungefähr 26.5°C abgeschlossen sind. Gleichzeitig kann beobachtet werden, dass bei den ohne Tensid synthetisierten Partikeln die größte Radiusveränderung bereits bei einer Temperatur von 22.6°C aufgetreten ist. Im Vergleich hierzu ist bei den mit einer SDS-Konzentration von 2.08 mM hergestellten Partikeln ein flacher, über den vollständigen Temperaturbereich konstant verlaufender Phasenübergang zu sehen.

Zusätzlich zu den DLS-Messungen wurden die temperaturabhängigen Lichtabschwächungskoeffizienten δ_{700} der gleichen Mikrogele bestimmt. Hiermit sollte zum einen überprüft werden, ob die VPTTs der Proben durch den Einsatz von Tensid in der Synthese verändert wurden und zum anderen, ob die Zunahme der Übergangsbreite auch in Form einer unterschiedlichen Lichtab-

schwächung erkennbar ist. Die Auftragungen von δ_{700} gegen die Temperatur sind in Abbildung 4.31,a-c gezeigt. Zur Bestimmung der VPTTs wurden die Kurven numerisch differenziert und anschließend mit Hilfe von Gleichung 4.3 angenähert. Die erhaltenen Werte der Volumenphasenübergangstemperaturen sind in Abbildung 4.31,d dargestellt.

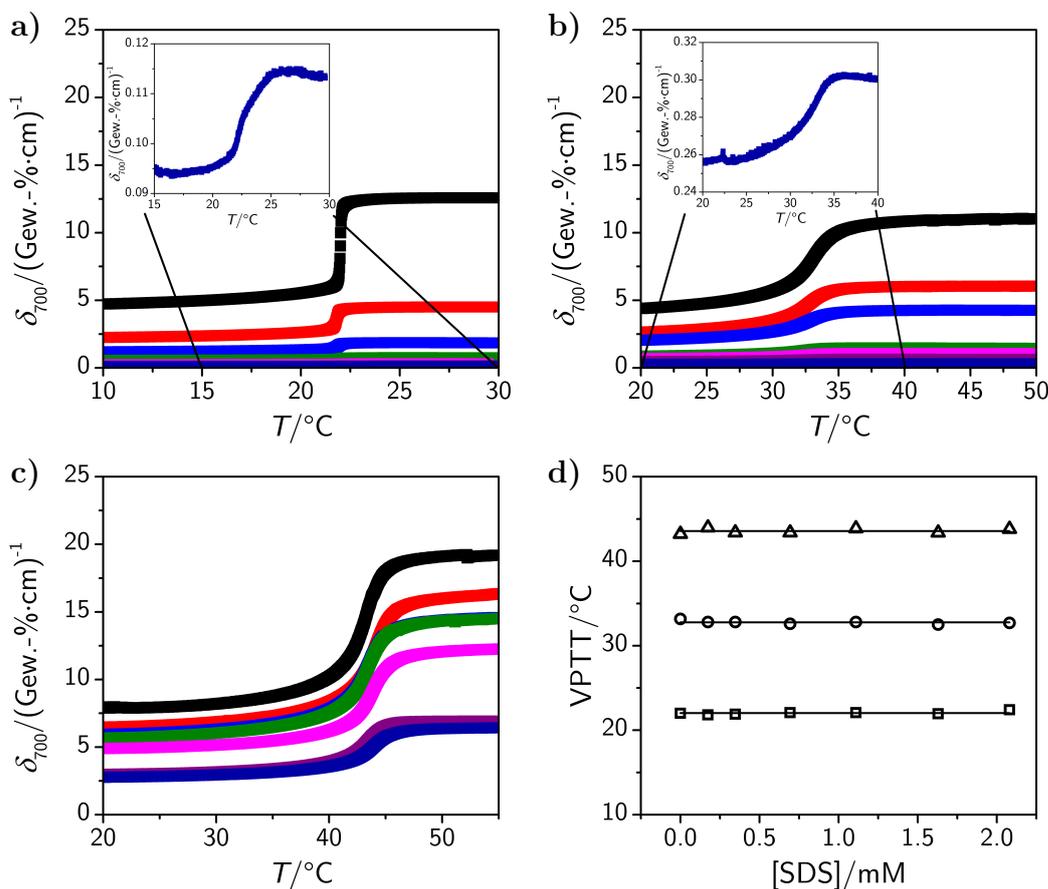


Abbildung 4.31.: Auftragung der Lichtabschwächungskoeffizienten von **a)** NNPAM, **b)** NIPAM und **c)** NIPMAM Mikrogele, die in Gegenwart von unterschiedlichen Tensidkonzentrationen synthetisiert wurden. Die eingesetzten Tensidkonzentrationen betragen 0 mM (■), 0,17 mM (■), 0,35 mM (■), 0,69 mM (■), 1,11 mM (■), 1,68 mM (■) und 2,08 mM (■). In den Graphen **a)** und **b)** sind die Vergrößerungen der mit einer SDS-Konzentration von 2,08 mM hergestellten Proben gezeigt. **d)** Auftragung der VPTTs der NNPAM (□), NIPAM (○) und NIPMAM (△) Mikrogele als Funktion der bei der Synthese eingesetzten SDS-Konzentration. Die Linien entsprechen den Mittelwerten der gezeigten VPTTs.

Zunächst ist festzustellen, dass auch hier eine Verbreiterung des Übergangs bei den NNPAM Partikeln auftritt. Bei NIPAM und NIPMAM Mikrogele

hingegen ist dies nicht beobachtbar. Demnach bestätigen diese Messungen die Ergebnisse der DLS-Experimente. Außerdem ist aus dieser Auftragung deutlich zu erkennen, dass die VPTT der Mikrogele nicht von der bei der Synthese eingesetzten Tensidkonzentration beeinflusst wurde. Demnach besteht bei allen untersuchten Acrylamiden die Möglichkeit, die Partikelgröße der Mikrogele durch die Zugabe von Tensid zu kontrollieren, ohne dabei die Übergangstemperatur zu verändern. Allerdings liegt bei NNPAM ein verändertes Quellverhalten vor. Bisher wurde dieser Effekt nur über die Abnahme der Partikelgrößen bzw. die Zunahme des Brechungsindex (über die Lichtabschwächung) erfasst. Daher stellt sich die Frage, ob auch auf molekularer Ebene eine Veränderung des Phasenübergangs auftritt.

Dies kann über die mit dem Phasenübergang einhergehende Polaritätsänderung untersucht werden. Bisher konnte bei allen Mikrogele eine Abnahme der Polarität exakt in dem Temperaturbereich beobachtet werden, in dem auch die Verringerung der Partikelgröße auftrat. Daher stellt sich zunächst die Frage, ob bei den mit Tensid hergestellten NNPAM Partikeln nur die Partikelgrößenänderung einen von der eingesetzten Tensidkonzentration beeinflussten Verlauf zeigt, oder ob auch die Polaritätsänderung beeinflusst wird. Deshalb wurden die mit unterschiedlichen SDS-Konzentrationen synthetisierten Mikrogele mit Pyren versetzt und mit Hilfe der Fluoreszenzspektroskopie vermessen (wie in Abschnitt 4.1.2 beschrieben). Die aus den Spektren ermittelten Intensitätsverhältnisse I_1/I_3 sind in Abbildung 4.32 als Funktion der Temperatur gezeigt. Außerdem sind auch die Kurven der NIPAM und NIPMAM Proben dargestellt. Alle Kurven wurden numerisch differenziert. Die Ableitungen sind ebenfalls in Abbildung 4.32 gezeigt.

Interessanterweise liegen die Messwerte bei NNPAM, NIPAM und NIPMAM Mikrogele, unabhängig von der eingesetzten Tensidkonzentration, aufeinander. Das bedeutet, dass die Polarität der Mikrogele nicht durch die unterschiedlichen Tensidkonzentrationen bei der Synthese verändert wurde. Außerdem tritt bei NNPAM die Polaritätsänderung, und damit auch der Übergang vom hydrophilen zum hydrophoben Zustand, bei allen Proben im gleichen Temperaturintervall (nahe der Θ -Temperatur) auf. Dies gilt auch, wenn die Größenänderung einen völlig anderen Verlauf zeigt. Zur Verdeutlichung wurden in Abbildung 4.33 sowohl die hydrodynamischen Radien, als auch die inversen Intensitätsverhältnisse der NNPAM Mikrogele, die ohne Tensid und in Gegenwart einer SDS-Konzentration von 2.08 mM hergestellt wurden, als Funktion der Temperatur dargestellt. Der Grund für die Auftragung von $(I_1/I_3)^{-1}$ an

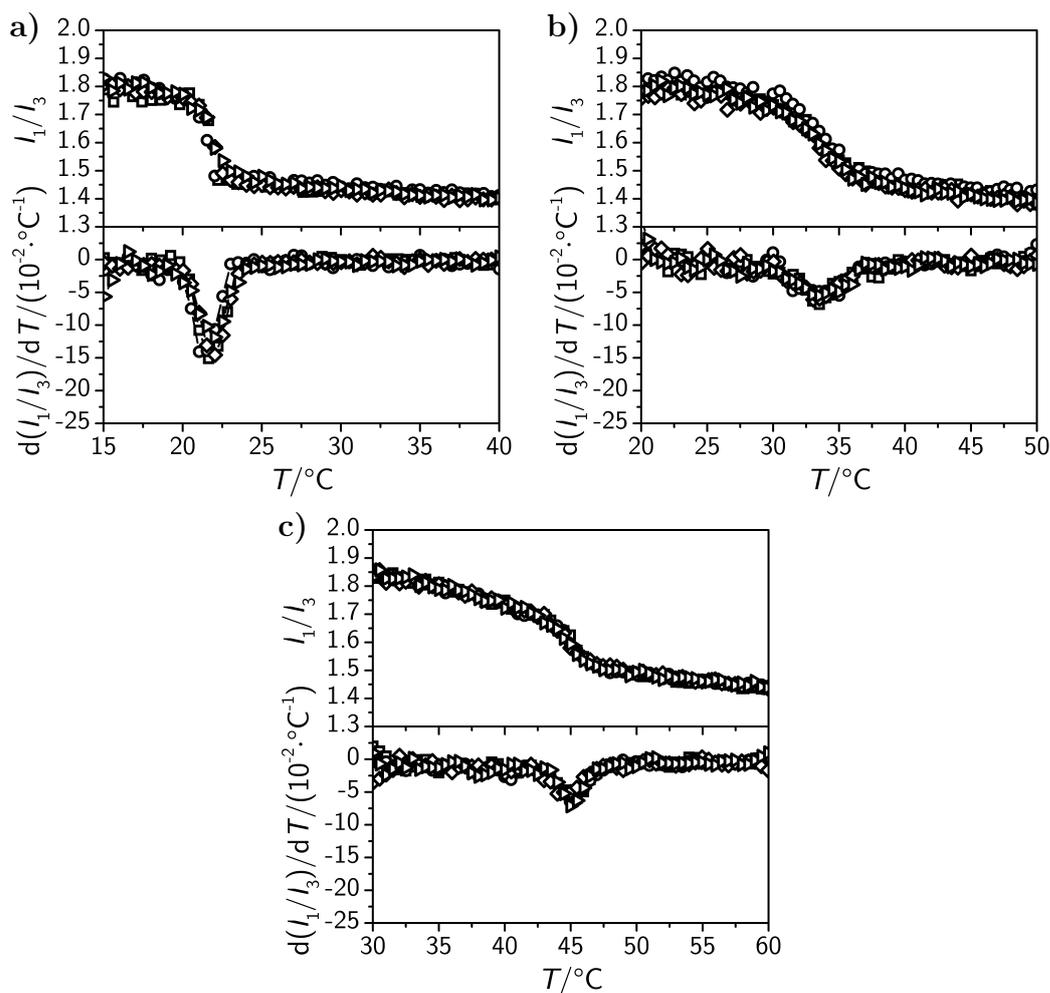


Abbildung 4.32.: Auftragung der Intensitätsverhältnisse I_1/I_3 der **a)** NN-PAM, **b)** NIPAM und **c)** NIPMAM Mikrogele, deren Synthesen in Gegenwart von unterschiedlichen SDS-Konzentrationen durchgeführt wurden. Die Tensidkonzentrationen betragen 0 mM (□), 0.17 mM (○), 1.11 mM (△) und 2.08 mM (▷).

Stelle von I_1/I_3 ist eine übersichtlichere Darstellung beider Kurven innerhalb eines Graphen.

Hier ist deutlich zu erkennen, dass der Phasenübergang der ohne Tensid hergestellten Mikrogele sowohl bezüglich der Größenveränderung, als auch hinsichtlich der Polaritätsänderung bei einer identischen Temperatur auftritt. Bei den mit einer SDS-Konzentration von 2.08 mM synthetisierten Mikrogele hingegen ist eine Abweichung feststellbar. Das bedeutet, dass die Polymerketten einen Übergang von einer hydrophilen zu einer hydrophoben Struktur aufweisen, dies aber keinen signifikanten Einfluss auf die Ausdehnung der Partikel

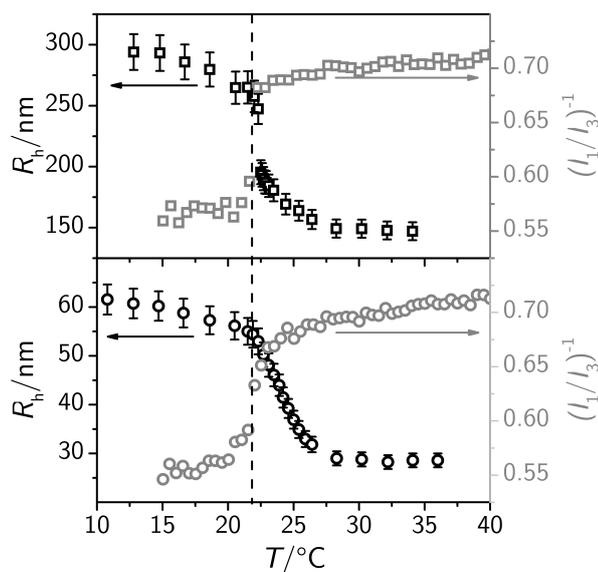


Abbildung 4.33.: Auftragung der temperaturabhängigen hydrodynamischen Radien (schwarze Symbole) und der temperaturabhängigen inversen Intensitätsverhältnisse (graue Symbole) von NNPAM Mikrogelen, die ohne SDS (oben, \square) und mit einer SDS-Konzentration von 2.08 mM (unten, \circ) synthetisiert wurden. Die gestrichelte Linie kennzeichnet den Phasenübergang der Mikrogele aus Sicht der Polaritätsänderung.

hat. Wie zuvor beschrieben (Abschnitt 4.1.2), ist der scharfe Phasenübergang der NNPAM Partikel auf die flexible Alkylseitenkette zurückzuführen. Da die chemische Struktur der Monomere bei der Polymerisation nicht beeinflusst wird und der Phasenübergang hinsichtlich der Polaritätsänderung unverändert bleibt, muss die Zunahme der Übergangsbreite mit einer Änderung der Netzwerkstruktur zusammen hängen.

Eine Erklärung für eine Verbreiterung des Phasenübergangs könnte eine erhöhte Vernetzerkonzentration innerhalb des Netzwerks sein. Für NIPAM[53, 56, 58, 59] und NIPMAM[24] wurde bereits in der Literatur gezeigt, dass bei einem höheren Vernetzeranteil breitere Phasenübergänge auftreten. Um eine Aussage über die eingebaute Quervernetzermenge treffen zu können, kann das maximale Quellverhältnis der Mikrogele herangezogen werden. Dieses wurde nach Gleichung 4.1 aus den Partikelgrößen im kollabierten und gequollenen Zustand berechnet. Die Ergebnisse für die NNPAM, NIPAM und NIPMAM Mikrogele sind in Abbildung 4.34 gezeigt.

Bei allen drei Systemen sind vergleichbare Quellverhältnisse beobachtbar. Demnach ist der Einfluss der chemischen Struktur auf die tatsächlich einge-

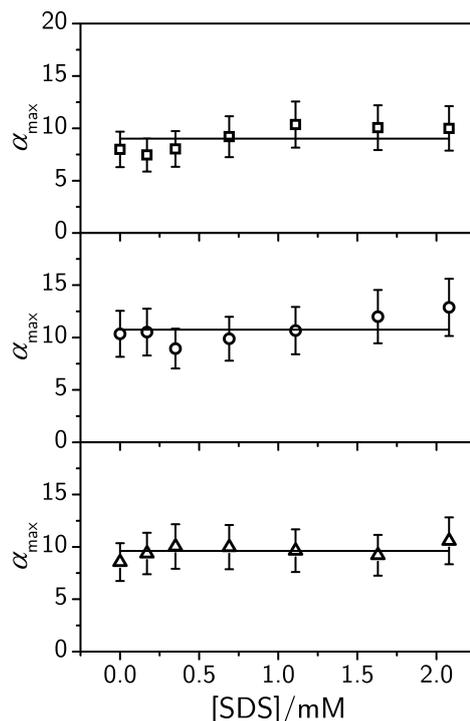


Abbildung 4.34.: Auftragung der maximalen Quellverhältnisse von NN-PAM (\square), NIPAM (\circ) und NIPMAM (\triangle) Mikrogele als Funktion der bei der Synthese eingesetzten SDS-Konzentration. Die durchgezogenen Linien entsprechen den Mittelwerten der gezeigten Daten.

baute Vernetzermenge (falls vorhanden) schwach ausgeprägt. Dies widerspricht der Vermutung, dass bei den NN-PAM Partikeln ein breiterer Übergang durch eine stärkere Vernetzung ausgelöst wird.

Bisher liegen keine Daten für die Abhängigkeit der maximalen Quellfähigkeit sowie des Quellverhaltens von NN-PAM Partikeln, die mit unterschiedlichen Vernetzeranteilen synthetisiert wurden, vor. Um sicherzugehen, dass der Einfluss des Vernetzeranteils auf NN-PAM Partikel identisch zum Einfluss auf NIPAM Mikrogele und NIPMAM Mikrogele ist (Reduzierung der maximalen Quellfähigkeit und Verbreiterung des Übergangs bei steigendem Vernetzergehalt), wurde der Einfluss des Vernetzeranteils auf die physikalischen Eigenschaften von NN-PAM Mikrogele näher untersucht.

Einfluss des Vernetzergehalts auf die physikalischen Eigenschaften von NN-PAM Mikrogele

Hierfür wurden NN-PAM Partikel mit unterschiedlichen nominellen Vernetzeranteilen (1.25 Mol-%, 2.5 Mol-%, 5.4 Mol-%, 7.5 Mol-%, 10 Mol-%, 15 Mol-%

und 20 Mol-%) synthetisiert. Außerdem wurden identische NIPAM Partikel hergestellt, um einen direkten Vergleich aufgrund äquivalenter Reaktionsbedingungen zu ermöglichen. Als Vernetzer wurde BIS verwendet. Bei den Synthesen wurde SDS mit einer Konzentration von 1.11 mM eingesetzt. Diese Synthesen wurden mit einer äquivalenten Stoffmenge der Monomere NNPAM und NIPAM und einer variierenden Stoffmenge des Vernetzers durchgeführt.

Zunächst wurden die hydrodynamischen Radien der NNPAM und NIPAM Mikrogele, die mit einer unterschiedlichen Menge an Vernetzer hergestellt wurden, mit Hilfe von DLS-Experimenten als Funktion der Temperatur bestimmt. Die temperaturabhängigen hydrodynamischen Radien sind in Abbildung 4.35 gezeigt. Außerdem sind dort die temperaturabhängigen Quellverhältnisse (berechnet nach Gleichung 4.2) der gleichen Proben dargestellt.

Alle Proben zeigen ein thermoresponsives Verhalten mit einer Größenverringerng als Folge einer Temperaturerhöhung. Hinsichtlich der Partikelgrößen ist erneut zu erkennen, dass die NNPAM Mikrogele kleiner als NIPAM Partikel sind. Demnach ist auch bei unterschiedlichen Vernetzerkonzentrationen eine stärkere Stabilisierung der NNPAM Systeme vorhanden. Für beide Systeme ist keine eindeutige Korrelation zwischen der Größe der gequollenen Partikel und dem Vernetzergehalt erkennbar. Dies ist im kollabierten Zustand anders. Hier nimmt die Partikelgröße mit steigendem BIS-Anteil zu. Dies ist zum einen darauf zurückzuführen, dass die Gesamtstoffmenge (n_{NNPAM} bzw. n_{NIPAM} und n_{BIS}) bei den Synthesen mit höheren BIS-Anteilen größer war. Demnach stand mehr Monomer zur Verfügung, wodurch größere Partikel entstanden sind. Zum anderen führt die Erhöhung der Vernetzerkonzentration dazu, dass die in der Aggregationsphase vorliegenden Partikel hydrophober und steifer sind und damit stärker zu einer Aggregation neigen. Eine steigende Partikelgröße als Folge einer Erhöhung der Vernetzerkonzentration wurde ebenfalls von McPhee *et al.* bei NIPAM Partikeln beobachtet.[53]

Die Auftragungen der temperaturabhängigen Quellverhältnisse zeigt, dass die Quellfähigkeit der Partikel mit einer Erhöhung des Vernetzeranteils abnimmt. Dies resultiert aus der geringeren Flexibilität des Netzwerks, was sich aus der erhöhten Anzahl an Vernetzungspunkten ergibt. Für NIPAM wurde dies bereits anhand mehrerer Arbeiten gezeigt.[53, 56, 58, 59] Auch bei NIPAM Partikeln konnte eine entsprechende Korrelation beobachtet werden.[24] Der Zusammenhang zwischen Quellvermögen und Vernetzeranteil wird besonders in Abbildung 4.36 deutlich. Hier sind die maximalen Quellverhältnisse, die aus den Größen der vollständig kollabierten und gequollenen Partikel nach

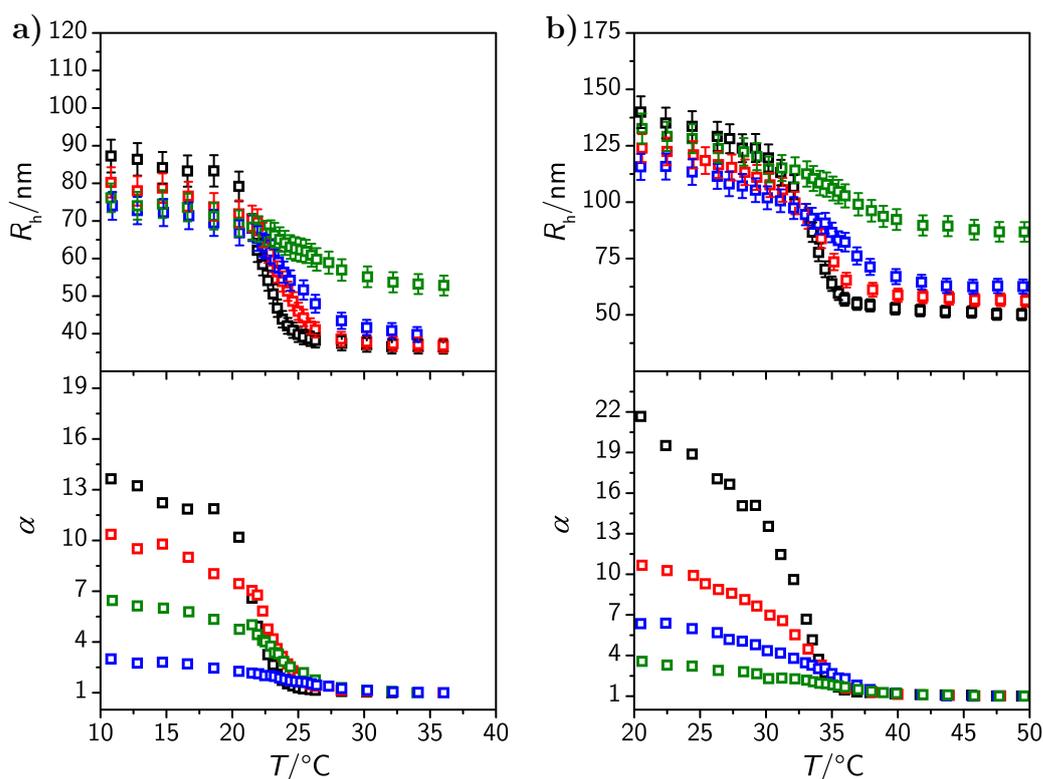


Abbildung 4.35.: Auftragung der temperaturabhängigen hydrodynamischen Radien von **a)** NNPAM und **b)** NIPAM Mikrogele, die mit unterschiedlichen Vernetzermengen hergestellt wurden. Außerdem sind die temperaturabhängigen Quellverhältnisse dargestellt. Diese wurden nach Gleichung 4.2 berechnet. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden nur die Proben mit einem nominellen Vernetzeranteil von 2.5 Mol-% (\square), 5.4 Mol-% (\square), 10 Mol-% (\square) und 20 Mol-% (\square) gezeigt. In Abbildung A.4 (siehe Anhang) sind alle Kurven dargestellt.

Gleichung 4.1 berechnet wurden, als Funktion des nominellen Vernetzeranteils aufgetragen.

Sowohl bei NIPAM, als auch bei NNPAM ist eine signifikante Abnahme des maximalen Quellvermögens mit einer Erhöhung des nominellen Vernetzeranteils zu beobachten. Demnach ist bei der Synthese von NNPAM Partikeln ein zu NIPAM und NIPMAM Systemen vergleichbarer Trend bezüglich des Einflusses des Vernetzeranteils auf die Quellfähigkeit beobachtbar. Um die erhaltenen Werte von NNPAM und NIPAM quantitativ vergleichen zu können, wurden die Kurven mit einer Exponentialfunktion angenähert (siehe Gleichung 4.4,

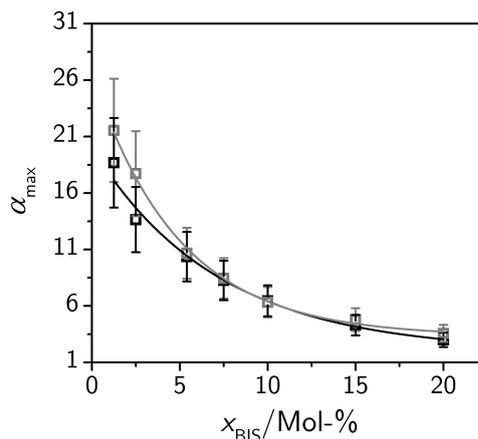


Abbildung 4.36.: Auftragung der maximalen Quellverhältnisse von NN-PAM (\square) und NIPAM (\circ) Mikrogelen als Funktion des nominellen Quervernetzeranteils. Die Partikel wurden mit einer SDS-Konzentration von 1.11 mM synthetisiert. Die durchgezogenen Linien stellen exponentielle Näherungen nach Gleichung 4.4 dar.

nach Zeiser *et al.*[24]).

$$\alpha = \alpha_{\infty} + \alpha_0 \cdot \exp(-x_{\text{BIS}}/t) \quad (4.4)$$

Hier ist α_{∞} das Quellvermögen bei einer unendlich hohen Quervernetzermenge, α_0 das Quellvermögen im Falle eines unvernetzten Systems und t ein Parameter, der die Veränderung des Quellvermögens mit dem nominellen Quervernetzeranteil beschreibt. Die ermittelten Werte sind in Tabelle 4.6 zusammengefasst.

Tabelle 4.6.: Parameter der exponentiellen Näherung der maximalen Quellverhältnisse von NN-PAM und NIPAM Mikrogelen.

Probe	α_{∞}	α_0	$t/\text{Mol-\%}$
NN-PAM	1.94 ± 0.44	18.07 ± 0.96	7.16 ± 0.83
NIPAM	3.30 ± 0.23	23.25 ± 1.26	4.95 ± 0.36

Die Daten weisen einen geringen Unterschied zwischen NN-PAM und NIPAM auf. Sowohl α_{∞} , als auch α_0 sind bei NIPAM größer. Das bedeutet, dass die NIPAM Partikel eine geringere Steifigkeit aufweisen. Dies wiederum würde auf einen verstärkten Einbau der Vernetzermoleküle bei NN-PAM Partikeln hindeuten. Allerdings scheint dieser Unterschied nur bei sehr geringen Vernetzeranteilen von $\leq 2.5 \text{ Mol-\%}$ aufzutreten, was aus dem Vergleich der in

Abbildung 4.36 gezeigten Werten deutlich wird. Bei höheren BIS-Anteilen sind keine Abweichungen der Messwerte feststellbar.

Bezüglich des Phasenübergangs ist sowohl bei NNPAM, als auch bei NIPAM eine Verbreiterung als Folge einer Erhöhung des Vernetzeranteils feststellbar. Dies wird durch die geringere Flexibilität des Netzwerks und den größeren Anteil des hydrophoberen, nicht thermoresponsiven Vernetzers (BIS) im Mikrogelnetzwerk ausgelöst.[24, 58]

Zusätzlich zu den DLS-Messungen wurden temperaturabhängige Lichtabschwächungsmessungen an den gleichen Partikeln durchgeführt. Hiermit sollte zum einen der Einfluss der Vernetzerkonzentration auf das Lichtabschwächungsverhalten der Partikel untersucht und zum anderen eine Quantifizierung der Phasenübergangsbreite sowie eine Bestimmung der VPTTs erfolgen. Die erhaltenen temperaturabhängigen Lichtabschwächungskoeffizienten sind in Abbildung 4.37 gezeigt. Für die Messungen wurde eine Mikrogelkonzentration von 0.25 Gew.-% eingesetzt.

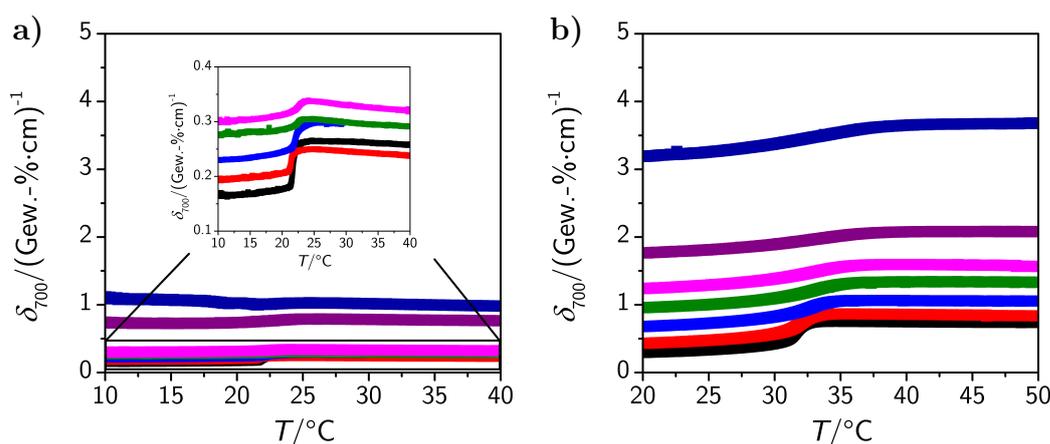


Abbildung 4.37.: Auftragung der temperaturabhängigen Lichtabschwächungskoeffizienten von a) NNPAM und b) NIPAM Mikrogelen, die mit unterschiedlichen nominellen BIS-Konzentrationen synthetisiert wurden. Die nominellen BIS-Anteile betragen 1.25 Mol-% (■), 2.5 Mol-% (■), 5.4 Mol-% (■), 7.5 Mol-% (■), 10 Mol-% (■), 15 Mol-% (■) und 20 Mol-% (■). In Graph a) sind Vergrößerungen der zu den NNPAM Partikel mit nominellen BIS-Konzentrationen von ≤ 10 Mol-% gehörenden Kurven dargestellt.

Die Messungen zeigen, dass die Lichtabschwächung der Partikel mit Überschreiten der VPTT zunimmt, da simultan zu der Reduzierung der Partikelgröße eine Erhöhung des Brechungsindex aufgrund der Dichtzunahme der Partikel auftritt. Die Zunahme des Brechungsindex wirkt sich stärker auf die

Lichtabschwächung aus, weshalb der Lichtabschwächungskoeffizient ansteigt. Eine Ausnahme hierzu stellen die NNPAM Partikel dar, die mit einem nominellen Vernetzeranteil von 20 Mol-% hergestellt wurden. Hier ist ein nahezu konstanter Wert von δ_{700} über den kompletten untersuchten Temperaturbereich zu sehen. Die Ursache hierfür ist die hohe Steifigkeit des Netzwerks, die dazu führt, dass die Verringerung der Partikelgröße und auch die Zunahme des Brechungsindex sehr gering ist. Insgesamt gleichen sich die Einflüsse beider Parameter auf die Lichtabschwächung aus, weshalb kaum ein Unterschied während des Phasenübergangs erkennbar ist.

Weiterhin ist zu sehen, dass ein erhöhter Vernetzeranteil zu einer Erhöhung von δ_{700} führt. Dies ist bei beiden Systemen (NNPAM und NIPAM) erkennbar und gilt sowohl für den kollabierten, als auch den gequollenen Zustand (siehe Abbildung 4.38). Die Zunahme des Lichtabschwächungskoeffizienten ist

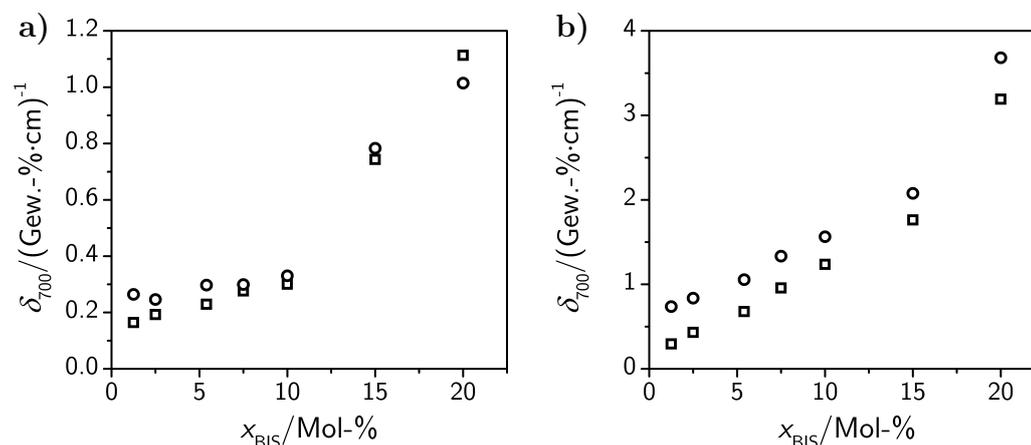


Abbildung 4.38.: Auftragung der Lichtabschwächungskoeffizienten der untersuchten a) NNPAM und b) NIPAM Mikrogele, die mit unterschiedlichen nominellen BIS-Konzentrationen synthetisiert wurden. In den Graphen sind sowohl die Ergebnisse der gequollenen (□), als auch der kollabierten (○) Partikel gezeigt.

grundsätzlich darauf zurückzuführen, dass eine Erhöhung des Vernetzeranteils zu einer höheren Dichte der Partikel führt. Dies wiederum bewirkt eine Zunahme des Brechungsindex, was sich in einem erhöhten Lichtabschwächungskoeffizienten äußert. Im kollabierten Zustand wird die erhöhte Lichtabschwächung mit steigendem Vernetzeranteil durch die Zunahme der Partikelgröße begünstigt. Woodward *et al.* [60] konnten bei NIPAM Partikeln ebenfalls eine Erhöhung der Lichtabschwächung mit steigendem Vernetzergehalt feststellen.

In Abbildung 4.37 ist, wie anhand der DLS-Messungen bereits gezeigt, eine Zunahme der Phasenübergangsbreite zu erkennen. Um diesen Effekt quantifizieren zu können, wurden die Kurven numerisch differenziert und die Ergebnisse mit einer asymmetrischen Lorentzfunktion (siehe Gleichung 4.3) angenähert. Zusätzlich wurde hiermit die VPTT der Proben bestimmt. In Abbildung 4.39 sind die Phasenübergangsbreiten w_0 und die VPTTs als Funktion des nominalen Vernetzergehalts dargestellt. Für die NNPAM Partikel mit einer Vernetzerkonzentration von 20 Mol-% sind keine Daten angegeben, da hier kein Übergang in den Lichtabschwächungsmessungen beobachtbar war.

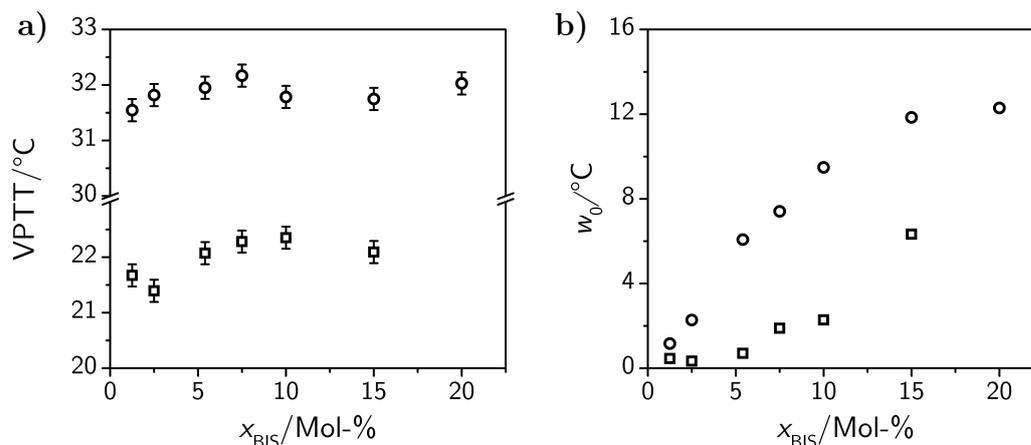


Abbildung 4.39.: a) Auftragung der aus den Lichtabschwächungsmessungen bestimmten VPTTs der unterschiedlich stark vernetzten NNPAM (□) und NIPAM (○) Mikrogele. Aufgrund der großen Unterschiede der VPTTs von NNPAM und NIPAM wurde die y-Achse zwischen 23 °C und 30 °C unterbrochen. b) Auftragung der aus den Lichtabschwächungsmessungen bestimmten Phasenübergangsbreiten der unterschiedlich stark vernetzten NNPAM (□) und NIPAM (○) Mikrogele. Für die NNPAM Partikel mit einer Vernetzerkonzentration von 20 Mol-% sind keine Daten angegeben, da hier kein Übergang in den Lichtabschwächungsmessungen beobachtbar war.

Sowohl bei NNPAM, als auch bei NIPAM sind die VPTTs der unterschiedlich stark vernetzten Partikel vergleichbar. Bei niedrigen Konzentrationen ($c_{\text{BIS}} \leq 5.4 \text{ Mol-\%}$) ist ein geringer Anstieg der VPTT mit Erhöhung der Vernetzungsdichte feststellbar. Dieses Resultat stimmt mit den Ergebnissen von Inomata *et al.*[57] für NIPAM Makrogele sowie den Ergebnissen von McPhee *et al.*[53] für NIPAM Mikrogele überein. Auch hier konnte kein Einfluss der Vernetzungsdichte auf die Übergangstemperatur beobachtet werden.

Neben der VPTT wurde auch die Breite des Phasenübergangs bestimmt (Abbildung 4.39,b). Zunächst lässt sich eindeutig erkennen, dass die Brei-

te mit steigendem Vernetzergehalt zunimmt. Dies wurde ebenfalls mit DLS-Messungen gezeigt und bereits diskutiert (siehe oben). Interessanterweise ist die Verbreiterung bei NIPAM Partikeln stärker ausgeprägt. Demnach ist der Einfluss der flexiblen *n*-Propylgruppe, die bei NNPAM für den scharfen Phasenübergang verantwortlich ist, auch bei höheren Vernetzeranteilen bemerkbar.

Da bei den mit unterschiedlichen Tensidkonzentrationen hergestellten Partikeln eine Verbreiterung der Phasenübergänge auftrat, dies aber in temperaturabhängigen Polaritätsmessungen nicht beobachtet werden konnte, wurde überprüft, ob die mit einer erhöhten Vernetzerkonzentration einhergehende Verbreiterung in der Polaritätsänderung beobachtbar ist oder nicht. Deshalb wurden mit Hilfe von Fluoreszenzmessungen auch die Polaritätsänderungen beim Phasenübergang der unterschiedlich stark vernetzten Proben bestimmt. Die daraus ermittelten temperaturabhängigen Intensitätsverhältnisse I_1/I_3 sind in Abbildung 4.40 dargestellt.

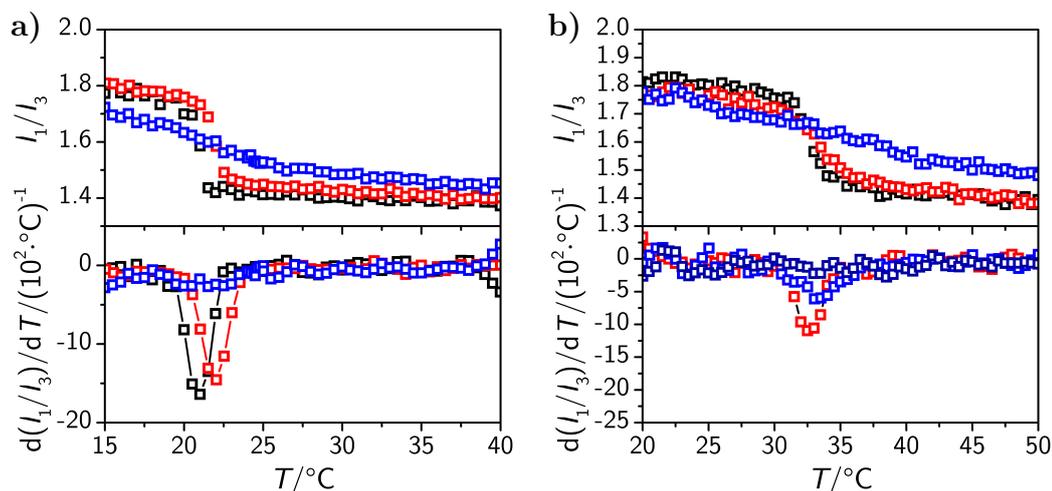


Abbildung 4.40.: Auftragung der temperaturabhängigen Intensitätsverhältnisse I_1/I_3 von mit Pyren versetzten a) NNPAM und b) NIPAM Mikrogelen, die mit unterschiedlichen nominellen BIS-Konzentrationen synthetisiert wurden. Die nominellen BIS-Anteile betragen 2.5 Mol-% (\square), 5.4 Mol-% (\square) und 20 Mol-% (\square). In dieser Auftragung wurde aus Gründen einer besseren Übersicht auf die Darstellung der Messkurven der restlichen Proben verzichtet. Diese sind in Abbildung A.5 (siehe Anhang) gezeigt.

Für beide Systeme ist eine Zunahme der Phasenübergangsbreite mit steigendem BIS-Anteil feststellbar. Das bedeutet, dass der Einfluss der flexiblen *n*-Propylgruppe auf den Phasenübergang durch eine Erhöhung der Steifigkeit verringert wird. Demnach ist für die in einem sehr geringen Temperaturintervall ablaufende Polaritätsänderung bei NNPAM Partikeln, die mit der Kon-

figurationsveränderung der Propylkette zusammenhängt, eine bestimmte Flexibilität der Polymerketten nötig. Diese ist vorhanden, wenn die Anzahl an Wiederholungseinheiten zwischen zwei Vernetzungspunkten hoch ist. Durch eine Erhöhung der Anzahl an Vernetzungspunkten wird die Länge der Ketten zwischen zwei Vernetzungspunkten reduziert, wodurch der Übergang der NN-PAM Ketten beeinflusst wird. Weiterhin ist erkennbar, dass die Erhöhung des Vernetzeranteils eine geringe Erhöhung der Volumenphasenübergangstemperaturen bewirkt. Dies ist, wie aus den Lichtabschwächungsmessungen zu sehen war, nur bei geringen Vernetzerkonzentrationen beobachtbar.

Zusätzlich zu unterschiedlichen Phasenübergangsverläufen ist eine Abhängigkeit der I_1/I_3 -Werte im gequollenen und kollabierten Zustand von der Vernetzerkonzentration zu erkennen. Deshalb sind die Werte beider Systeme als Funktion der nominellen BIS-Konzentration in Abbildung 4.41 dargestellt.

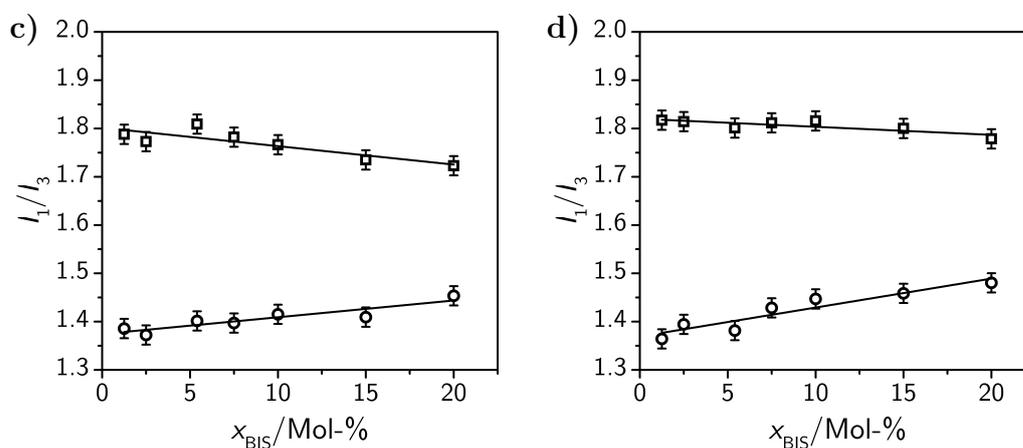


Abbildung 4.41.: Auftragung der Intensitätsverhältnisse I_1/I_3 von mit Pyren versetzten **a)** NN-PAM und **b)** NIPAM Mikrogelen als Funktion der nominellen BIS-Konzentration. Es sind die Ergebnisse der gequollenen (\square) und kollabierten (\circ) Mikrogel gezeigt. Die Geraden stellen lineare Regressionen dar, die zur Veranschaulichung der Trends eingezeichnet sind.

Sowohl bei NN-PAM, als auch bei NIPAM kann für die gequollenen Partikel eine Abnahme von I_1/I_3 und für die kollabierten Partikel eine Zunahme von I_1/I_3 mit einem ansteigenden Vernetzergehalt beobachtet werden. Da ein niedrigerer Wert von I_1/I_3 für eine unpolare Umgebung der Pyrenmoleküle steht, scheint demnach die Hydrophobie der Partikel im gequollenen Zustand durch den Einbau von mehr Vernetzermolekülen zuzunehmen. Dies kann dadurch erklärt werden, dass BIS ein hydrophoberes Material, im Vergleich zu NN-PAM oder NIPAM, darstellt. Außerdem steht den Pyrenmolekülen im Netzwerk eine

größere Menge an Polymer zur Verfügung. Dies führt dazu, dass mehr Pyrenmoleküle mit den Polymeren interagieren können, wodurch bei den Messungen ein höherer Wert von I_1/I_3 erhalten wird. Ein vergleichbares Ergebnis wurde von Woodward *et al.*[60] für NIPAM Partikel veröffentlicht.

Für die kollabierten Partikel nimmt I_1/I_3 mit Erhöhung der Vernetzerkonzentration zu. Eine Zunahme wäre dadurch zu erklären, dass in den stärker vernetzten Mikrogelen die Tendenz, Pyrenmoleküle im Netzwerk während des Phasenübergangs einzuschließen, geringer ist. Dies könnte eine Folge der geringeren Netzwerkflexibilität sein. Dadurch würde während des Phasenübergangs eine größere Anzahl an Pyrenmolekülen aus dem Netzwerk austreten und anschließend in dem Lösungsmittel vorliegen. Dies würde zu einem höheren Wert von I_1/I_3 führen. Dieses Ergebnis weicht von den Daten von Woodward *et al.* ab. Hier war auch bei den kollabierten Mikrogelen eine höhere Hydrophobie bei den stärker vernetzten Partikeln erkennbar. Eine mögliche Ursache für die abweichenden Ergebnisse könnte die verwendete Mikrogelkonzentration darstellen. Diese betrug bei Woodward *et al.* 1 Gew.-% und hier nur 0.1 Gew.-%. Aufgrund dieses Unterschieds ist möglicherweise das Verhältnis der Anzahl der sich in Lösung und in den Mikrogelen befindlichen Pyrenmolekülen beeinflusst. Außerdem könnten bei der deutlich höheren Konzentration von Woodward *et al.* aufgrund der starken Trübung der Proben Abweichungen zu den hier gezeigten Daten auftreten.

Der Wert von I_1/I_3 hängt immer davon ab, wie viele Pyrenmoleküle im Mikrogel und im Lösungsmittel vorliegen. Da hierüber keine Informationen vorliegen, ist ein direkter Vergleich der Werte nur bedingt möglich und eine eindeutige Interpretation der Ergebnisse schwierig.

Aus den soeben diskutierten Ergebnissen wird deutlich, dass die Zunahme der Übergangsbreite bei den NNPAM Partikeln, die in Gegenwart von Tensid hergestellt wurden, nicht mit einer erhöhten Vernetzungsdichte erklärt werden kann. Dies kann insbesondere daraus geschlossen werden, dass die Quellfähigkeit der NNPAM Partikel nicht abgenommen hat und dass in den temperaturabhängigen Polaritätsmessungen keine Verbreiterung des Übergangs zu erkennen war.

Entweder folgt die Verbreiterung in den DLS- und Lichtabschwächungsmessungen aus der reduzierten Partikelgröße und einer damit einhergehenden, geringer ausgeprägten Änderung der Größe während des Übergangs, oder der Einsatz von Tensid hat sich auf die interne Struktur der Partikel ausgewirkt. Eine möglich Erklärung könnte die Ausbildung einer homogeneren Netzwerk-

struktur sein. Ein solcher Einfluss des Tensids wurde von Arleth *et al.*[156] und Andersson *et al.*[55] für NIPAM Mikrogele gezeigt. Bei deren Synthesen waren die Tensidkonzentrationen höher als die hier eingesetzten Konzentrationen. Allerdings ist, wie im vorherigen Abschnitt ausführlich erläutert, die Wechselwirkung zwischen Tensid und NNPAM deutlich höher als zwischen Tensid und NIPAM. Daher könnte der Einfluss auf die interne Struktur bereits bei den in dieser Arbeit vorgestellten Partikeln aufgetreten sein.

Aus den vorhandenen Daten ist eine eindeutige Aufklärung der Ursache der zunehmenden Phasenübergangsbreite der NNPAM Partikel mit steigendem Tensidgehalt nicht möglich. Hierfür müssten weitere Experimente, die einen Einblick in die interne Struktur der Partikel ermöglichen (z. B. statische Lichtstreuung, Neutronenkleinwinkelstreuung oder $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie), durchgeführt werden.

Abschnittszusammenfassung

Nachdem im ersten Abschnitt dieses Kapitels eine ausführliche Untersuchung des Einflusses der chemischen Struktur auf die Eigenschaften der Mikrogele vorgestellt wurde, stand in diesem Abschnitt der Einfluss von Tensid auf die Partikelbildung und die Eigenschaften der entstandenen Mikrogele im Fokus. Hierbei konnte gezeigt werden, dass der Einsatz von Tensid bei NNPAM, NIPAM und NIPMAM Mikrogele zur Kontrolle der Partikelgröße eingesetzt werden kann. Allerdings werden bei Verwendung von äquivalenten Tensidkonzentrationen unterschiedliche Partikelgrößen erhalten. Hierfür ist die Wechselwirkung zwischen Polymer und Tensid entscheidend. Diese ist bei NNPAM stärker als bei NIPAM und bei NIPMAM am geringsten. Zusätzlich zu der Wechselwirkung spielt noch die Polymerisationsgeschwindigkeit eine große Rolle.

Außerdem wurde anhand von Synthesen, bei denen Tensid zu unterschiedlichen Zeitpunkten zugegeben wurde, festgestellt, dass der Einfluss des Tensids auf die Partikelgrößen hauptsächlich durch die Stabilisierung von kolloidal instabilen Partikeln in der Nukleationsphase der Partikelbildung zurückgeführt werden kann. Die Grenzflächenspannung zwischen Lösungsmittel und den Partikeln nach der Aggregationsphase scheint keine Bedeutung zu haben. Diese Experimente konnten außerdem die unterschiedlichen Wechselwirkungen zwischen Tensiden und den Acrylamiden NNPAM, NIPAM sowie NIPMAM und den Einfluss der Interaktion auf die Partikelbildung bestätigen.

Neben der Partikelgröße wurde auch das Quellverhalten untersucht. Hierbei wurde festgestellt, dass die VPTTs der Mikrogele keine Abhängigkeit von der

bei der Synthese eingesetzten Tensidmenge aufweisen. Allerdings konnte ein Einfluss des Tensids auf das Phasenverhalten von NNPAM beobachtet werden. Dies äußert sich in einer Verbreiterung des Phasenübergangs. Es wurde gezeigt, dass die Zunahme der Phasenübergangsbreite nicht durch eine stärkere Vernetzung bewirkt wird. Hierfür wurden NNPAM Mikrogele mit unterschiedlichen Vernetzerkonzentrationen synthetisiert und ausführlich untersucht. Die beobachteten Trends der NNPAM Partikel stimmen mit den bei NIPAM und NIPMAM gefunden Abhängigkeiten überein.

Copolymermikrogele und Kern-Schale Partikel

Die im vorherigen Kapitel präsentierten Ergebnisse haben den Einfluss der chemischen Struktur von Acrylamiden auf die strukturellen und physikalischen Eigenschaften von Mikrogelen deutlich gezeigt. Neben unterschiedlichen Partikelgrößen, die eine Folge von verschiedenen Polymerisationsgeschwindigkeiten und unterschiedlich stark ausgeprägten Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Acrylamiden und den in der Reaktionslösung vorliegenden Tensidmolekülen sind, wurden auch voneinander abweichende Phasenübergangsvorgänge beobachtet. Während die Polymerisationsgeschwindigkeit von der Struktur der polymerisierbaren Vinylgruppe abhängt, wird der Verlauf von der Alkylseitenkette der Monomere bestimmt. Für die Wechselwirkung zwischen den Tensidmolekülen und den Monomeren ist die gesamte Struktur ausschlaggebend.

Ausgehend von diesem Kenntnisstand sollen nun die Eigenschaften von auf unterschiedlichen Acrylamiden basierenden Copolymersystemen vorgestellt werden. Solche Systeme ermöglichen eine Erweiterung des potentiellen Anwendungsbereichs von Mikrogelelen, da die Partikeleigenschaften üblicherweise durch die Zusammensetzung der Polymerketten beeinflusst werden. Hierbei ist insbesondere eine simultane Kontrollmöglichkeit der Volumenphasenübergangstemperatur und der Partikelgröße von Bedeutung, wie folgende Beispiele zeigen.

Eine mögliche Anwendung stellt der Einsatz von Mikrogelelen als schaltbares Matrixmaterial für katalytisch aktive, anorganische Nanopartikel dar.[43] Durch eine Veränderung der Temperatur kann das Netzwerk der Mikrogelelmatrix in den gequollenen bzw. kollabierten Zustand überführt werden, wodurch die Zugänglichkeit des im Netzwerk eingelagerten Katalysators für das Substrat beeinflusst wird. Dadurch ist letztendlich eine Steuerung der katalytischen Aktivität über die Temperatur möglich. Für eine Optimierung dieses Prozesses in Bezug auf eine spezielle Anwendung ist die Kontrolle der VPTT essentiell.

Weiterhin können Mikrogele als schaltbare Substratoberflächen für die Kultivierung von Zellen eingesetzt werden.[52] Während das Wachstum der Zellen im kollabierten Zustand der Mikrogelele erfolgt, ist die Ernte der Zellen im gequollenen Zustand möglich. Da sowohl zu hohe, als auch zu niedrige Temperaturen zu einer Beschädigung der Zellen führen können, ist hier die VPTT für eine optimale Anwendung ebenfalls von zentraler Bedeutung. Außerdem spielt hier die Partikelgröße eine große Rolle, da diese einen Einfluss auf die Bedeckung der Substratoberfläche besitzen kann.

Eine Beeinflussung der VPTT von Mikrogelelen ist grundsätzlich durch die Herstellung von Copolymermikrogelelen möglich. Hierbei werden bei der Synthese typischerweise neben dem Vernetzer zwei oder mehr Monomere eingesetzt, wodurch statistische Copolymersysteme bzw. Systeme mit geringen Blocklängen erhalten werden. Dieses Konzept wurde bereits in der Literatur angewendet, um verschiedene Acrylamide[22, 61, 185, 193], aber auch Säuren[9, 21, 30, 31, 48, 62, 63, 64, 121, 194, 195], Thiole[196] und *N*-Vinylcarprolactam[25] in acrylamidbasierte Mikrogelele einzubauen. Hierbei wurden eindeutige Abhängigkeiten der Volumenphasenübergangstemperaturen von der Zusammensetzung und auch von dem pH-Wert der Lösung (bei Säuren) beobachtet. Bisher wurde jedoch keine systematische Studie über den Einfluss der chemischen Struktur von verschiedenen Acrylamiden auf die Phasenübergangsverläufe und auf die Partikelgrößen durchgeführt. Außerdem steht eine

umfassende Untersuchung der Auswirkung des Einsatzes von unterschiedlichen Tensidkonzentrationen bei der Synthese von Copolymermikrogelen auf die erhaltenen Partikeleigenschaften noch aus.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden deshalb die bereits im vorherigen Kapitel eingeführten Monomere NNPAM, NIPAM und NIPMAM tensidfrei und in Gegenwart von unterschiedlichen Mengen an Tensid (SDS) copolymerisiert, wobei bei allen Partikeln zwei der genannten Monomere eingesetzt wurden. Die hieraus erhaltenen Copolymersysteme wurden ausführlich hinsichtlich der Korrelation zwischen nomineller Copolymerzusammensetzung, Tensidkonzentration und Partikelgröße sowie den thermischen Eigenschaften (VPTT und Phasenübergang) untersucht. Die Ergebnisse werden im ersten Abschnitt dieses Kapitels vorgestellt.

Anschließend erfolgt noch eine Darstellung der thermischen Eigenschaften von Kern-Schale Partikeln, die ebenfalls aus Copolymeren der Monomere NNPAM, NIPAM und NIPMAM synthetisiert wurden. Hier soll der Einfluss unterschiedlicher VPTTs im Kern und in der Schale auf den Phasenübergang der Partikel aufgezeigt werden.

5.1. Copolymermikrogele

Für die Untersuchung der Korrelation zwischen nomineller Copolymerzusammensetzung und Partikeleigenschaften wurden Copolymermikrogele aus NNPAM und NIPAM (NNPAM-*co*-NIPAM), NNPAM und NIPMAM (NNPAM-*co*-NIPMAM) sowie NIPAM und NIPMAM (NIPAM-*co*-NIPMAM) mit unterschiedlichen nominellen molaren Zusammensetzungen hergestellt. Die Gesamtstoffmenge der eingesetzten Acrylamide betrug stets 11.05 mmol und der Vernetzeranteil lag immer bei 5.4 Mol-% (bezüglich der Gesamtstoffmenge von 11.05 mmol). Alle Synthesen erfolgten unter den selben Reaktionsbedingungen, wie sie bei der Herstellung der Homopolymermikrogele verwendet wurden (Reaktionsdauer: 4 h, Reaktionstemperatur: 70 °C, Rührgeschwindigkeit: 400 rpm). Hierdurch ist ein direkter Vergleich mit den Homopolymersystemen möglich. Neben der nominellen Zusammensetzung wurde auch der Einfluss der während der Synthese eingesetzten SDS-Konzentration auf die Partikeleigenschaften untersucht. Hierfür wurden die Copolymerpartikel NNPAM-*co*-NIPMAM mit folgenden SDS-Konzentrationen hergestellt: 0 mM, 0.17 mM, 0.35 mM, 0.69 mM, 1.11 mM, 1.68 mM und 2.08 mM. Außerdem wurden NN-

PAM-*co*-NIPAM und NIPAM-*co*-NIPMAM Mikrogele mit einer SDS-Konzentration von 1.11 mM synthetisiert.

Zunächst werden die Ergebnisse der ohne Tensid synthetisierten Partikel präsentiert. Anschließend folgt ein Abschnitt über die in Gegenwart von SDS hergestellten Mikrogele. In dieser Arbeit werden die Copolymerproben nach dem Schema $\text{Monomer1}_x\text{-co-Monomer2}_y$ benannt, wobei der Index immer den in der Reaktionslösung eingesetzten molaren Anteil des jeweiligen Monomers angibt und die Indizes x und y Werte zwischen 0 und 100 annehmen. Hierbei gilt immer $x + y = 100$. Monomer1 steht bei allen Systemen für das Monomer mit der niedrigeren und Monomer2 für das Monomer mit der höheren VPTT. Demnach wird ein Copolymermikrogel mit einem NNPAM-Anteil von 50 Mol-% und einem NIPAM-Anteil von 50 Mol-% als $\text{NNPAM}_{50}\text{-co-NIPAM}_{50}$ bezeichnet.

5.1.1. Tensidfrei synthetisierte Copolymermikrogele

Zunächst wurden AFM-Aufnahmen der ohne Tensid hergestellten Proben im getrockneten Zustand erstellt. Hiermit sollte sichergestellt werden, dass unter den gewählten Reaktionsbedingungen auch bei der Copolymerisation von zwei unterschiedlichen Acrylamiden Partikel mit einer geringen Größenverteilung entstehen. Die Höhenbilder der Copolymerensysteme mit nominellen molaren Zusammensetzungen von 20:80, 50:50 und 80:20 sind in Abbildung 5.1 dargestellt. Für die Aufnahmen wurden die Partikel auf einem Si-Wafer abgeschieden und im Intermittent-Kontakt-Modus vermessen.

Auf allen Bildern sind runde Partikel mit einer geringen Polydispersität erkennbar. Demnach kann davon ausgegangen werden, dass unter den identischen Reaktionsbedingungen wie bei den Homopolymersystemen auch Copolymerpartikel herstellbar sind. Aufgrund der geringen Aussagekraft der Partikeldurchmesser im getrockneten Zustand (siehe Abschnitt 4.1) wird an dieser Stelle auf eine quantitative Erfassung der Größenverteilungen verzichtet. Aus den Aufnahmen ist allerdings nicht ersichtlich, ob tatsächlich Copolymerensysteme vorliegen, oder ob zwei Partikelsorten, die jeweils aus einem der beiden eingesetzten Monomere bestehen, entstanden sind.

Um die Entstehung von Copolymermikrogelen zu überprüfen, wurde zunächst die Lichtabschwächung der NNPAM-co-NIPAM Proben in Abhängigkeit der Temperatur untersucht. Außerdem wurden Gemische aus NNPAM und NIPAM Homopolymersystemen vermessen. Bei den hierfür verwendeten Homopoly-

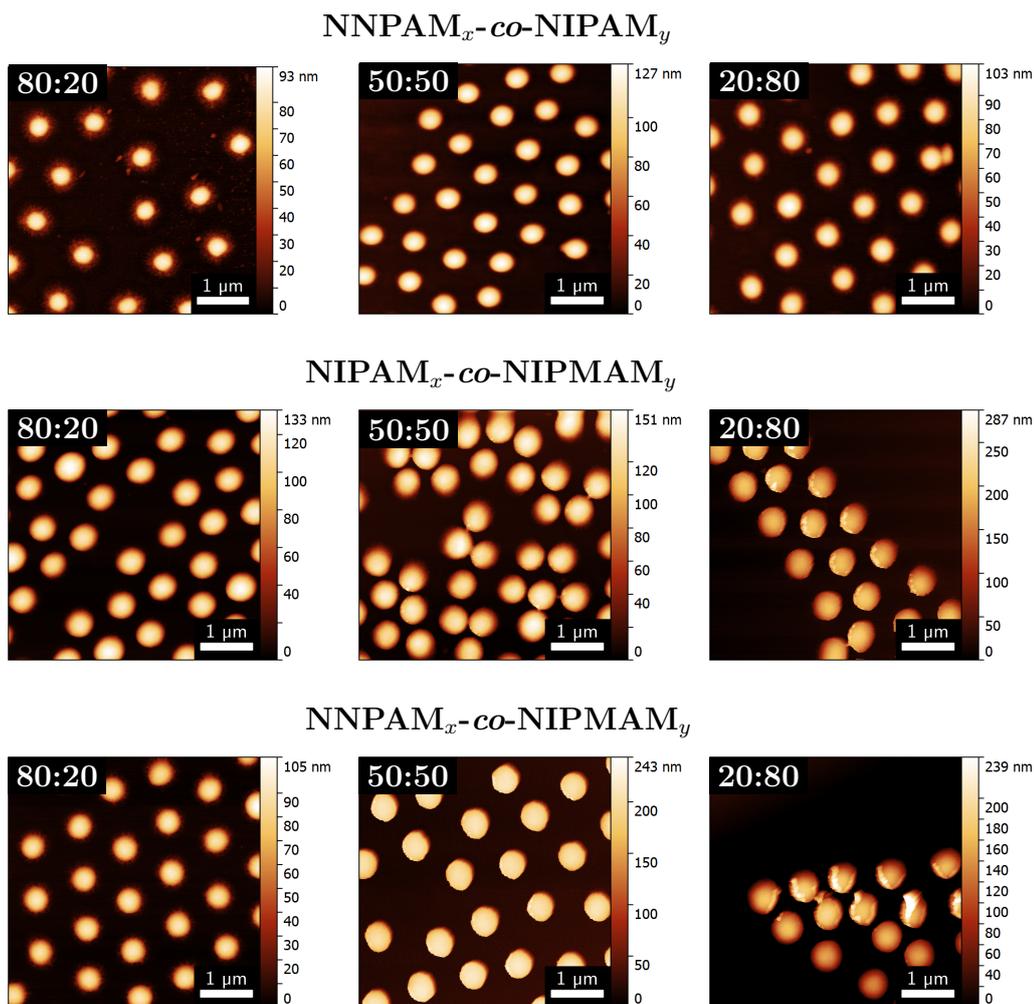


Abbildung 5.1.: Höhenbilder der ohne Tensid hergestellten Copolymerpartikel NNPAM-co-NIPAM (**obere Zeile**), NIPAM-co-NIPMAM (**mittlere Zeile**) sowie NNPAM-co-NIPMAM (**untere Zeile**). Es sind Partikel mit molaren nominellen Zusammensetzungen von 80:20 (**linke Spalte**), 50:50 (**mittlere Spalte**) und 20:80 (**rechte Spalte**) gezeigt. Die Messungen erfolgten im Intermittent-Kontakt-Modus (*tapping mode*).

mersystemen handelt es sich um die in Kapitel 4 analysierten Mikrogele. Die Ergebnisse beider Experimente sind in Abbildung 5.2 gezeigt.

Die Graphen weisen deutliche Unterschiede auf. Während bei den Copolymermikrogelen ein einzelner Volumenphasenübergang zu beobachten ist, treten bei den Gemischen immer zwei Phasenübergänge auf. Für die Copolymer-systeme gilt, dass die Phasenübergangstemperatur mit steigendem NIPAM Anteil zunimmt. Bei den Gemischen hingegen wirkt sich die Zusammensetzung des Gemisches darauf aus, bei welcher Temperatur die Lichtabschwächung stärker

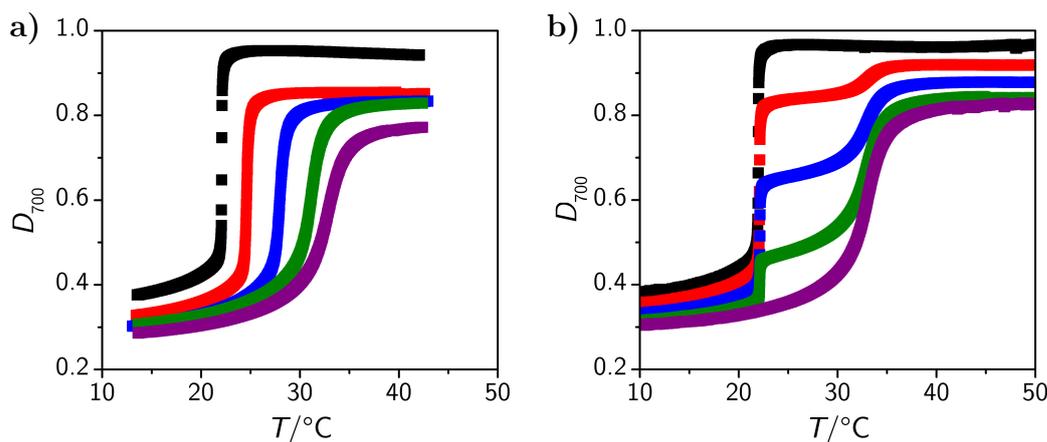


Abbildung 5.2.: a) Auftragung der temperaturabhängigen Lichtabschwächung der NNPA-co-NIPAM Copolymermikrogele mit nominellen molaren Zusammensetzungen von 100:0 (■), 80:20 (■), 50:50 (■), 20:80 (■) und 0:100 (■). Die Messungen erfolgten mit einer MikrogeleKonzentration von 0.075 Gew.-%. b) Auftragung der temperaturabhängigen Lichtabschwächung von Gemischen aus NNPA und NIPAM Homopolymermikrogelen mit einem Verhältnis von NNPA zu NIPAM Partikeln von 100:0 (■), 80:20 (■), 50:50 (■), 20:80 (■) und 0:100 (■). Die Gesamtkonzentration der Gemische betrug immer 0.075 Gew.-% und die angegebenen Verhältnisse stehen für prozentuale Anteile der jeweiligen Partikel an der Gesamtkonzentration. Beide Messungen wurden mit einer Wellenlänge von 700 nm durchgeführt.

erhöht wird. Je mehr NNPA Partikel in der Lösung vorliegen, desto größer ist die Erhöhung der Lichtabschwächung bei der VPTT von NNPA. Liegen jedoch mehr NIPAM Partikel vor, wird die Lichtabschwächung bei der VPTT von NIPAM stärker erhöht. Dies resultiert aus der größeren Anzahl an Partikeln, die bei der jeweiligen Temperatur eine Erhöhung des Streuvermögens durch einen Netzwerkkollaps aufweisen.

Die temperaturabhängige Lichtabschwächung der Gemische kann aus den Messungen der reinen Partikellösungen berechnet werden. Dies ist in Abbildung 5.3 dargestellt. Für die Berechnung der Lichtabschwächung der Gemische D_{700} wurden die Werte der Homopolymerlösungen der Zusammensetzung der Gemische entsprechend anteilig addiert (siehe Gleichung 5.1).

$$D_{700} = x \cdot D_{700,\text{NNPA}} + (100\% - x) \cdot D_{700,\text{NIPAM}} \quad (5.1)$$

Hier ist $D_{700,\text{NNPA}}$ die Lichtabschwächung der reinen NNPA Lösung bei einer Wellenlänge von 700 nm, $D_{700,\text{NIPAM}}$ die Lichtabschwächung der reinen

NIPAM Lösung bei einer Wellenlänge von 700 nm und x der prozentuale Anteil der vorliegenden NNPAM Partikel an der GesamtmikrogeleKonzentration des jeweiligen Gemisches.

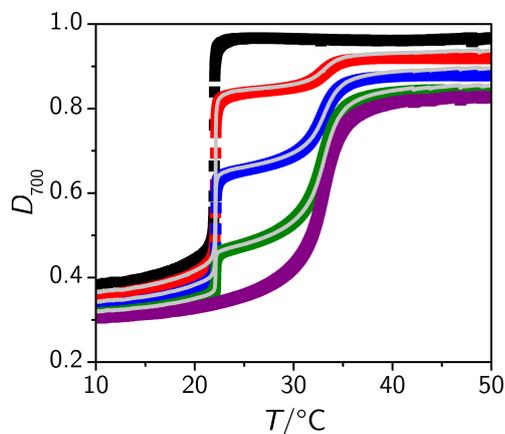


Abbildung 5.3.: Auftragung der temperaturabhängigen Lichtabschwächung von Gemischen aus NNPAM und NIPAM Homopolymermikrogelen mit einem Verhältnis von NNPAM zu NIPAM Partikeln von 100:0 (■), 80:20 (■), 50:50 (■), 20:80 (■) und 0:100 (■). Die Gesamtkonzentration der Gemische betrug immer 0.075 Gew.-% und die angegebenen Verhältnisse stehen für prozentuale Anteile der jeweiligen Partikel von der Gesamtkonzentration. Die grauen Linien zeigen aus den temperaturabhängigen Lichtabschwächungen der reinen Homopolymerlösungen berechnete Werte für Gemische aus NNPAM und NIPAM Partikeln. Für die Berechnung der Kurven wurden die Werte der Homopolymerlösungen der Zusammensetzung der Gemische entsprechend anteilig addiert (gemäß Gleichung 5.1).

In Abbildung 5.3 ist zu erkennen, dass die berechneten Kurven den gemessenen Verlauf der temperaturabhängigen Lichtabschwächung der Gemische nahezu exakt wiedergeben. Das bedeutet, dass sich die gemessene Lichtabschwächung additiv aus den Beiträgen der einzelnen Partikelsorten zusammensetzt. Dies zeigt eindeutig, dass mit Hilfe von Lichtabschwächungsmessungen das Vorliegen von Mikrogele mit unterschiedlichen Phasenübergangstemperaturen einfach nachweisbar ist. Dies stellt einen großen Vorteil gegenüber der dynamischen Lichtstreuung dar, da bei dieser Methode grundsätzlich eine gemittelte Streuintensität detektiert wird, aus der die Geschwindigkeit der Partikel in Form einer gemittelten Relaxationsrate und einem daraus berechneten Diffusionskoeffizienten erhalten wird. Dadurch ist die Trennung von unterschiedlichen Partikelsorten mit relativ ähnlichen Partikelgrößen nicht möglich, selbst wenn diese Partikel unterschiedliche VPTTs aufweisen.

Aus dem Vergleich der Copolymermikrogele und den Gemischen aus NN-PAM und NIPAM Partikeln in Abbildung 5.2 kann eindeutig geschlossen werden, dass bei dem Einsatz der Monomere NN-PAM und NIPAM während der Synthese Copolymerpartikel entstanden sind. Um sicherzustellen, dass auch bei Verwendung des Monomers NIPMAM, das aufgrund der zusätzlichen Methylgruppe eine verlangsamte Polymerisationskinetik aufweist, ebenfalls Copolymerpartikel entstehen, wurden auch mit den NIPAM-*co*-NIPMAM sowie NN-PAM-*co*-NIPMAM Proben temperaturabhängige Lichtabschwächungsmessungen durchgeführt. In Abbildung 5.4 sind die zugehörigen temperaturabhängigen Lichtabschwächungskoeffizienten dargestellt. Außerdem sind die Lichtabschwächungskoeffizienten der NN-PAM-*co*-NIPAM Partikel gezeigt.

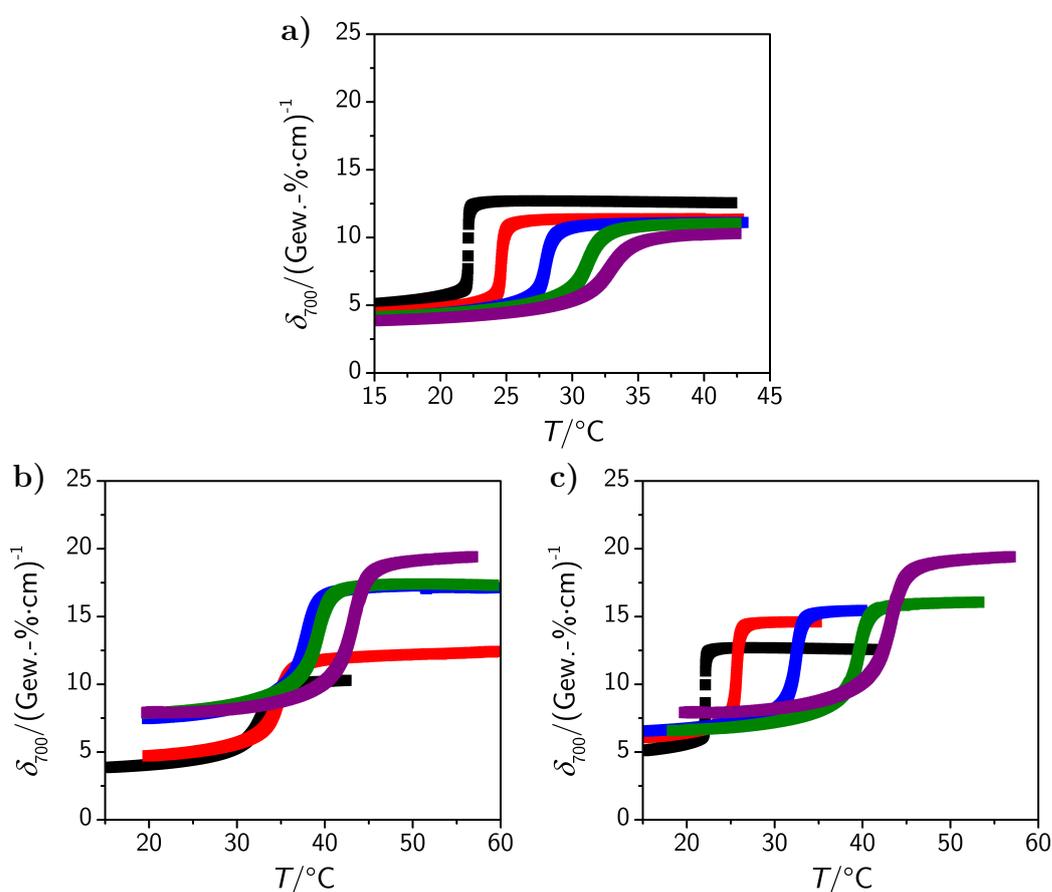


Abbildung 5.4.: Auftragung der temperaturabhängigen Lichtabschwächungskoeffizienten der a) NN-PAM-*co*-NIPAM, b) NIPAM-*co*-NIPMAM und c) NN-PAM-*co*-NIPMAM Copolymermikrogele mit nominellen molaren Zusammensetzungen von 100:0 (■), 80:20 (■), 50:50 (■), 20:80 (■) und 0:100 (■). Die Messungen erfolgten mit einer MikrogeleKonzentration von 0.075 Gew.-% bei einer Wellenlänge von 700 nm.

Bei allen Proben ist ein thermoresponsives Verhalten in Form einer Veränderung der Lichtabschwächung zu erkennen. Weiterhin ist nur ein Phasenübergang beobachtbar. Das bedeutet, es liegen keine verschiedenen Partikel mit unterschiedlichen VPTTs vor, sondern es handelt sich tatsächlich um Copolymermikrogele. Demnach werden auch bei der Verwendung von NIPMAM als eines der Monomere Copolymermikrogele erzeugt. Das Auftreten eines einzelnen Phasenübergangs bei der Copolymerisation von Acrylamiden wurde auch bei Copolymerpartikeln aus NIPAM und *N-tert*-Butylacrylamid (NtBAM)[22, 197], aus NIPAM und *N*-Diethylacrylamid (NDEAM)[20, 35, 61] sowie NIPMAM und NDEAM[61] und auch aus NIPAM und NIPMAM[185] gefunden.

In den Graphen der unterschiedlichen Copolymerensysteme ist immer eine Abhängigkeit der Übergangstemperatur von der Zusammensetzung zu erkennen. Außerdem liegt bei den Copolymerensystemen, die NNPAM enthalten, eine Abhängigkeit der Phasenübergangsbreite von der nominellen Zusammensetzung vor. Dies wird bei der Betrachtung der ersten numerischen Ableitungen, die in Abbildung 5.5 dargestellt sind, deutlich.

Sowohl die VPTT, als auch die Phasenübergangsbreite wurden quantifiziert, indem die ersten numerischen Ableitungen mit einer asymmetrischen Lorentzfunktion angenähert wurden. Die genaue Prozedur wurde bereits in den vorherigen Abschnitten erläutert. Alle Ableitungen konnten hierbei erfolgreich angenähert werden. In Abbildung 5.6 sind die VPTTs und die Phasenübergangsbreiten der Partikel als Funktion des nominellen Anteils des Monomers mit der höheren VPTT dargestellt.

Für alle Copolymerpartikel konnte eine lineare Korrelation zwischen der VPTT und der nominellen Zusammensetzung festgestellt werden. Demnach ist es mit Hilfe der Copolymerisation möglich, die VPTT der Mikrogele einzustellen. Eine solche lineare Abhängigkeit konnte auch bei linearen Copolymerketten aus NIPAM und NIPMAM[95, 96] sowie bei Makrogelen aus NNPAM und NIPAM[57] beobachtet werden. Ein Vergleich der Bildungsmechanismen der Mikrogele und der linearen Ketten sowie der Makrogele macht deutlich, dass nur bei den Mikrogele eine Präzipitation der Ketten mit anschließenden Aggregationsprozessen von kolloidal instabilen Partikeln sowie Ad- und Absorptionsvorgängen von Oligomeren auftreten. Ein solcher Unterschied im Bildungsmechanismus kann einen signifikanten Einfluss auf die Zusammensetzung der Polymere haben, da neben der reinen Polymerisation und den hiermit einhergehenden Abbruchs- und Übertragungsreaktionen weitere Prozesse ablaufen, deren Auswirkung auf die entstehenden Partikel von der chemischen

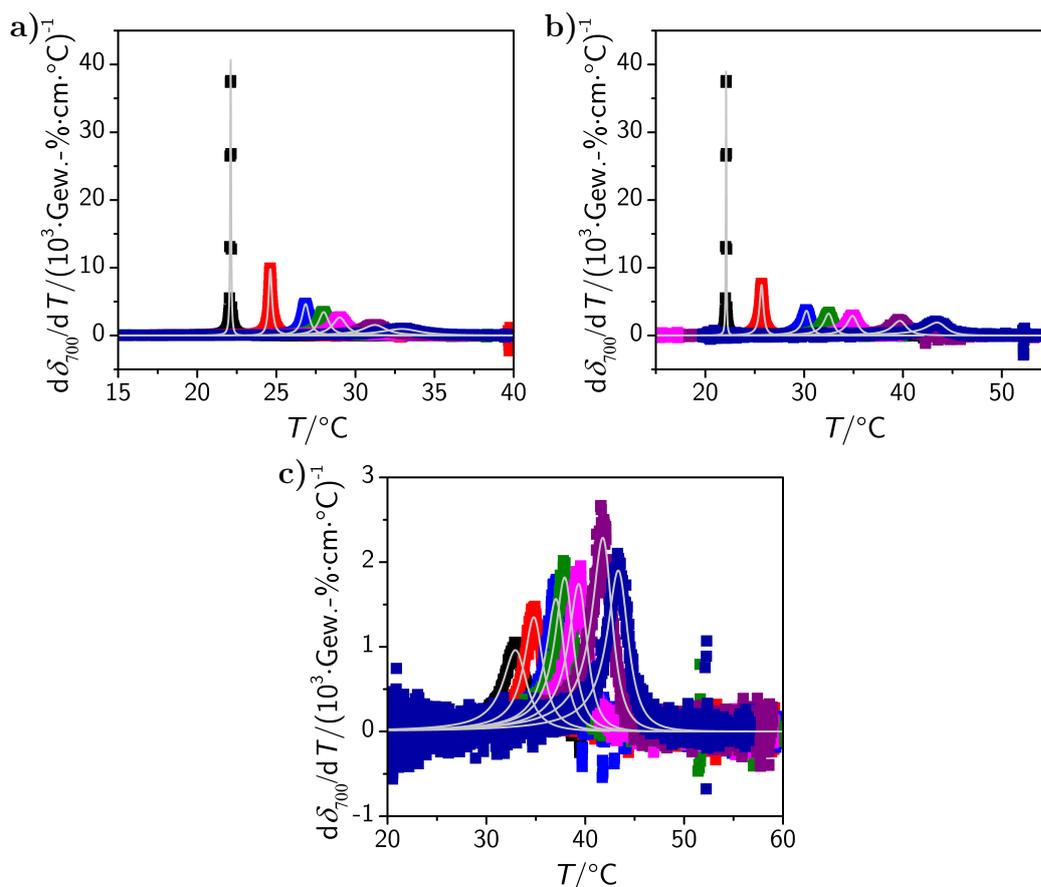


Abbildung 5.5.: Auftragung der ersten numerischen Ableitungen der temperaturabhängigen Lichtabschwächungskoeffizienten der **a)** NNPAM-*co*-NIPAM, **b)** NNPAM-*co*-NIPMAM und **c)** NIPAM-*co*-NIPMAM Copolymermikrogele aus Abbildung 5.4 mit nominellen molaren Zusammensetzungen von 100:0 (■), 80:20 (■), 60:40 (■), 50:50 (■), 40:60 (■), 20:80 (■) und 0:100 (■).

Struktur der Monomere abhängen. Dies betrifft insbesondere die Tendenz von Oligomeren, sich an bereits bestehenden Partikeln anzulagern (Adsorption) bzw. in diese Partikel einzutreten (Absorption). Diese Tendenz hängt von der Oberflächenaktivität und damit auch von der chemischen Struktur der Monomere ab. Aufgrund des unterschiedlichen Bildungsmechanismus konnte ein linearer Zusammenhang zwischen VPTT und der nominellen Zusammensetzung bei den Mikrogele nicht zwingend erwartet werden. Diese Untersuchung zeigt jedoch, dass die für lineare Ketten ermittelten Ergebnisse auch auf Copolymermikrogele übertragen werden können.

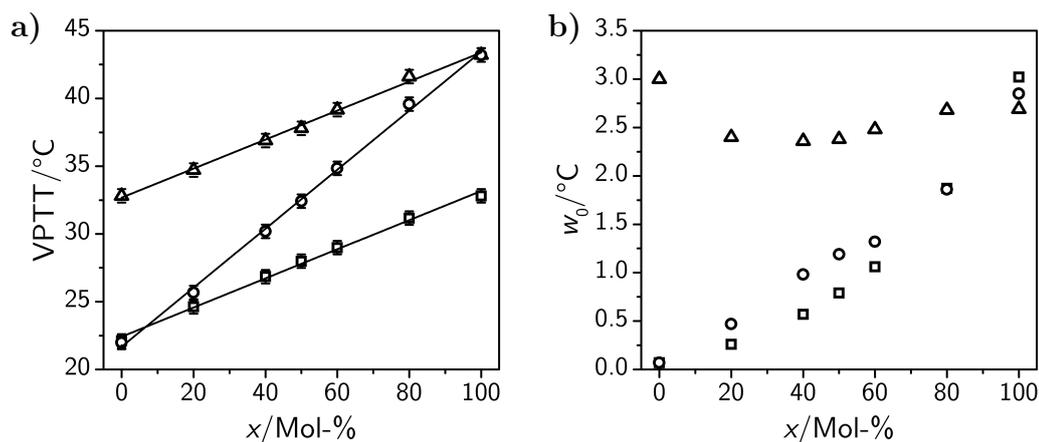


Abbildung 5.6.: Auftragung der a) VPTTs und b) Phasenübergangsbreiten w_0 der NNPAM_{100Mol-%-x}-co-NIPAM_x (\square), NNPAM_{100Mol-%-x}-co-NIPMAM_x (\circ) und NIPAM_{100Mol-%-x}-co-NIPMAM_x (\triangle) Mikrogele als Funktion des nominellen molaren Anteils des Monomers mit der höheren VPTT.

Die Phasenübergangsbreite hängt, im Gegensatz zu der VPTT, nicht bei allen Systemen von der Zusammensetzung ab. Es ist deutlich zu erkennen, dass nur bei den NNPAM-haltigen Proben eine signifikante Änderung, genauer gesagt eine Zunahme der Übergangsbreite, mit sinkendem NNPAM Gehalt auftritt. Demnach spielt der molare Anteil der flexiblen Seitenkette innerhalb des Polymers die entscheidende Rolle. Das bedeutet, dass der bei den Homopolymerpartikeln festgestellte Unterschied der Phasenübergangsbreite als Folge der Struktur der Alkylseitenkette der Acrylamide (*n*-Propyl- oder Isopropylseitenkette) auch in Copolymersystemen beobachtbar ist. Demnach ist es anhand der Eigenschaften der Homopolymerpartikel möglich, die Eigenschaften der Copolymersysteme vorauszusagen. Außerdem lässt sich hieraus eine allgemein gültige Gesetzmäßigkeit hinsichtlich des Einflusses der Seitenkette auf die Eigenschaften der Mikrogele erkennen. Die Voraussagbarkeit gilt sowohl für die Phasenübergangsbreite, als auch für die VPTT der Partikel.

Die Ursache für den Einfluss der Zusammensetzung auf die Eigenschaften des Phasenübergangs ist ein kooperativer Effekt, der sich aus dem Vorliegen von zwei Monomeren mit einem unterschiedlichen Phasenverhalten ergibt. Die Monomere mit einer niedrigeren VPTT werden bei dem Überschreiten der zugehörigen VPTT der Homopolymere dehydriert, aber ein Kollaps des Netzwerks wird dadurch verhindert, dass Monomere mit einer höheren VPTT im Netzwerk vorliegen und diese noch wasserlöslich sind. Je nachdem, wie groß

der Anteil der beiden Monomere ist, ergibt sich letztendlich die Temperatur, bei der ein Kollaps des Netzwerks auftritt. Wie die hier präsentierten Ergebnisse zeigen, ist dieser kooperative Effekt nicht nur hinsichtlich der VPPT, sondern auch bezüglich der Phasenübergangsbreite beobachtbar. Mit Hilfe von DSC-Messungen konnte gezeigt werden, dass bei linearen Copolymerketten aus NIPAM und NIPMAM die beim Phasenübergang auftretende Enthalpie- und auch Entropieänderung ebenfalls linear mit der nominellen Zusammensetzung der Polymere korreliert.[95] Dies bestätigt, dass es sich bei dem Phasenübergang von Copolymersystemen um einen kooperativen Effekt handelt. Außerdem wird hierdurch erklärt, warum neben der VPPT auch die Phasenübergangsbreite von der Zusammensetzung beeinflusst wird.

Dieser kooperative Effekt mit dem einhergehenden einzelnen Phasenübergang der Partikel tritt allerdings nur bei Systemen auf, die keine langen Blöcke der einzelnen Monomere im Netzwerk besitzen. Sobald die aus einem Monomer bestehenden Kettensegmente zu lang werden, ist ein Kollaps einzelner Domänen möglich, wodurch ein anderes Phasenverhalten erzeugt wird. Dies zeigt sich besonders deutlich bei Kern-Schale Systemen, deren Kerne und Schalen aus Monomeren mit unterschiedlichen VPPTs bestehen. Hier ergeben sich entweder zwei Phasenübergänge[14] oder ein sich über einen sehr großen Temperaturbereich erstreckender Phasenübergang[14, 24]. Beides ist grundsätzlich eine Folge der bei unterschiedlichen VPPTs auftretenden Phasenübergänge beider Bereiche (Kern und Schale). Der exakte Verlauf hängt von der Anordnung der Monomere (welches liegt im Kern und welches in der Schale vor) und auch von der Vernetzungsdichte von Kern[24] und Schale[14] ab.

Das Auftreten eines einzelnen Phasenübergangs bei den Copolymersystemen zeigt also deutlich, dass keine Kern-Schale Partikel und auch keine Systeme mit sehr langen Blöcken der einzelnen Monomere gebildet wurden, sondern dass es sich um statistische Copolymere bzw. Copolymere mit geringen Blocklängen handelt.

Für eine vollständige Untersuchung der thermischen Eigenschaften der Copolymermikrogele wurden die Mikrogele (wie bereits im vorherigen Kapitel die Homopolymersysteme) mit Pyren versetzt und anschließend temperaturabhängige Fluoreszenzspektroskopieexperimente durchgeführt. Diese Experimente sollten eine Auskunft darüber geben, ob auch aus der Sicht der Polarität bei den Copolymersystemen ein einzelner Phasenübergang auftritt, oder ob hier von den DLS- und Lichtabschwächungsmessungen abweichende Ergebnisse erhalten werden. Insbesondere aufgrund der Tatsache, dass bei NN-

PAM Abweichungen zwischen Fluoreszenzexperimenten und DLS- sowie Lichtabschwächungsmessungen auftraten (siehe Abschnitt 4.2), ist diese Untersuchung von Bedeutung. Aus den temperaturabhängigen Messungen wurden die Verhältnisse der Bandenintensitäten I_1 und I_3 ermittelt. Die erhaltenen Werte aller Copolymersysteme sind in Abbildung 5.7 dargestellt.

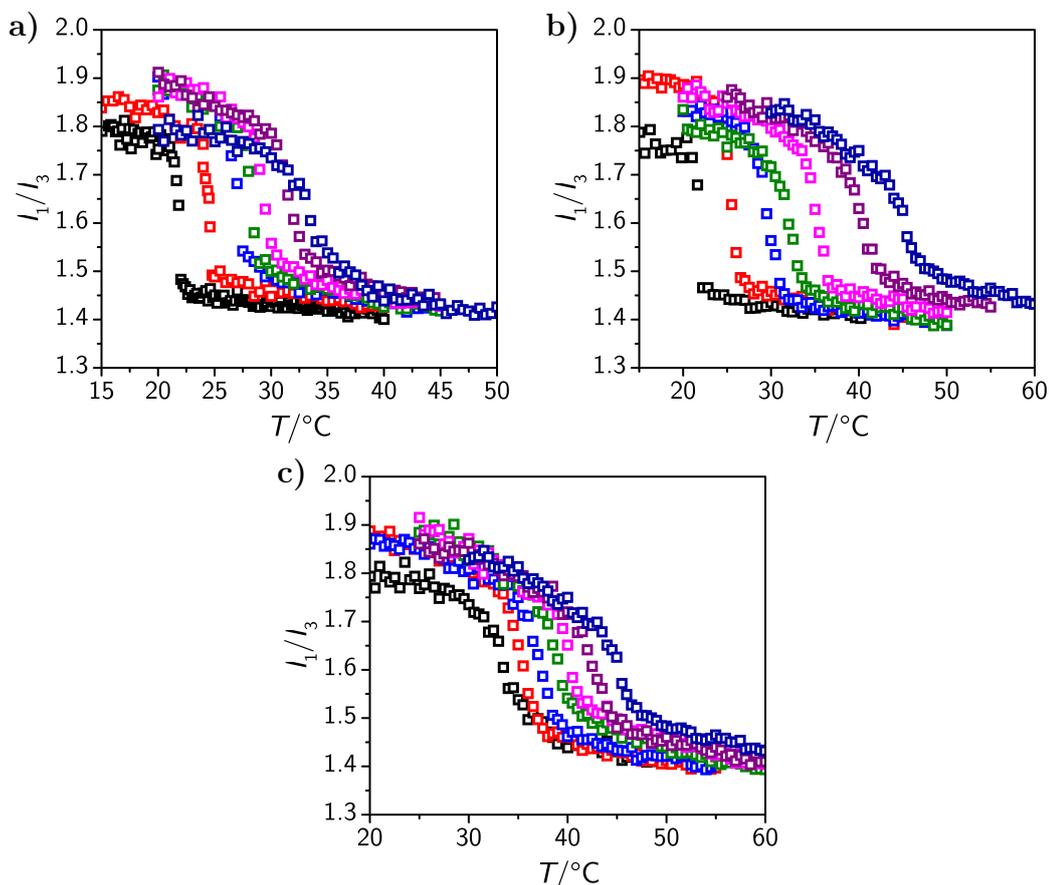


Abbildung 5.7.: Auftragung der temperaturabhängigen Intensitätsverhältnisse I_1/I_3 der **a)** NNPAM-*co*-NIPAM, **b)** NNPAM-*co*-NIPMAM und **c)** NIPAM-*co*-NIPMAM Mikrogele mit nominellen molaren Zusammensetzungen von 100:0 (\square), 80:20 (\square), 60:40 (\square), 50:50 (\square), 40:60 (\square), 20:80 (\square) und 0:100 (\square).

Alle Proben zeigen eine Verringerung der Polarität als Folge der Temperaturerhöhung über die VPTT der Mikrogele. Demnach kann auch bei den Copolymersystemen die Polaritätsänderung mit dieser Methode erfasst werden. Weiterhin ist eindeutig zu sehen, dass bei allen Systemen ein einzelner Phasenübergang auftritt und dass die zugehörige VPTT von der Zusammensetzung der Partikel abhängt. Wie zuvor fällt die VPTT um so höher aus, je

größer der Anteil des Monomers mit einer höheren VPTT ist. Dies zeigt, dass das gesamte Netzwerk, bestehend aus beiden Monomeren, bei einer Temperatur kollabiert. Dies bestätigt erneut den zuvor beschriebenen auftretenden kooperativen Effekt.

Nachdem die thermischen Eigenschaften der Partikel eingehend beleuchtet wurden, soll nun die Frage geklärt werden, wie sich die Copolymerzusammensetzung auf die Partikelgrößen auswirkt. Anhand der Lichtabschwächungskoeffizienten kann bereits vermutet werden, dass ein Unterschied zwischen den NNPAM-*co*-NIPAM Mikrogele und den NIPMAM-haltigen Systemen (NNPAM-*co*-NIPMAM und NIPAM-*co*-NIPMAM) existiert. Während die Lichtabschwächung der NNPAM-*co*-NIPAM Mikrogele im vollständig gequollenen und kollabierten Zustand unabhängig von der Zusammensetzung ist, führt der Einbau von NIPMAM zu einer Erhöhung der Lichtabschwächung. Dies kann entweder durch die Bildung von größeren Partikeln oder durch einen höheren Brechungsindex ausgelöst werden. Da der Brechungsindex der Partikel nicht bekannt ist, kann keine eindeutige Aussage anhand der Lichtabschwächungsmessungen getroffen werden.

Deshalb wurden die Partikelgrößen mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung bestimmt. Hierfür wurden temperaturabhängige Experimente bei einem konstanten Streuwinkel von 60° durchgeführt. Die erhaltenen hydrodynamischen Radien der Partikel sind in Abbildung 5.8 als Funktion der Temperatur gezeigt.

Wie bereits anhand der Lichtabschwächungsmessungen festgestellt wurde, ist bei den Copolymersystemen eine Zunahme der VPTT mit steigendem Anteil des Monomers mit einer höheren VPTT beobachtbar. Außerdem sind die Phasenübergänge der mit NNPAM hergestellten Partikel schärfer und die Breite des Phasenübergangs hängt von dem molaren Anteil von NNPAM ab. Demnach bestätigen die DLS-Messungen die Ergebnisse der Lichtabschwächungsexperimente. Zusätzlich ist zu erkennen, dass NIPMAM-haltige Partikel eine vom NIPMAM Anteil abhängige Größe aufweisen. Bei den NNPAM-*co*-NIPAM Mikrogele hingegen ist kein Unterschied zu erkennen. In Abbildung 5.9 ist dies verdeutlicht. Dort sind die hydrodynamischen Radien der kollabierten Partikel als Funktion der nominellen Copolymerzusammensetzung dargestellt.

In der Auftragung ist deutlich zu sehen, dass die NNPAM-*co*-NIPAM Mikrogele im Rahmen der Messgenauigkeit eine von der Zusammensetzung unabhängige Größe aufweisen. Die durchgezogene Linie stellt den Mittelwert der Radien der NNPAM-*co*-NIPAM Partikel dar. Im Gegensatz hierzu ist bei dem

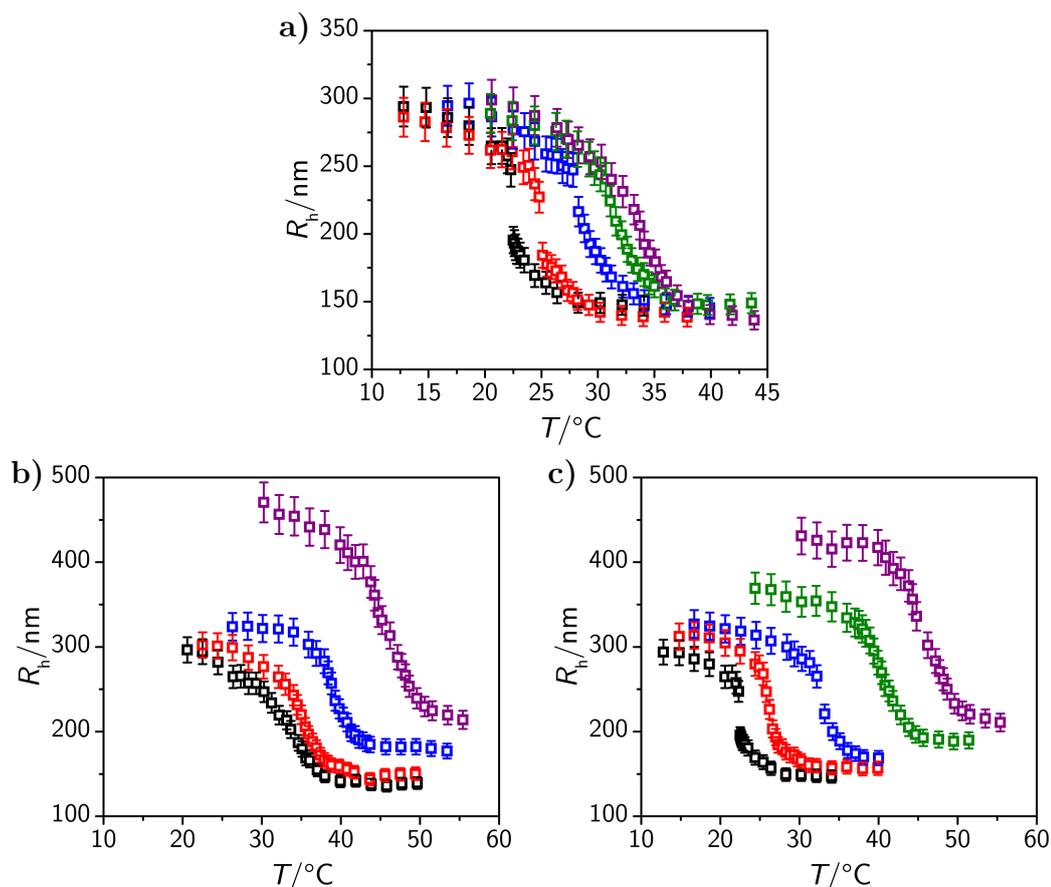


Abbildung 5.8.: Auftragung der temperaturabhängigen hydrodynamischen Radien der **a)** NNPAM-*co*-NIPAM, **b)** NIPAM-*co*-NIPMAM und **c)** NNPAM-*co*-NIPMAM Copolymermikrogele mit nominellen molaren Zusammensetzungen von 100:0 (■), 80:20 (■), 50:50 (■), 20:80 (■) und 0:100 (■). Die Messungen erfolgten bei einem konstanten Streuwinkel von 60°.

Einsatz von NIPMAM ein Anstieg der Partikelgröße mit steigendem NIPMAM Anteil zu erkennen. Dies wird allerdings erst ab einem molaren Anteil von mehr als 40% signifikant. Dieses Ergebnis kann mit der Reaktionsgeschwindigkeit der Monomere erklärt werden. Da NIPMAM aufgrund der zusätzlichen Methylgruppe langsamer polymerisiert wird, entstehen während der Partikelbildung weniger Mikrogele. Dies wurde im vorherigen Kapitel eingehend diskutiert. Dieser Einfluss kann auch bei den Copolymer-Systemen festgestellt werden. Ist der Anteil der NIPMAM Monomere in der Reaktionslösung gering, ähnelt die Bildung der Primärpartikel dem Homopolymersystem mit der höheren Polymerisationsgeschwindigkeit. Erst wenn der Anteil der langsam reagierenden Monomere vergleichbar mit dem Anteil des anderen Monomers ist, wirkt sich

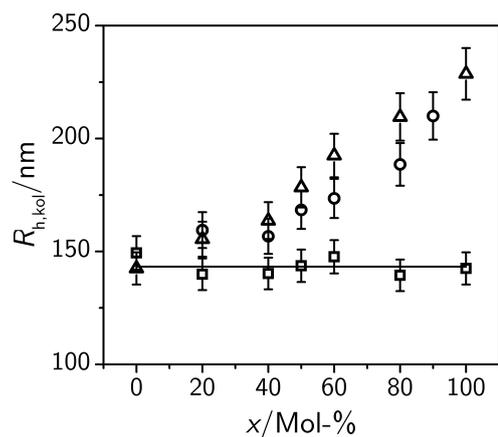


Abbildung 5.9.: Auftragung der kollabierten hydrodynamischen Radien der $\text{NNPAM}_{100\text{Mol-\%}-x}\text{-co-NIPAM}_x$ (□), $\text{NNPAM}_{100\text{Mol-\%}-x}\text{-co-NIPAM}_x$ (○) und $\text{NIPAM}_{100\text{Mol-\%}-x}\text{-co-NIPAM}_x$ (△) Mikrogele als Funktion des nominelle molaren Anteils des Monomers mit der höheren VPTT.

die geringe Polymerisationsgeschwindigkeit auf die Primärpartikelbildung aus. Für das aus NNPAM und NIPAM bestehende System ist dementsprechend kein Einfluss der Zusammensetzung auf die Partikelgröße feststellbar, da hier beide Monomere eine identische Reaktionsgeschwindigkeit aufweisen. Das bedeutet, dass bei monosubstituierten Acrylamiden die Partikelgröße von Copolymerensystemen aus den Homopolymerpartikeln abgeleitet werden kann und das hier die Polymerisations- und Keimbildungsgeschwindigkeit für die letztlich erhaltene Partikelgröße ausschlaggebend ist. In bisherigen Arbeiten wurden bei Copolymerensystemen auch Abhängigkeiten der Partikelgrößen von den Zusammensetzungen beobachtet.[22, 25] Allerdings wurden hier keine systematischen Studien zu den Ursachen der unterschiedlichen Partikelgrößen durchgeführt.

5.1.2. Tensidgestützte Partikelsynthesen

Aus den bisher vorgestellten Daten ist eindeutig zu erkennen, dass die Copolymerisation der Acrylamide NNPAM, NIPAM und NIPMAM eine sehr gute Möglichkeit für eine Kontrolle der VPTT von thermoresponsiven Mikrogele darstellt. Gleichzeitig ist aber ein Einfluss der Monomerstruktur auf die Partikelgröße beobachtbar, wenn die Monomere unterschiedliche Polymerisationsgeschwindigkeiten aufweisen. Neben der VPTT spielt jedoch die Partikelgröße für viele Anwendungen eine große Rolle. Bereits im vorherigen Kapitel wurde gezeigt, dass der Einsatz von Tensid während der Synthese zu einer Reduzierung der Partikelgröße führt. Nun stellt sich natürlich die Frage, ob dieses

Konzept auch bei Copolymermikrogelen angewendet werden kann. Insbesondere steht die Frage im Fokus, ob die VPTT der Copolymermikrogele durch die von den Tensidmolekülen ausgehende Stabilisierung der Partikel während der Synthese beeinflusst wird. Hierbei könnte vor allem die schon bei den Homopolymerpartikeln festgestellte Korrelation zwischen der chemischen Struktur des polymerisierten Monomers und der Stärke der Wechselwirkung zwischen Tensid und Polymer ausschlaggebend sein, da dies zu einer Veränderung der Zusammensetzung gegenüber einem tensidfrei hergestellten Mikrogel führen könnte.

Um diesen Fragen nachzugehen, wurden erneut Copolymermikrogele aus NNPAM und NIPAM (NNPAM-*co*-NIPAM), NNPAM und NIPMAM (NNPAM-*co*-NIPMAM) sowie NIPAM und NIPMAM (NIPAM-*co*-NIPMAM) hergestellt. Allerdings wurden die Partikel in Gegenwart des Tensids SDS synthetisiert. Bei den Synthesen wurden die gleichen Reaktionsbedingungen wie bei den ohne Tensid synthetisierten Partikeln verwendet und der Anteil des Vernetzers BIS betrug erneut 5.4 Mol-%. Alle diese Systeme wurden mit einer SDS-Konzentration von 1.11 mM hergestellt. Da für eine umfangreiche Studie eine sehr große Anzahl an Partikelsynthesen nötig ist, wurde eines der genannten Systeme herausgegriffen und der Einfluss des Tensids auf die Partikeleigenschaften durch die Synthese von Mikrogelen mit weiteren Tensidkonzentrationen intensiver untersucht. Hierfür wurde das aus NNPAM und NIPMAM (NNPAM-*co*-NIPMAM) bestehende System gewählt, da bei dieser Monomerkombination zum einen unterschiedliche Polymerisationsgeschwindigkeiten vorliegen, wodurch der Einfluss dieses Parameters auf die Partikeleigenschaften beobachtet werden kann. Zum anderen besitzt dieses System aufgrund der großen Differenz der VPTTs von NNPAM und NIPMAM den größten potentiellen Bereich bezüglich der zugänglichen VPTTs. Bereits eine geringe Änderung der Zusammensetzung hätte bei diesem System eine große Abweichung der VPTT zur Folge.

Zunächst wurde sichergestellt, dass bei allen Copolymersynthesen in Gegenwart von SDS Partikel mit nur einem Phasenübergang entstanden sind und dass deren VPTT weiterhin von der nominellen Zusammensetzung beeinflusst wurde. Hierfür wurde die Lichtabschwächung der mit einer SDS-Konzentration von 1.11 mM hergestellten Partikel der drei verschiedenen Copolymersysteme in Abhängigkeit der Temperatur untersucht. Außerdem wurden die hydrodynamischen Radien der Partikel in Abhängigkeit der Temperatur mit Hilfe der

dynamischen Lichtstreuung bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.10 dargestellt.

Es ist zu erkennen, dass bei allen Copolymersystemen die Zugabe von Tensid zu einer Verringerung der Partikelgröße führt (siehe Abbildung 5.11,a). Das bedeutet, dass auch bei Copolymersystemen während der Partikelbildung eine Stabilisierung der kolloidal instabilen Vorstufen-Partikel durch vorliegende Tensidmoleküle auftritt. Außerdem besteht bei allen Systemen ein Zusammenhang zwischen dem hydrodynamischen Radius im kollabierten Zustand und der nominellen Zusammensetzung. Für NIPMAM-haltige Systeme wurde dies bereits bei tensidfreien Synthesen beobachtet. Als Ursache für die Abweichungen konnten die unterschiedlichen Polymerisationsgeschwindigkeiten ausgemacht werden. Allerdings musste der Anteil des Monomers NIPMAM höher als 40 % sein, um eine signifikante Veränderung der Partikelgröße bewirken zu können. Bei den mit Tensid hergestellten Partikeln ist jedoch bei allen nominellen Zusammensetzungen eine Korrelation zwischen Größe und Zusammensetzung zu erkennen (siehe Abbildung 5.11,a). Demnach spielt hierbei nicht nur die Polymerisationsgeschwindigkeit eine Rolle. Diese Annahme wird dadurch bestätigt, dass auch die Größe der NNPAM-*co*-NIPAM Mikrogele von der Zusammensetzung abhängt. Dies war bei den ohne Tensid synthetisierten Mikrogelen nicht der Fall, da die Polymerisationsgeschwindigkeiten beider Monomere annähernd identisch sind. Aus diesen Ergebnissen kann geschlossen werden, dass bei den Copolymerisaten neben der Polymerisationsgeschwindigkeit der einzelnen Monomere auch deren Wechselwirkung mit Tensidmolekülen und die dadurch beeinflusste Stabilisierung der kolloidal instabilen Vorstufen-Partikel wichtig ist.

Außerdem ist festzustellen, dass bei allen Partikeln sowohl bei den Lichtabschwächungskoeffizienten, als auch bei den hydrodynamischen Radien ein einzelner Phasenübergang auftritt. Demnach wurden in allen Synthesen statistische Copolymerpartikel erzeugt. Dies ist ein sehr interessantes Ergebnis, da zum einen stark unterschiedliche Wechselwirkungen zwischen SDS und NNPAM, NIPAM und NIPMAM vorliegen. Eine dadurch abweichende Stabilisierung der entstehenden Polymere hätte einen Einfluss auf die Copolymerbildung haben können. Zum anderen ist die Polymerisationsgeschwindigkeit von NIPMAM gegenüber NNPAM und NIPAM stark reduziert. Aufgrund dieser beiden abweichenden Eigenschaften der Monomere hätte beispielsweise die Bildung von zwei unterschiedlichen Partikelspezies oder auch von Partikeln mit einer stark voneinander abweichenden Verteilung der Monomere in den inneren und äußeren Bereichen auftreten können. Die letztgenannte Monomerver-

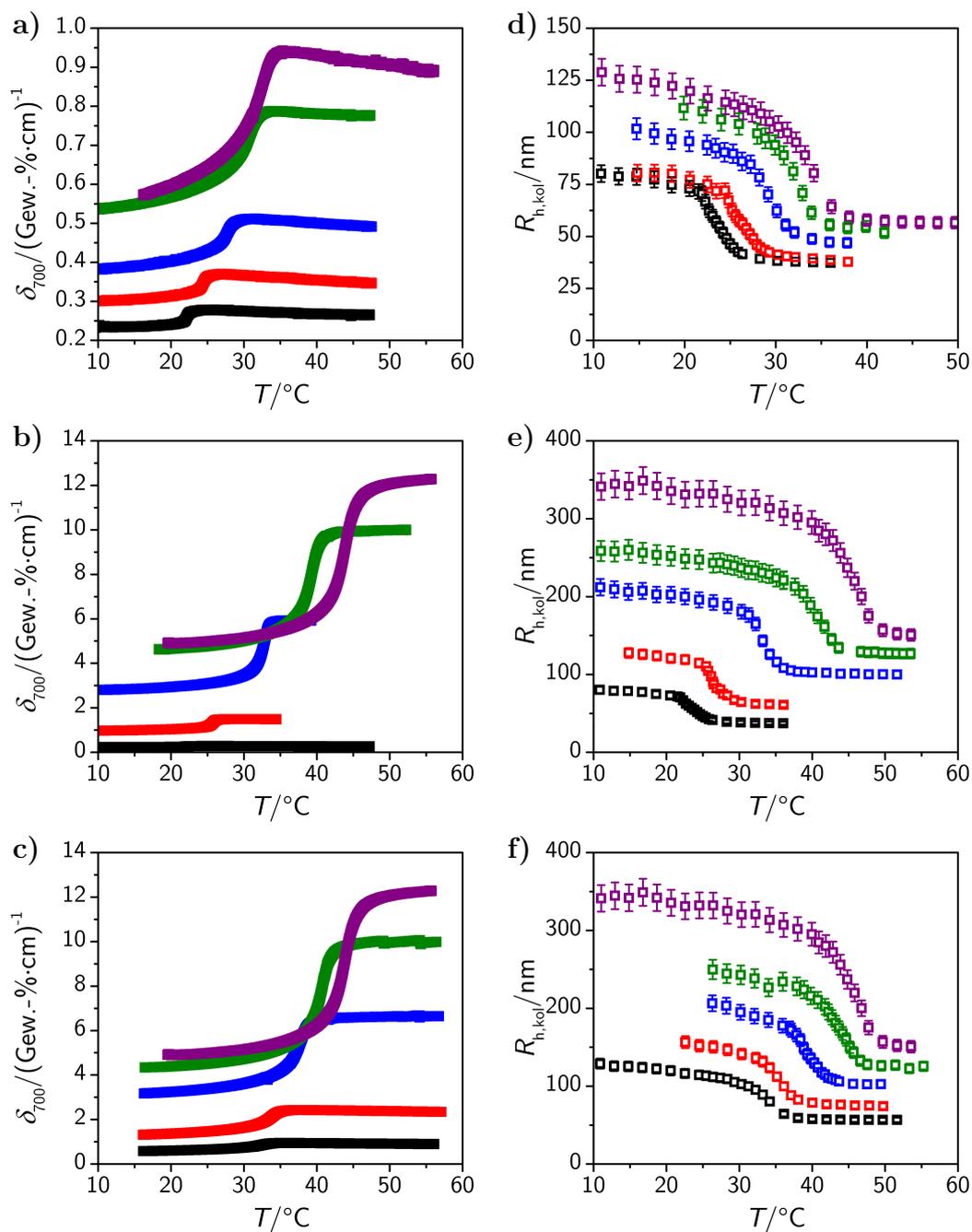


Abbildung 5.10.: Auftragung der Lichtabschwächungskoeffizienten der mit einer SDS-Konzentration von 1.11 mM hergestellten **a)** NNPAM-*co*-NIPAM, **b)** NNPAM-*co*-NIPMAM und **c)** NIPAM-*co*-NIPMAM Mikrogele in Abhängigkeit der Temperatur. Außerdem sind die temperaturabhängigen hydrodynamischen Radien der gleichen Partikel in den Graphen **d)**, **e)** und **f)** dargestellt. Bei den untersuchten Partikeln betragen die nominellen molaren Zusammensetzungen 100:0 (■, □), 80:20 (■, □), 50:50 (■, □), 20:80 (■, □) und 0:100 (■, □).

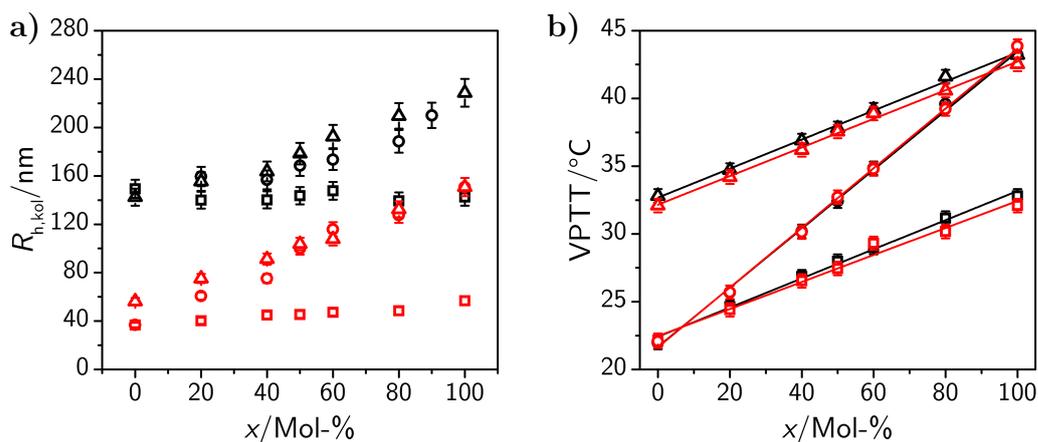


Abbildung 5.11.: Auftragung der a) hydrodynamischen Radien der kollabierten Partikel und der b) VPTTs der ohne SDS (schwarze Symbole) und der mit einer SDS-Konzentration von 1.11 mM (rote Symbole) hergestellten $\text{NNPAM}_{100\text{ Mol}\%-x}\text{-}co\text{-NIPAM}_x$ (\square , \square), $\text{NNPAM}_{100\text{ Mol}\%-x}\text{-}co\text{-NIPMAM}_x$ (\circ , \circ) und $\text{NIPAM}_{100\text{ Mol}\%-x}\text{-}co\text{-NIPMAM}_x$ (\triangle , \triangle) Mikrogele als Funktion des nominellen molaren Anteils des Monomers mit der höheren VPTT.

teilung hätte dann ein Phasenverhalten zur Folge, das einem Kern-Schale System gleichen würde. Aufgrund der präsentierten Ergebnisse kann dies jedoch ausgeschlossen werden.

Weiterhin wird deutlich, dass die nominelle Zusammensetzung auch bei diesen Synthesen einen signifikanten Einfluss auf die VPTT der Partikel besitzt. Über die erste numerische Ableitung wurden die VPTTs der Systeme bestimmt. Hierbei konnten keine signifikanten Unterschiede zwischen den ohne und den in Gegenwart von Tensid hergestellten Partikeln beobachtet werden. Dies zeigt sich besonders in der Tatsache, dass auch bei allen mit Tensid hergestellten Partikeln eine lineare Korrelation zwischen VPTT und nomineller Zusammensetzung vorliegt (siehe Abbildung 5.11,b). Demnach führt der Einsatz von Tensid zu keiner Verschiebung der VPTT der Copolymersysteme.

Aufgrund der erhaltenen Ergebnisse kann angenommen werden, dass die Wechselwirkung der Copolymersysteme mit dem Tensid von der Zusammensetzung abhängt. Dies scheint ein kooperativer Effekt zu sein, bei dem ein höherer Anteil des Monomers, das eine geringere Wechselwirkung aufweist, zu einer schwächeren Wechselwirkung des gesamten Systems mit dem Tensid führt. Um diese Annahme zu überprüfen, erfolgte eine Untersuchung der Wechselwirkung der Partikel mit Tensidmolekülen. Hierfür wurden Copolymermikrogellösungen mit SDS versetzt und der Einfluss des Tensids auf die VPTT der Systeme mittels Lichtabschwächungsmessungen bestimmt. Dieses Vorgehen wurde be-

reits bei den Homopolymersystemen angewendet (siehe Kapitel 4). In Abbildung 5.12,a-c sind die VPTTs der mit unterschiedlichen SDS-Konzentrationen versetzten NNPAM-*co*-NIPAM, NIPAM-*co*-NIPMAM und NNPAM-*co*-NIPMAM Mikrogele mit nominellen molaren Zusammensetzungen von 100:0, 80:20, 50:50, 20:80 und 0:100 als Funktion der SDS-Konzentration dargestellt. Außerdem sind die prozentualen Abweichungen der VPTTs von den tensidfreien Lösungen gezeigt (Abbildung 5.12,d-f). Bei den eingesetzten Mikrogele handelt es sich um die ohne Tensid hergestellten Copolymersysteme, die im vorherigen Abschnitt vorgestellt wurden.

Bei allen Copolymersystemen ist eine Erhöhung der VPTT mit steigender Tensidkonzentration zu erkennen. Hierbei existiert bei identischen SDS-Konzentrationen eindeutig ein Zusammenhang zwischen der Verschiebung der VPTT und der chemischen Struktur der Monomere sowie der Copolymerzusammensetzung. Beispielsweise führt ein höherer NNPAM Anteil in den Copolymerpartikeln bereits bei niedrigeren Tensidkonzentrationen zu einer Verschiebung der VPTT als dies bei Systemen mit geringeren NNPAM Anteilen beobachtbar ist. Außerdem ist die maximal erreichbare prozentuale Erhöhung der VPTT größer. Das kann damit erklärt werden, dass NNPAM stärker mit dem Tensid wechselwirkt, wodurch die Tendenz für eine Einlagerung der Tensidmoleküle stärker ausgeprägt ist. Das bedeutet, dass auch bei der Synthese unterschiedlich starke Wechselwirkungen vorliegen, was sich auf die Stabilisierung der kolloidal instabilen Vorstufen-Partikel und damit auch auf die Anzahl und die Größe der Primärpartikel auswirkt. Diese Erklärung kann für die Ergebnisse aller hier untersuchten Copolymersysteme herangezogen werden. Demnach kann allgemein gefolgert werden, dass die Wechselwirkungen zwischen Tensiden (und damit allgemein oberflächenaktiven Substanzen) und Copolymersystemen aus Untersuchungen von Homopolymersystemen abgeleitet werden können und dass die Stärke der Wechselwirkung von der Zusammensetzung der Copolymersysteme abhängt. Außerdem folgt daraus, dass es möglich ist, die Partikelgröße der Copolymersysteme bei unterschiedlichen Tensidkonzentrationen in der Reaktionslösung aus Untersuchungen von Homopolymersystemen, die aus den gleichen Monomeren aufgebaut sind, abzuleiten.

Bisher wurde lediglich die Auswirkung einer Tensidkonzentration auf die Partikeleigenschaften untersucht. Um sicherzustellen, dass die gezeigten Resultate auch auf andere Tensidkonzentrationen übertragbar sind, wurden NNPAM-*co*-NIPMAM Mikrogele mit weiteren Tensidkonzentrationen synthetisiert. In Abbildung 5.13 sind die hydrodynamischen Radien dieser Partikel im kollabier-

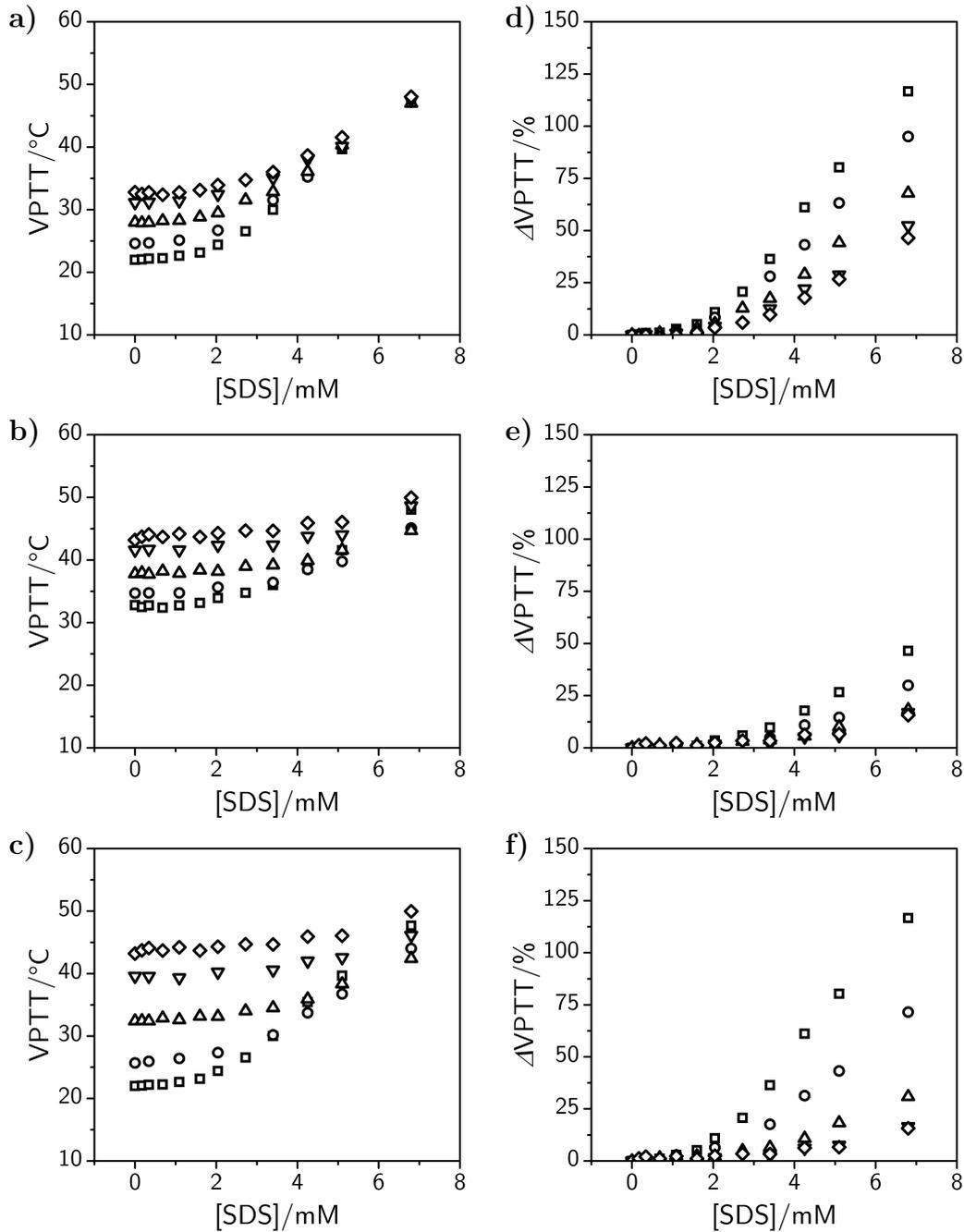


Abbildung 5.12.: Auftragung der VPTT von mit SDS versetzten a) NNPAM-co-NIPAM, b) NIPAM-co-NIPMAM und c) NNPAM-co-NIPMAM Mikrogele in Abhängigkeit der Tensidkonzentration. Außerdem sind die zugehörigen prozentualen Abweichungen der VPTTs in den Graphen d), e) und f) gezeigt. Bei den untersuchten Partikeln betragen die molaren Verhältnisse von NNPAM:NIPAM, NIPAM:NIPMAM bzw. NNPAM:NIPMAM 100:0 (□), 80:20 (○), 50:50 (△), 20:80 (▽) und 0:100 (◇). Zur Berechnung der prozentualen Abweichungen wurden die VPTTs der tensidfreien Lösungen als Referenzwert verwendet.

ten Zustand als Funktion der bei der Synthese eingesetzten SDS-Konzentration gezeigt.

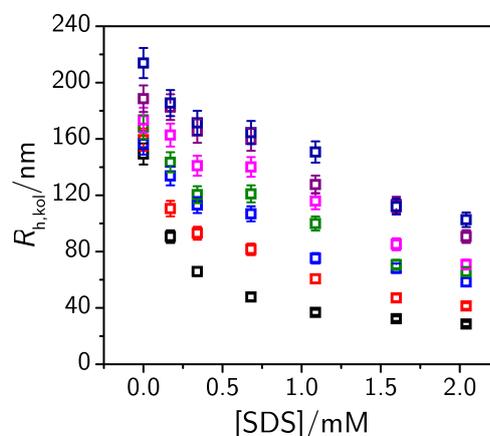


Abbildung 5.13.: Auftragung der hydrodynamischen Radien der kollabierten NNPAM-*co*-NIPMAM Mikrogele mit unterschiedlichen nominellen molaren Zusammensetzungen als Funktion der bei der Synthese eingesetzten SDS-Konzentration. Gezeigt sind die Partikel mit molaren Verhältnissen von NNPAM:NIPMAM von 100:0 (□), 80:20 (◻), 60:40 (◻), 50:50 (◻), 40:60 (◻), 20:80 (◻) und 0:100(◻).

Bei allen Copolymerpartikeln führt die Zugabe von Tensid zu einer Verringerung der Partikelgröße. Das bedeutet, dass die Stabilisierung der kolloidal instabilen Vorstufen-Partikel auch bei anderen Tensidkonzentrationen als 1.11 mM auftritt. Außerdem ist bei allen untersuchten Tensidkonzentrationen eine Korrelation zwischen der Partikelgröße und der nominellen Zusammensetzung erkennbar. Je höher der NNPAM Anteil ist, desto stärker ist die Verringerung der Partikelgröße ausgeprägt. Dies bestätigt demnach die bereits vorgestellten Ergebnisse, dass die unterschiedlich stark ausgeprägte Wechselwirkung zwischen Tensid und Polymer sowie die verschiedenen Polymerisationsgeschwindigkeiten der Monomere bei tensidgestützten Synthesen von Copolymermikrogelen relevant sind. Die Abhängigkeit der Partikelgröße von der nominellen Partikelzusammensetzung wird besonders aus der in Abbildung 5.14 gezeigten Auftragung deutlich, da hier die hydrodynamischen Radien nicht als Funktion der SDS-Konzentration, sondern als Funktion des nominellen NIPMAM Anteils aufgetragen wurden.

Grundsätzlich ist festzustellen, dass eine Erhöhung des NIPMAM Anteils eine Vergrößerung der Partikel bewirkt und dass die Partikelgrößen der Copolymer-systeme zwischen den von den Homopolymersystemen vorgegebenen Grenzen liegen. Weiterhin lässt sich ein linearer Zusammenhang zwischen Par-

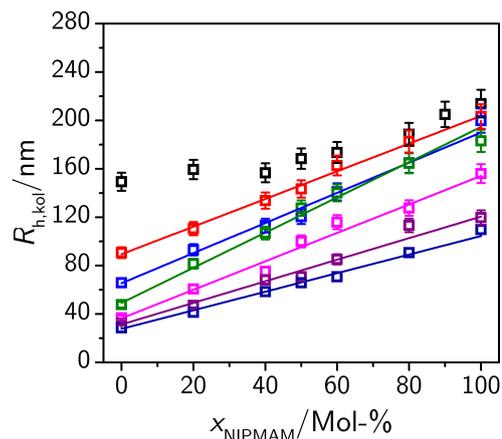


Abbildung 5.14.: Auftragung der hydrodynamischen Radien der kollabierten, mit unterschiedlichen SDS-Konzentrationen synthetisierten, NNPAM-*co*-NIPMAM Mikrogele als Funktion des nominellen NIPMAM Anteils. Die Tensidkonzentrationen betragen 0 mM (\square), 0.17 mM (\square), 0.35 mM (\square), 0.69 mM (\square), 1.11 mM (\square), 1.68 mM (\square) und 2.08 mM (\square).

tikelgröße und nomineller Zusammensetzung erkennen, sofern SDS eingesetzt wird. Das bedeutet, dass bei der Verwendung von Tensid eine präzise Kontrolle der Partikelgröße möglich ist. Die Steigungen und Achsenabschnitte der linearen Regressionen sind in Tabelle 5.1 aufgeführt.

Tabelle 5.1.: Auflistung der Steigung s und des Achsenabschnitts t der in Abbildung 5.14 gezeigten linearen Regressionen, die zur Beschreibung des Zusammenhangs zwischen Partikelgröße und Zusammensetzung von mit verschiedenen SDS-Konzentrationen synthetisierten Copolymermikrogelen verwendet wurden.

c_{SDS}/mM	$s/(\text{nm} \cdot \text{Mol-}\%^{-1})$	t/nm
0.17	89.4	1.14
0.35	65.4	1.25
0.69	49.1	1.46
1.11	36.4	1.18
1.68	31.3	0.89
2.08	27.7	0.77

Bisher wurde gezeigt, dass die Partikelgröße der Copolymermikrogele durch die Zugabe von Tensid gesteuert werden kann. Für eine simultane Kontrolle von VPTT und Partikelgröße muss jedoch gegeben sein, dass die VPTT der Copolymermikrogele nicht von dem in der Synthese eingesetzten Tensid beeinflusst wird. Zuvor wurde bereits gezeigt, dass die Zugabe von SDS

mit einer Konzentration von 1.11 mM auf die VPTT der Copolymerpartikel keinen Einfluss hat (siehe Abbildung 5.11). Mit Hilfe der mit weiteren Tensidkonzentrationen hergestellten NNPAM-*co*-NIPMAM Mikrogele wurde überprüft, ob dies auch für andere Tensidkonzentrationen gültig ist. Hierfür wurde die temperaturabhängige Lichtabschwächung der mit unterschiedlichen SDS-Konzentrationen hergestellten NNPAM-*co*-NIPMAM Partikel gemessen. Die hieraus ermittelten temperaturabhängigen Lichtabschwächungskoeffizienten sind in Abbildung 5.15 gezeigt.

Alle Proben weisen einen einzelnen Phasenübergang auf, der sich in einer Erhöhung der Lichtabschwächung äußert. Demnach wurden auch in Gegenwart von allen untersuchten Tensidkonzentrationen Copolymerpartikel und keine zwei Partikelspezies mit unterschiedlichen Phasenübergangstemperaturen erzeugt. Weiterhin bestätigen die Lichtabschwächungskoeffizienten die Ergebnisse der DLS-Messungen, die zeigen, dass der Einsatz von Tensid zu einer Verringerung der Partikelgröße führt. Dies ist an der abnehmenden Lichtabschwächung der mit höheren Tensidkonzentrationen hergestellten Partikel zu erkennen.

Für eine Bestimmung der VPTTs der Partikel wurde die erste numerische Ableitung der in Abbildung 5.15 gezeigten Auftragungen gebildet und die erhaltenen Kurven mit Hilfe einer asymmetrischen Lorentzfunktion angenähert. In Abbildung 5.16 sind die VPTTs der Partikel sowohl als Funktion des nominellen NIPMAM Anteils (**a**)), als auch der eingesetzten SDS-Konzentration (**b**)) dargestellt.

Beiden Graphen ist eindeutig zu entnehmen, dass die VPTT bei allen Copolymerssystemen linear von der nominellen Zusammensetzung abhängt. Demnach wird die Übergangstemperatur nicht von dem eingesetzten Tensid beeinflusst. Die Phasenübergänge aller Proben wurden auch mit Hilfe von Fluoreszenzspektroskopieexperimenten an mit Pyren versetzten Partikeln sowie mittels dynamischer Lichtstreuung analysiert. In Abbildung 5.18 sind exemplarisch die temperaturabhängigen Messergebnisse der NNPAM₅₀-*co*-NIPMAM₅₀ Mikrogele gezeigt.

Die Messungen bestätigen die Resultate der Lichtabschwächungsmessungen und zeigen, dass die VPTTs der Copolymerpartikel auch hinsichtlich der Veränderung des hydrodynamischen Radius sowie der Polarität unbeeinflusst von Tensid in der Reaktionslösung sind.

Neben der VPTT spielt allerdings auch das maximale Quellvermögen der Partikel eine große Rolle. Dieses wurde aus den hydrodynamischen Radien

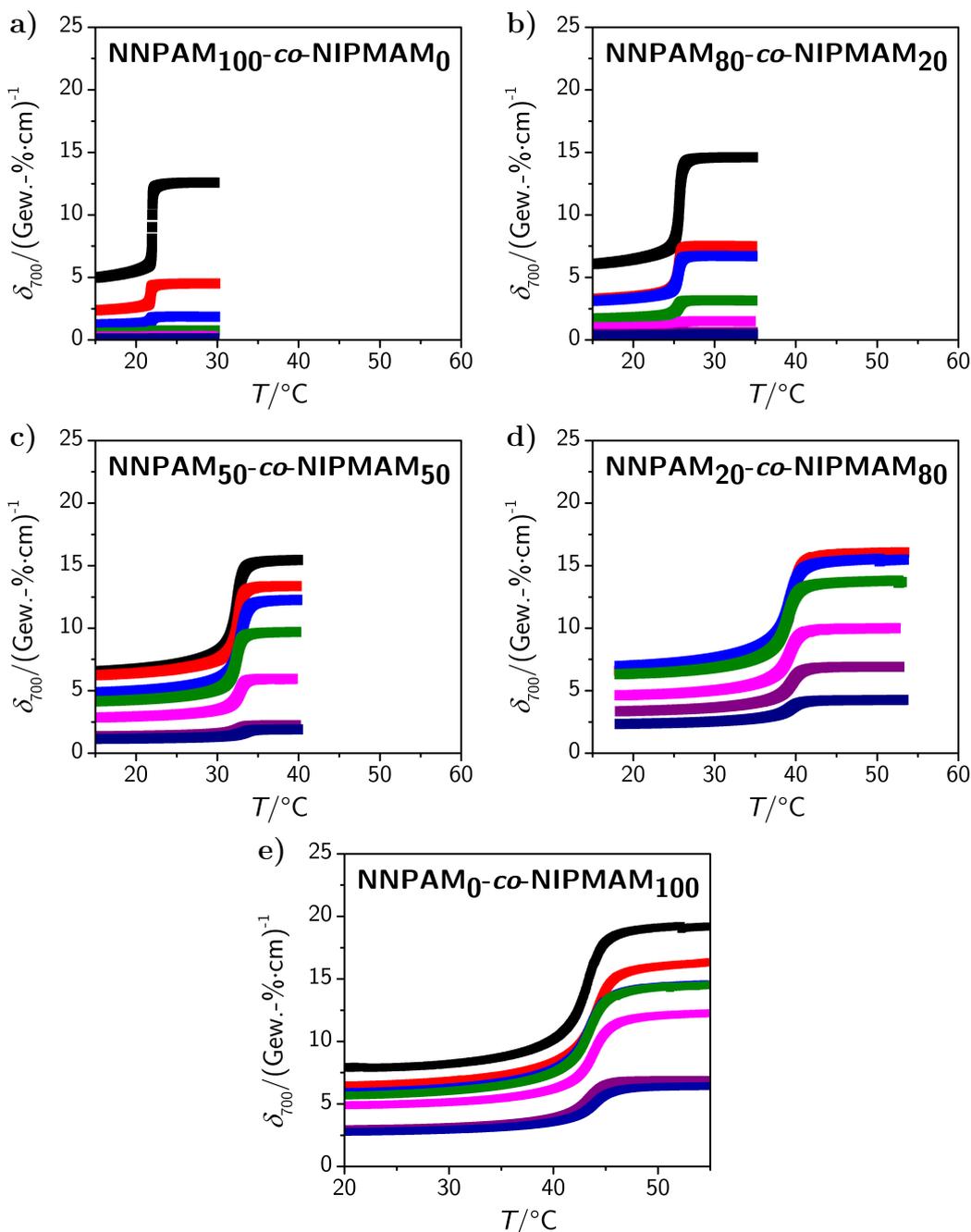


Abbildung 5.15.: Auftragung der temperaturabhängigen Lichtabschwächungskoeffizienten der mit unterschiedlichen SDS-Konzentrationen synthetisierten a) NNPAM₁₀₀-co-NIPMAM₀, b) NNPAM₈₀-co-NIPMAM₂₀, c) NNPAM₅₀-co-NIPMAM₅₀, d) NNPAM₂₀-co-NIPMAM₈₀ und e) NNPAM₀-co-NIPMAM₁₀₀ Mikrogele. Die untersuchten Partikel wurden mit SDS-Konzentrationen von 0 mM (■), 0.17 mM (■), 0.35 mM (■), 0.69 mM (■), 1.11 mM (■), 1.68 mM (■) und 2.08 mM (■) hergestellt.

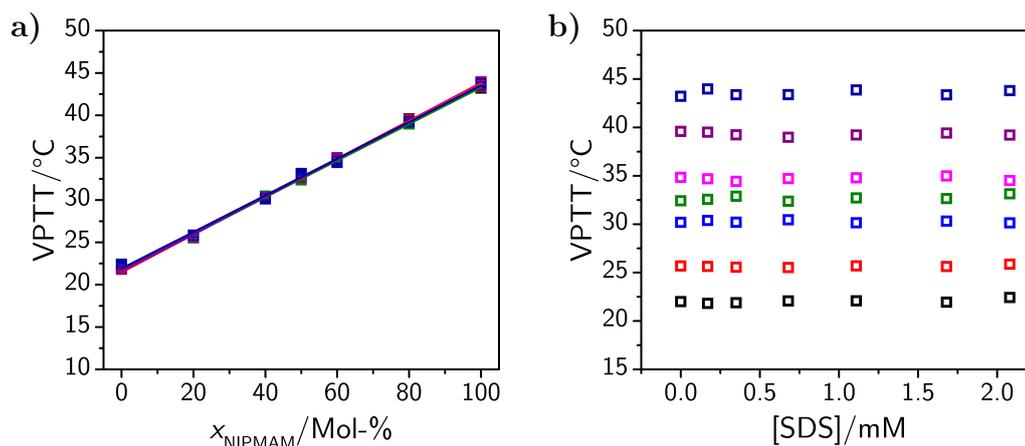


Abbildung 5.16.: a) Auftragung der VPTTs der mit unterschiedlichen Tensidkonzentrationen von 0 mM (\square), 0.17 mM (\square), 0.35 mM (\square), 0.69 mM (\square), 1.11 mM (\square), 1.68 mM (\square) und 2.08 mM (\square) hergestellten NNPAM-*co*-NIPMAM Mikrogele in Abhängigkeit des nominellen molaren NIPMAM Anteils. b) Auftragung der VPTTs der mit verschiedenen molaren Zusammensetzungen von 100:0 (\square), 80:20 (\square), 60:40 (\square), 50:50 (\square), 40:60 (\square), 20:80 (\square) und 0:100(\square) hergestellten NNPAM-*co*-NIPMAM Mikrogele als Funktion der bei der Synthese eingesetzten Tensidkonzentration.

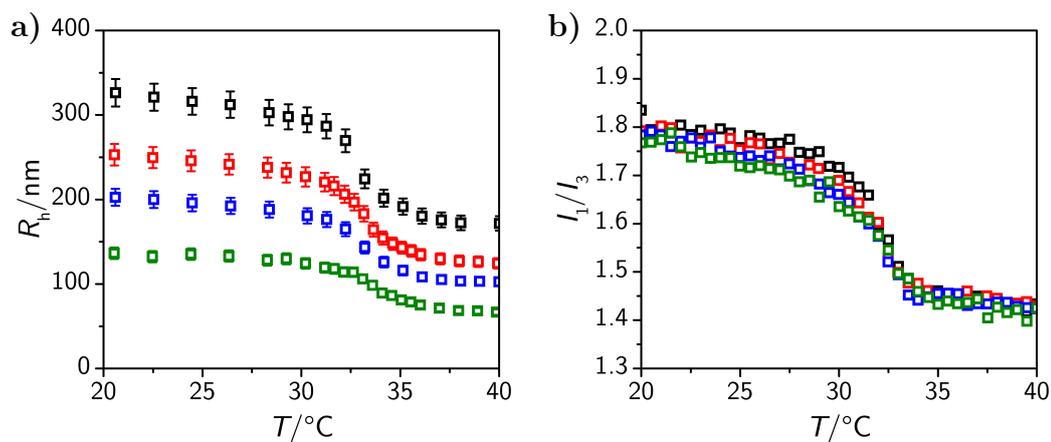


Abbildung 5.17.: a) Auftragung der hydrodynamischen Radien der mit unterschiedlichen SDS-Konzentrationen synthetisierten NNPAM₅₀-*co*-NIPMAM₅₀ Mikrogele als Funktion der Temperatur. b) Auftragung der Intensitätsverhältnisse I_1/I_3 von mit Pyren versetzten Mikrogellösungen der mit unterschiedlichen SDS-Konzentrationen synthetisierten NNPAM₅₀-*co*-NIPMAM₅₀ Partikel als Funktion der Temperatur. Die für die Synthese der dargestellten Partikel eingesetzte SDS-Konzentration betrug 0 mM (\square), 0.35 mM (\square), 1.11 mM (\square) und 2.08 mM (\square).

der Partikel im kollabierten und gequollenen Zustand berechnet. In Abbildung 5.18,a sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nur die maximalen Quellverhältnisse der ohne Tensid und der mit einer SDS-Konzentration von 2.08 mM hergestellten Mikrogele dargestellt. Außerdem sind in Abbildung 5.18,b gemittelte Werte der maximalen Quellverhältnisse der mit unterschiedlichen SDS-Konzentrationen synthetisierten Partikel gezeigt.

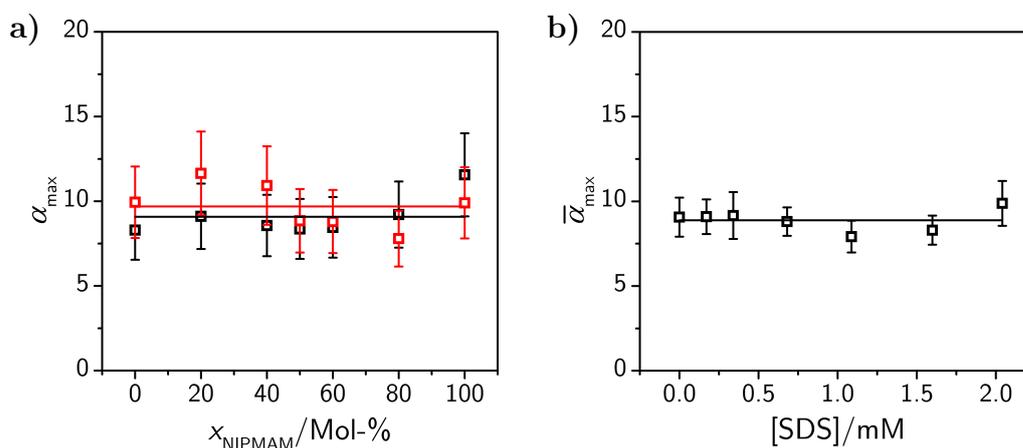


Abbildung 5.18.: a) Auftragung der maximalen Quellverhältnisse der ohne Tensid (\square) und mit einer SDS-Konzentration von 2.08 mM (\square) synthetisierten NNPAM-*co*-NIPMAM Mikrogele als Funktion des nominellen molaren NIPMAM Anteils. b) Auftragung des gemittelten maximalen Quellverhältnisses $\bar{\alpha}_{\max}$ der mit unterschiedlichen nominellen NIPMAM Anteilen synthetisierten NNPAM-*co*-NIPMAM Mikrogele als Funktion der bei der Synthese eingesetzten SDS-Konzentration. Die Linien stellen jeweils Mittelwerte dar.

Aus Abbildung 5.18,a wird deutlich, dass das Quellvermögen der Mikrogelepartikel nicht von der nominellen Zusammensetzung abhängt. Im vorherigen Kapitel wurde gezeigt, dass die maximalen Quellfähigkeiten der Homopolymerpartikel ebenfalls identisch sind. Demnach hat die Bildung von Copolymerpartikeln keinen nennenswerten Einfluss auf das Quellvermögen der Mikrogele. Außerdem ist zu erkennen, dass das Quellvermögen auch bei dem Einsatz von Tensid in der Reaktionslösung unbeeinflusst ist. Dies ist aus Abbildung 5.18,b ersichtlich. Hier wurden die maximalen Quellverhältnisse der Copolymermikrogele mit unterschiedlichen Zusammensetzungen gemittelt und als Funktion der SDS-Konzentration aufgetragen. Im Rahmen der Messgenauigkeit sind die Werte identisch.

Da der Einsatz von Tensid keine Veränderung der VPTT der Copolymermikrogele bewirkt und gleichzeitig das Quellvermögen der Partikel konstant ist,

besteht die Möglichkeit, die Partikelgröße der Copolymermikrogele durch die Zugabe von Tensid zu steuern und simultan die VPTT der Partikel durch die Zusammensetzung der Systeme zu kontrollieren. Demnach ist eine Kombination beider Herangehensweisen eine geeignete Methode, um die Eigenschaften der Mikrogele für Anwendungen optimal einstellen zu können. Hierfür kann letztendlich der in Abbildung 5.19 gezeigte Graph herangezogen werden. Hier ist die Partikelgröße als Funktion der SDS-Konzentration und der nominellen Copolymerzusammensetzung dargestellt. Da eine lineare Korrelation zwischen

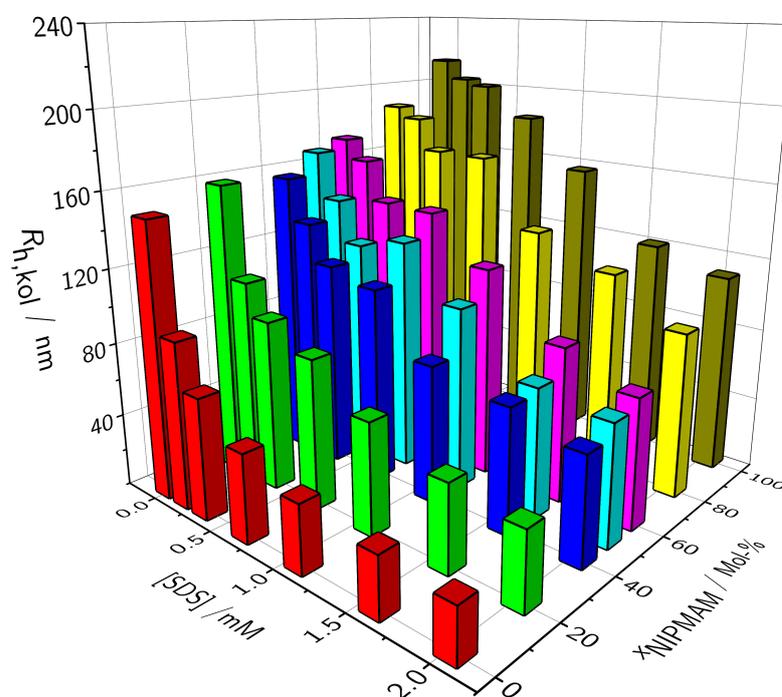


Abbildung 5.19.: Auftragung der hydrodynamischen Radien der kollabierten NNPM-*co*-NIPMAM Mikrogele als Funktion der bei der Synthese eingesetzten SDS-Konzentration und der nominellen Copolymerzusammensetzung.

der nominellen Zusammensetzung der Partikel und der VPTT der Systeme vorliegt, kann aus dem Graph abgelesen werden, welche SDS-Konzentration und Copolymerzusammensetzung gewählt werden muss, um Partikel mit einer definierten Größe und VPTT zu generieren. Unseres Wissens nach wurde bisher eine solche umfassende Studie noch nicht präsentiert.

Abschnittszusammenfassung

Die in diesem Abschnitt präsentierten Ergebnisse konnten zeigen, dass der Einsatz von zwei Acrylamiden mit unterschiedlichen VPTTs bei der Synthese zu der Bildung von Copolymermikrogelen und nicht zu der Entstehung von zwei Partikelsorten mit unterschiedlichen VPTTs führt. Der Nachweis hierfür ist durch temperaturabhängige Lichtabschwächungsmessungen sehr einfach möglich.

Außerdem wurde festgestellt, dass die unterschiedlichen Polymerisationsgeschwindigkeiten der Monomere einen Einfluss auf die Partikelgrößen von Copolymerensystemen haben können. Hierfür muss allerdings der Anteil des langsamer reagierenden Monomers einen Grenzwert überschreiten. Sobald Tensid bei der Synthese eingesetzt wird, spielt zusätzlich zu der Polymerisationsgeschwindigkeit auch die Wechselwirkung zwischen den Monomeren und den Tensidmolekülen eine große Rolle. Das bedeutet, dass die Auswirkung von Tensid in der Reaktionslösung auf die erhaltenen Partikelgrößen zum einen davon abhängt, welche Monomere polymerisiert werden. Zum anderen hat auch die Zusammensetzung der Partikel einen Einfluss. Interessanterweise lassen sich alle Partikelgrößen aus den Homopolymersystemen vorhersagen.

Neben der Partikelgröße wird auch die VPTT der Copolymerensysteme von der Zusammensetzung beeinflusst. Hierbei konnte eine lineare Korrelation zwischen VPTT und Zusammensetzung beobachtet werden. Gleichzeitig wurde festgestellt, dass der Einsatz von Tensid zu keiner Veränderung der VPTT führt. Demnach wird die Zusammensetzung der Partikel nicht durch das Tensid verändert.

Mit Hilfe dieser Studie konnte eindeutig gezeigt werden, dass die Partikelgröße und die VPTT von Copolymermikrogelen simultan einstellbar sind, wenn in der Synthese unterschiedliche Tensidkonzentrationen eingesetzt werden und zusätzlich eine Variation des Verhältnisses der copolymerisierten Monomere erfolgt. Außerdem lassen sich alle Partikeleigenschaften aus den Ergebnissen der Homopolymersysteme vorhersagen. Das bedeutet, dass bereits mit wenigen Vorexperimenten die relevanten Daten für eine solche simultane Kontrolle ermittelt werden können.

5.2. Kern-Schale Mikrogele

Aus den in Abschnitt 5.1 dargestellten Ergebnissen wird deutlich, dass die Copolymerisation von zwei Acrylamiden mit unterschiedlichen VPTTs eine Kontrolle der VPTT von Mikrogelen ermöglicht. In der Literatur wurde gezeigt, dass der Einsatz von Acrylamiden mit unterschiedlichen VPTTs als Kern- und Schalenmaterial bei Kern-Schale Mikrogelen zu einem Quellverhalten führt, das signifikant von Homopolymer- oder auch Copolymersystemen abweicht.[14, 24] Hierbei spielt die Anordnung der Monomere, also welches den Kern und welches die Schale darstellt, sowie die Schalendicke und der Vernetzungsgrad von Schale und Kern eine große Rolle. Grundsätzlich können zwei Systeme unterschieden werden.

In dem ersten System ist die VPTT des Kerns geringer als die der Schale.[14] Für eine solche Anordnung der Monomere wurde gezeigt, dass bei geringen Schalendicken und -vernetzungen zwei Phasenübergänge auftreten, die aufgrund der zugehörigen VPTTs den beiden im Mikrogel eingebauten Monomeren zugeordnet werden können. Wird die Schalendicke erhöht, ist ab einem Grenzwert nur noch ein Übergang beobachtbar, der von dem Schalenmaterial stammt. Durch eine Erhöhung der Vernetzungsdichte der Schale wird ein sehr breiter Übergang erzeugt, was eine Folge der geringeren Flexibilität und damit des reduzierten Quellvermögens der Schale ist.

Bei der zweiten Anordnungsmöglichkeit besteht der Kern aus einem Material, dessen VPTT höher als die des Schalenmaterials ist.[14, 24] Solche Systeme zeigen bei Überschreitung der VPTT der Schale zunächst einen deutlichen Phasenübergang in Form einer Größenverringerng, der mit dem Kollaps der Schale erklärt werden kann. Als Folge einer weiteren Temperaturerhöhung tritt eine kontinuierliche Abnahme der Partikelgröße auf, deren Ende letztendlich durch ein vollständig kollabiertes System gekennzeichnet ist. Zeiser *et al.*[24] konnten zeigen, dass der hydrodynamische Radius von Partikeln mit einem NIPMAM Kern und einer NNPAM Schale nach dem Phasenübergang der Schale linear von der Temperatur abhängt. Dieser lineare Zusammenhang ist bis zum Erreichen des vollständig kollabierten Zustands nahe der VPTT des Kerns beobachtbar. Zur Erklärung dieser linearen Korrelation müssen die Quellzustände von Kern und Schale bei unterschiedlichen Temperaturen betrachtet werden. Die Polymerketten des Kerns sind bei Temperaturen unterhalb der zugehörigen VPTT noch gut löslich, weshalb der Kern gequollen ist. Gleichzeitig drückt die Schale, die aufgrund der Temperaturzunahme weiter

kollabiert, auf den Kern. Dieser Kollaps wird durch den Kern verhindert. Der bei jeder Temperatur vorliegende Quellungszustand kann mit dem Auftreten von zwei unterschiedlichen Kräften beschrieben werden: eine in Richtung des Partikelzentrums wirkende Kraft (ausgelöst durch die kollabierende Schale) und eine nach außen wirkende Kraft (ausgelöst durch den dem Kollaps entgegenwirkenden Kern). Die bei der jeweiligen Temperatur vorliegende Größe des Systems hängt letztendlich von dem Gleichgewicht dieser beiden Kräfte ab. Bei dem von Zeiser *et al.* beschriebenen System mit dem linearen Bereich spielt die große Differenz der VPTTs der beiden verwendeten Monomere von ungefähr 21 °C eine entscheidende Rolle, da aufgrund dieser Differenz eine Temperaturänderung lediglich zu einer geringen Veränderung des Kräftegleichgewichts führt.

Bisher wurden bei den in der Literatur beschriebenen Kern-Schale Mikrogele nur Kerne und Schalen, die jeweils aus einem Acrylamid bestanden, untersucht. Hierdurch waren die zugänglichen VPTTs stark limitiert. Durch den Einsatz von Copolymersystemen im Kern und auch in der Schale wird die Anzahl an Systemen mit voneinander abweichenden Eigenschaften (insbesondere der VPTT) deutlich erhöht, wodurch die Eigenschaften der Kern-Schale Systeme weiter modifiziert und somit für potentielle Anwendungen optimiert werden können.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde untersucht, wie der Phasenübergang der Kern-Schale Partikel von der Differenz der VPTTs in Kern und Schale abhängt und ob auch bei geringeren Differenzen als 21 °C ein linearer Bereich beobachtbar ist. Hierfür wurde ausgenutzt, dass die VPTT von Mikrogele durch die Copolymerisation von Acrylamiden mit unterschiedlichen VPTTs einstellbar ist. Außerdem wurde das Quellverhalten von Kern-Schale Partikeln in Gegenwart von unterschiedlichen SDS-Konzentrationen untersucht, um zu überprüfen, ob die für Homo- und Copolymersysteme festgestellten Zusammenhänge auch auf Kern-Schale Systeme übertragen werden können. Die erhaltenen Forschungsergebnisse sind Bestandteil des folgenden Abschnitts.

Einfluss der VPTTs der in Kern-Schale Mikrogele verwendeten Monomere auf das Quellverhalten der Partikel

Für diese Untersuchungen wurden Kern-Schale Mikrogele mit NNPAM als Schalenmaterial hergestellt. Hierdurch lag die VPTT der Schale immer bei ca. 21 °C. Die VPTT der Kerne wurde hingegen variiert. Die Synthese der Partikel erfolgte mit Hilfe eines Zwei-Stufenprozesses, wobei im ersten Schritt die Kerne hergestellt wurden. Diese wurden im zweiten Schritt als Saatpartikel vorgelegt

und mit der Schale versehen. Als Kerne kamen sowohl Homopolymer-, als auch Copolymermikrogele zum Einsatz. Sie bestanden aus NNPAM, NIPAM und NIPMAM sowie NNPAM_{50-co}-NIPAM₅₀, NNPAM_{50-co}-NIPMAM₅₀ und NIPAM_{50-co}-NIPMAM₅₀.

Bei den Synthesen der Kerne wurde wie bei den zuvor vorgestellten Homopolymer- und Copolymerpartikeln vorgegangen. Die Reaktionsbedingungen und die Stoffmengen sowie die Vernetzergehalte waren identisch. Allerdings wurden bei den Synthesen unterschiedliche Tensidkonzentrationen eingesetzt, da Partikel hergestellt werden sollten, deren hydrodynamischer Radius im kollabierten Zustand identisch ist. Hierbei war die Größe der kollabierten Partikel entscheidend, da die Reaktionstemperatur bei der Schalensynthese stets 70 °C betrug und die Saatpartikel damit im kollabierten Zustand vorlagen. Mit identischen Partikelgrößen sollte sichergestellt werden, dass das Ergebnis der Studie nicht durch die Größe der Saatpartikel beeinflusst bzw. verfälscht wird. Die verwendeten Tensidkonzentrationen bei den Kernsynthesen können dem experimentellen Teil entnommen werden und wurden aus den in den vorherigen Abschnitten präsentierten Ergebnissen der mit unterschiedlichen SDS-Konzentrationen hergestellten Partikel ermittelt.

Nachdem die Synthese des jeweiligen Kernpartikels beendet war, wurden diese Partikel aufgereingt und anschließend bei der Schalensynthese als Saatpartikel vorgelegt. Während bei den zuvor beschriebenen Synthesen nur der Vernetzer und das jeweilige Monomer (bzw. die beiden Monomere) in der Reaktionslösung vorlagen, befanden sich bei der Schalensynthese demnach zusätzlich die Saatpartikel in der Lösung. Bei dieser Syntheseroute wird der Schritt der Bildung von kolloidal stabilen Primärpartikeln nach der Initiierung der Reaktion übersprungen, da die kolloidal stabilen Primärpartikel bereits in Form der Saatpartikel vorliegen. Deshalb kann es direkt ab Reaktionsbeginn zu Adsorptionsvorgängen von gebildeten Oligomeren kommen. Durch die Adsorption der Oligomere liegen Radikale an den Partikeloberflächen vor, wodurch die Partikel zu den Polymerisationszentren werden. Durch Übertragungsreaktionen zwischen den Ketten der Schale und den an der Kernoberfläche vorliegenden Polymerketten des Kernmaterials wird die Schale kovalent mit den Saatpartikeln verknüpft. Zusätzlich kommt es durch die Verschlaufung der Ketten und Van-der-Waals Kräfte zu einer Verknüpfung zwischen Kern und Schale.

Die Konzentration der Saatpartikel betrug bei allen Synthesen 0.15 Gew.-%. Die Stoffmenge des Schalenmonomers NNPAM betrug immer 6.19 mmol. Die Schalensynthese wurde, genau wie die Synthese der Kerne, für 4 h bei einer Re-

aktionstemperatur von 70 °C und mit einer Rührgeschwindigkeit von 400 rpm durchgeführt. Auch der verwendete Initiator und dessen Konzentration waren identisch. Bei allen Schalensynthesen wurden außerdem äquivalente Mengen des Tensids SDS (0.17 mmol) sowie des Vernetzers BIS (0.11 mmol, entspricht 1.8 Mol-%) eingesetzt.

Sowohl von den Kernen, als auch von den Kern-Schale Partikeln wurden die hydrodynamischen Radien mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung bestimmt. Hierfür wurden temperaturabhängige Messungen bei einem konstanten Streuwinkel von 60° durchgeführt. Da die Kern Partikel bei der Schalensynthese im kollabierten Zustand vorlagen, sind zunächst die Partikelgrößen der kollabierten Systeme von Interesse. In Tabelle 5.2 sind die Radien der kollabierten Kerne $R_{h,kol}^K$ und der Kern-Schale Partikel $R_{h,kol}^{KS}$ aufgeführt.

Tabelle 5.2.: Auflistung der hydrodynamischen Radien der kollabierten Kern-Schale Systeme $R_{h,kol}^{KS}$ und der zugehörigen Kern Partikel $R_{h,kol}^K$. Außerdem sind die daraus berechneten Schalendicken $d_{h,kol}^S$ angegeben.

Kernmaterial	$R_{h,kol}^K$ /nm	$R_{h,kol}^{KS}$ /nm	$d_{h,kol}^S$ /nm
NNPAM	160 ± 8	186 ± 9	26
NNPAM ₅₀ -co-NIPAM ₅₀	131 ± 7	167 ± 9	36
NIPAM	136 ± 7	178 ± 9	42
NNPAM ₅₀ -co-NIPMAM ₅₀	124 ± 6	165 ± 8	41
NIPAM ₅₀ -co-NIPMAM ₅₀	142 ± 7	185 ± 9	43
NIPMAM	136 ± 7	163 ± 8	27

Als erstes sollen die Kern Partikel betrachtet werden. Hier ist zu erkennen, dass alle Systeme Radien zwischen 130 und 140 nm aufweisen. Nur die reinen NNPAM Partikel weichen mit einem Radius von 160 nm hiervon geringfügig ab. Für die Einstellung der Partikelgrößen wurden die in den vorherigen Abschnitten diskutierten Ergebnisse der mit unterschiedlichen SDS-Konzentrationen hergestellten Partikel herangezogen. Dies zeigt, dass tatsächlich eine präzise Kontrolle der Partikelgrößen über die Zugabe von unterschiedlichen Tensidkonzentrationen möglich ist. Hierbei muss herausgestellt werden, dass keine experimentellen Daten für die einzusetzenden Tensidkonzentrationen für die Copolymersysteme NNPAM₅₀-co-NIPAM₅₀ und NIPAM₅₀-co-NIPMAM₅₀ zur Verfügung standen, weshalb die benötigten Tensidkonzentrationen aus den Homopolymersystemen abgeleitet wurden. Hierfür wurde angenommen, dass ein linearer Zusammenhang zwischen Partikelgröße und Zusammensetzung bei einer bestimmten Tensidkonzentration existiert. Diese Annahme wurde getrof-

fen, da bei dem aus NNPAM und NIPMAM bestehenden System eine solche Korrelation festgestellt werden konnte. Das bedeutet, dass eine solche lineare Korrelation bei allen untersuchten Monomerkombinationen auftritt.

Neben der Partikelgröße ist auch die VPTT der Kerne wichtig. Diese betragen 22 °C (NNPAM), 29 °C (NNPAM_{50-co}-NIPMAM₅₀), 34 °C (NIPAM), 34 °C (NNPAM_{50-co}-NIPAM₅₀), 39 °C (NIPAM_{50-co}-NIPMAM₅₀) und 43 °C (NIPMAM). Ein Vergleich dieser Werte mit den Resultaten des vorherigen Abschnitts zeigt erneut, dass die VPTTs über die Zusammensetzung von Copolymersystemen eingestellt werden kann, da die VPTT linear von der Zusammensetzung der Partikel abhängt. Außerdem wird erneut deutlich, dass der Einsatz von unterschiedlichen Tensidkonzentrationen während der Synthese keinen Einfluss auf die Übergangstemperatur besitzt.

Anhand der hier gezeigten erfolgreichen Synthese von Partikeln mit definierten VPTTs und Partikelgrößen wird die Anwendbarkeit und der Nutzen der für diese Arbeit durchgeführten Studien hinsichtlich einer simultanen Kontrolle von Partikelgrößen- und VPTT deutlich.

Aus Tabelle 5.2 geht hervor, dass es bei allen Partikeln während der Schalensynthese zu einer Erhöhung der Partikelgröße gekommen ist. Demnach war die Bildung einer Schale bei allen Kernen erfolgreich. Da die Partikel während der Synthese der Schale im kollabierten Zustand vorlagen, kann die Dicke der Schale $d_{h,kol}^S$ aus der Differenz des hydrodynamischen Radius der kollabierten Kern-Schale Partikel und der Kern Partikel berechnet werden. Der zugehörige Wert ist ebenfalls in Tabelle 5.2 angegeben. Alle Schalen weisen eine hydrodynamische Dicke zwischen 25 und 43 nm auf. Hierbei sind also keinen signifikanten Abweichungen feststellbar und es wird deutlich, dass trotz unterschiedlicher Kernmaterialien vergleichbare Schalen erzeugt werden können.

Nachdem anhand der Partikelgrößen gezeigt wurde, dass es bei allen Kernen zu der Bildung einer Schale gekommen ist, steht die Frage im Raum, wie sich die Quelleigenschaften der Partikel voneinander unterscheiden. Hierfür müssen die Quellkurven betrachtet werden, die in Abbildung 5.20 dargestellt sind. In den Graphen sind jeweils die Quellkurven der Kern-Schale Partikel und der zugehörigen Kerne gezeigt.

Es ist deutlich zu erkennen, dass der Phasenübergang der Partikel durch das Aufbringen einer Schale verändert wurde, sofern eine Differenz zwischen der VPTT des Kerns und der Schale vorlag. Bei dem nur aus NNPAM bestehenden System ist durch die Schale eine Vergrößerung des Partikeldurchmessers zu erkennen, aber das Quellverhalten wurde dadurch nicht signifikant beeinflusst.

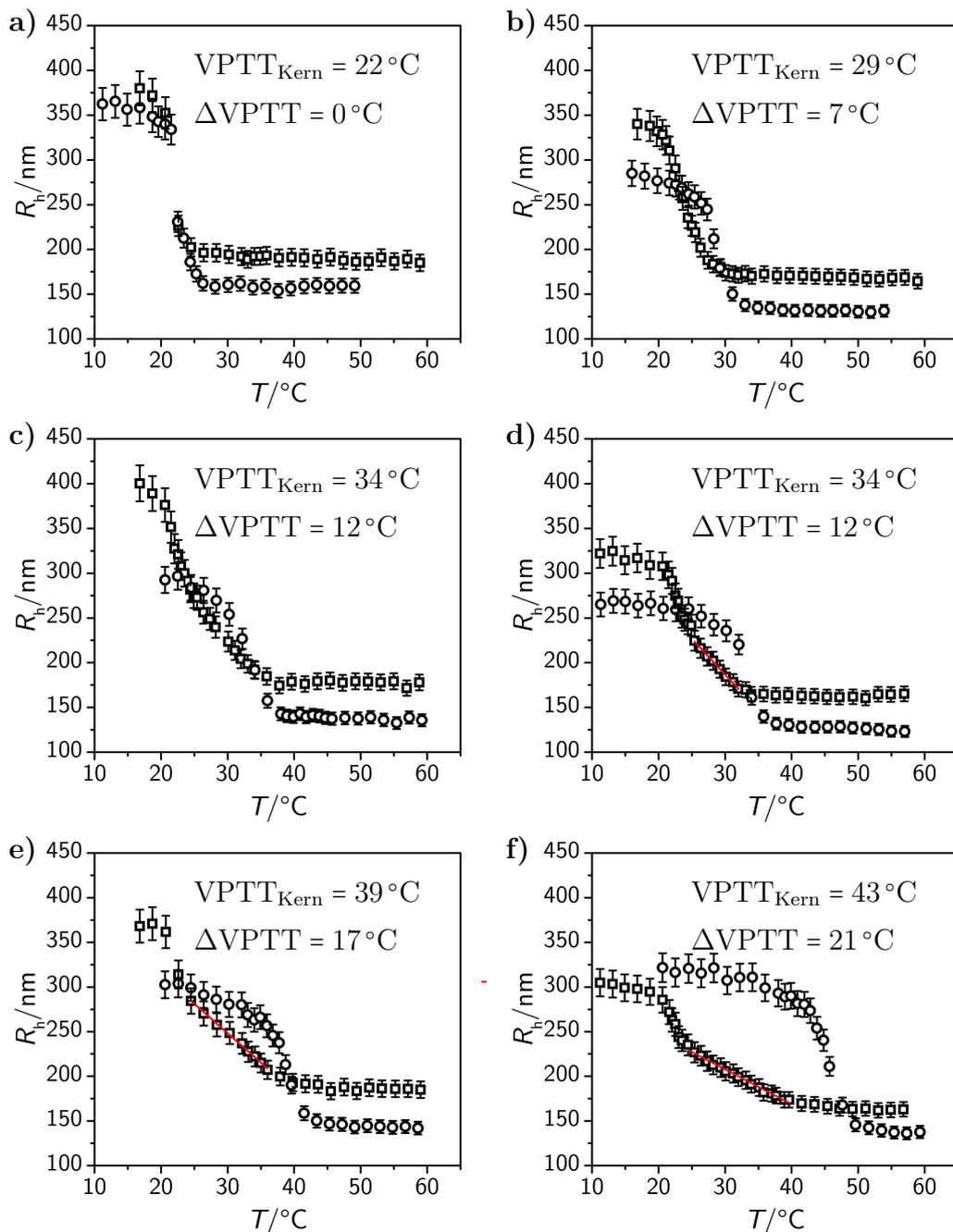


Abbildung 5.20.: Auftragung der hydrodynamischen Radien der Kern-Schale Partikel mit einer NNPAM Schale und unterschiedlichen Kernen als Funktion der Temperatur. Als Kerne wurden **a)** NNPAM, **b)** NNPAM_{50-co}-NIPAM₅₀, **c)** NIPAM, **d)** NNPAM_{50-co}-NIPMAM₅₀, **e)** NIPAM_{50-co}-NIPMAM₅₀ und **f)** NIPMAM Mikrogele eingesetzt. Zusätzlich zu den Quellkurven der Kern-Schale Partikel (\square) sind die Quellkurven der Kerne (\circ) dargestellt. Lineare Bereiche sind durch rote Linien gekennzeichnet. In den Graphen sind die VPTTs der Kerne sowie die Differenz der VPTTs von Kern und Schale aufgeführt.

Dies liegt an der identischen VPTT von Kern und Schale. Grundsätzlich gilt, dass eine größere Differenz der VPTTs zwischen Kern- und Schalenmaterial zu einer Vergrößerung des Temperaturbereichs führt, in dem der Phasenübergang abläuft. So ist der größte Temperaturbereich bei dem System beobachtbar, dessen Kern aus NIPAM und dessen Schale aus NNPAM besteht.

Diese Konstellation entspricht dem von Zeiser *et al.* veröffentlichten System und zeigt, wie auch in der Literatur dargestellt, einen Temperaturbereich, in dem der hydrodynamische Radius linear von der Temperatur abhängt. Der Bereich reicht von 25 °C bis 41 °C. Dies entspricht einer Differenz von 16 °C. Ausgehend hiervon wurden die anderen Kern-Schale Systeme ebenfalls auf das Auftreten eines solchen linearen Bereichs hin untersucht. Bei den Partikeln, deren Synthese mit den Copolymerpartikeln NIPAM₅₀-*co*-NIPAM₅₀ und NNPAM₅₀-*co*-NIPAM₅₀ als Kerne durchgeführt wurden, ist ebenfalls ein linearer Bereich beobachtbar. Die anderen drei Kern-Schale Partikel weisen keinen solchen Bereich auf. Bei Betrachtung der Unterschiede der VPTTs von Kern und Schale wird hierbei deutlich, dass nur dann eine lineare Korrelation auftritt, wenn die Differenz der VPTTs mindestens 10 °C beträgt (siehe Abbildung 5.21). Außerdem ist zu erkennen, dass der von dem linearen Bereich abgedeckte Temperaturbereich ΔT_{linear} umso größer ausfällt, je höher die Differenz der VPTTs der Materialien ist.

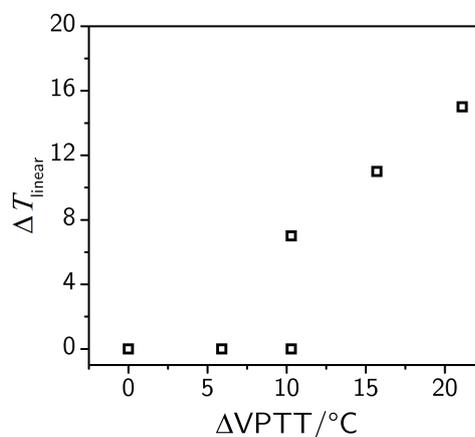


Abbildung 5.21.: Auftragung des von dem linearen Bereich abgedeckten Temperaturbereichs ΔT_{linear} als Funktion der Differenz der VPTTs von Kern- und Schalenmaterial.

Allerdings scheint die Differenz der VPTTs nicht das einzige Kriterium darzustellen, denn auch bei dem System mit einem NIPAM Kern und einer NNPAM Schale liegen die VPTTs mehr als 10 °C auseinander und es ist kein linea-

rer Bereich erkennbar. Wieso tritt hier also im Vergleich zu dem System mit einem $\text{NNPAM}_{50}\text{-}co\text{-NIPMAM}_{50}$ Kern kein linearer Bereich auf? Eine mögliche Erklärung könnte durch die unterschiedlichen Phasenübergangsverläufe der Kern Partikel gegeben sein (siehe Abbildung 5.22).

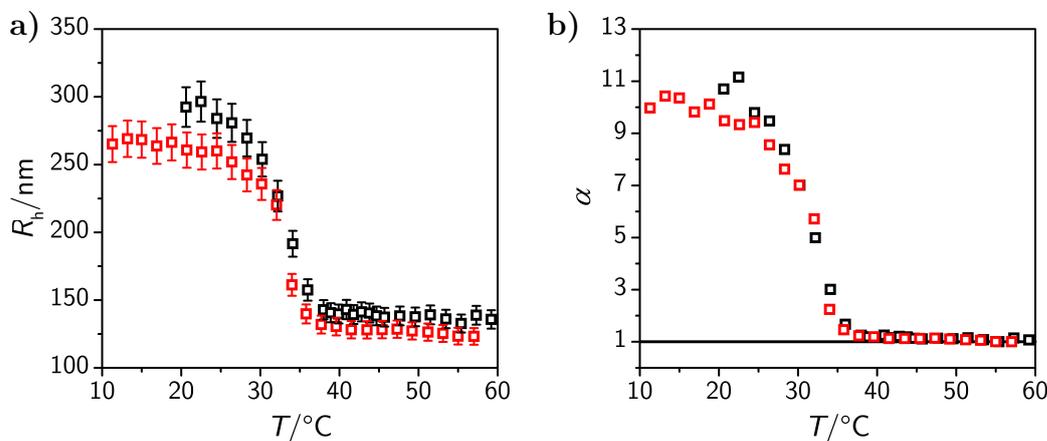


Abbildung 5.22.: a) Auftragung der hydrodynamischen Radien der als Kerne eingesetzten NIPAM (\square) und $\text{NNPAM}_{50}\text{-}co\text{-NIPMAM}_{50}$ (\square) Mikrogele als Funktion der Temperatur. b) Auftragung der temperaturabhängigen Quellverhältnisse der in Graph a) dargestellten Kurven. Die durchgezogene Linie entspricht einem Quellverhältnis von eins und steht damit für den vollständig kollabierten Zustand.

Der Kollaps beider Systeme tritt im gleichen Temperaturbereich auf. Allerdings ist der Phasenübergang des $\text{NNPAM}_{50}\text{-}co\text{-NIPMAM}_{50}$ Systems deutlich schärfer, was damit erklärt werden kann, dass in dem Kern das Monomere NNPAM copolymerisiert wurde. Dieses Monomere besitzt eine n -Propylseitenkette, die aufgrund ihrer höheren Flexibilität gegenüber einer Isopropylgruppe bei Überschreitung der VPTT zu einem schärferen Phasenübergang führt. Aufgrund dieses schärferen Übergangs ist das zwischen Schale und Kern auftretende Kräftegleichgewicht verändert, wodurch letztendlich ein linearer Übergangsbereich entsteht. Allerdings ist aus den gezeigten Resultaten eine statistisch signifikante Aussage nicht möglich, da momentan die Anzahl an hergestellten Partikeln mit einem solchen Phasenverhalten zu gering ist. Für eine Verifizierung dieser Annahme müssten weitere Systeme hergestellt und analysiert werden.

Grundsätzlich besteht auch die Möglichkeit, dass es bei den Schalensynthesen zu unterschiedlichen Vernetzungsdichten in der Schale gekommen ist, obwohl bei allen Synthesen identische Konzentrationen eingesetzt wurden. Da bisher der Einfluss der Vernetzungsdichte der Schale auf das Quellverhalten

von Kern-Schale Partikeln nur für das aus NIPAM Kern und NIPMAM Schale bestehende System untersucht wurde (siehe Veröffentlichung von Berndt *et al.*[14]), wurden für diese Arbeit Systeme mit unterschiedlichen Vernetzungsanteilen in der NNPAM Schale synthetisiert, wobei als Kern immer NIPMAM eingesetzt wurde. Bei den Synthesen wurden alle reaktionsrelevanten Parameter im Vergleich zu den bereits präsentierten Partikeln konstant gehalten und nur der Anteil des Vernetzers wurde variiert. Die eingesetzten Vernetzerkonzentrationen betragen 1.8 Mol-%, 5 Mol-% und 9 Mol-%. Die Quellkurven der erhaltenen Partikel und auch die temperaturabhängigen Quellverhältnisse sind in Abbildung 5.23 gezeigt.

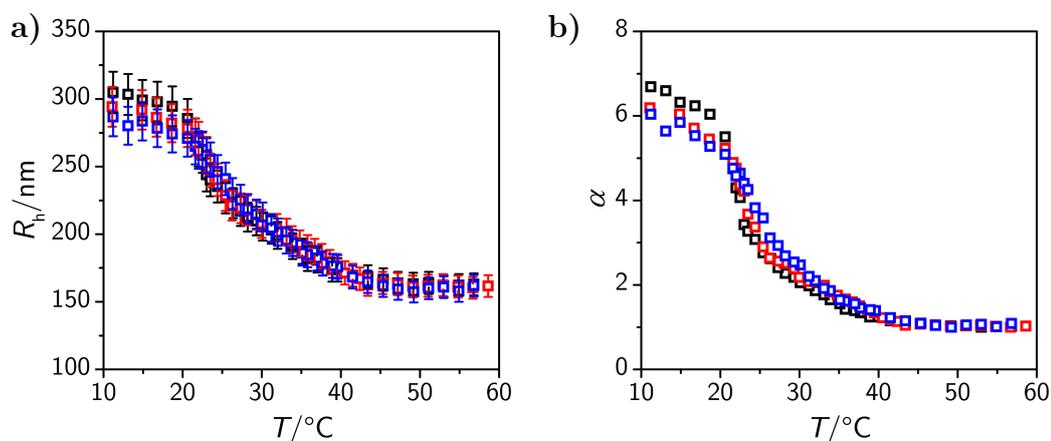


Abbildung 5.23.: a) Auftragung der hydrodynamischen Radien der Kern-Schale Partikel mit NIPMAM Kernen und unterschiedlich stark vernetzten NNPAM Schalen als Funktion der Temperatur. b) Auftragung der temperaturabhängigen Quellverhältnisse der in Graph a) gezeigten Kurven. Die nominellen Vernetzerkonzentrationen der Schale betragen 1.8 Mol-% (\square), 5 Mol-% (\square) und 9 Mol-% (\square).

In den Auftragungen der hydrodynamischen Radien als Funktion der Temperatur bei unterschiedlichen nominellen Quervernetzeranteilen ist kein signifikanter Unterschied feststellbar. Im vollständig kollabierten Zustand weisen die drei Partikelsorten eine Größe zwischen 159 nm und 163 nm auf. Demnach wird die Dicke der Schale durch den Quervernetzeranteil in dem untersuchten Wertebereich nicht beeinflusst. Bei den temperaturabhängigen Quellverhältnissen ist zwischen der mit 1.8 Mol-% und der mit 5 Mol-% BIS vernetzten Schale ebenfalls kein signifikanter Unterschied zu beobachten. Demnach wird die Flexibilität der Schale selbst bei einer fast um den Faktor drei erhöhten Vernetzungsdichte nicht soweit eingeschränkt, dass dies eine entscheidende Auswirkung auf das Quellverhalten der Kern-Schale Partikel hat. Auch hier

kann ein linearer Bereich beobachtet werden, der sich nicht von dem geringer vernetzten System unterscheidet. Im Gegensatz hierzu führt die Erhöhung der Vernetzerkonzentration auf 9 Mol-% zu einem veränderten Quellverhalten. Hier kann kein linearer Bereich mehr beobachtet werden. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass die Schale sehr unflexibel ist und dadurch der von der Schale auf den Kern ausgeübte Druck geringer ausfällt. Aufgrund dieser Ergebnisse kann davon ausgegangen werden, dass der fehlende lineare Bereich bei dem System mit einem NIPAM Kern und einer NNPAM Schale nicht durch eine andere Vernetzung der Schale erklärt werden kann, da es unwahrscheinlich ist, dass die Vernetzungen der unter identischen Synthesebedingungen durchgeführten Schalensynthesen so stark voneinander abweichen, dass ein Effekt in den Quellkurven sichtbar wird.

Die hier vorgestellten Resultate verdeutlichen, dass aus unterschiedlichen Acrylamiden bestehende Mikrogele als Kerne eingesetzt werden können, um die Quelleigenschaften von Kern-Schale Systemen zu kontrollieren. Insbesondere die VPTTs der Materialien von Kern und Schale und die damit einhergehende Differenz der VPTTs stellen hierbei einen sehr wichtigen Parameter dar. Weiterhin wird deutlich, dass die Vernetzungsdichte der Schale erst bei nominellen Vernetzerkonzentrationen von mehr als 5 Mol-% signifikante Einflüsse auf das Quellverhalten besitzt.

Einfluss von Tensid auf das Quellverhalten von Kern-Schale Mikrogele

In der bisherigen Arbeit wurde gezeigt, dass die Übergangstemperaturen der auf den Acrylamiden NNPAM, NIPAM und NIPMAM basierenden Mikrogele in Gegenwart von Tensid unterschiedlich beeinflusst wurden. Dies wurde auch in Copolymersystemen beobachtet. Hierbei hing der Einfluss des Tensids nicht nur von der Tensidkonzentration, sondern auch von der Zusammensetzung der Copolymere ab. Da es sich um statistische Copolymersysteme handelte, wurde immer nur ein einzelner Phasenübergang beobachtet, der durch das Tensid verschoben wurde. Grundsätzlich können die Kern-Schale Partikel ebenfalls als Copolymere angesehen werden. Allerdings bestehen diese Systeme aus zwei Blöcken (Kern und Schale), wodurch kein einzelner Phasenübergang auftritt. Demnach ist bei solchen Systemen ein anderer Einfluss des Tensids auf das Phasenverhalten zu erwarten, als dies bei Copolymersystemen mit einer statistischen Verteilung der Monomere der Fall ist.

Um diese Vermutung zu überprüfen, wurden die aus dem NIPMAM Kern und der NNPAM Schale bestehenden Mikrogele nach der Aufreinigung mit unterschiedlichen Mengen SDS versetzt und die Lichtabschwächung dieser Proben

in Abhängigkeit der Temperatur gemessen. Hierdurch konnte das Phasenverhalten der Partikel in Gegenwart von Tensid analysiert werden. Die temperaturabhängigen Lichtabschwächungskoeffizienten sind in Abbildung 5.24 gezeigt.

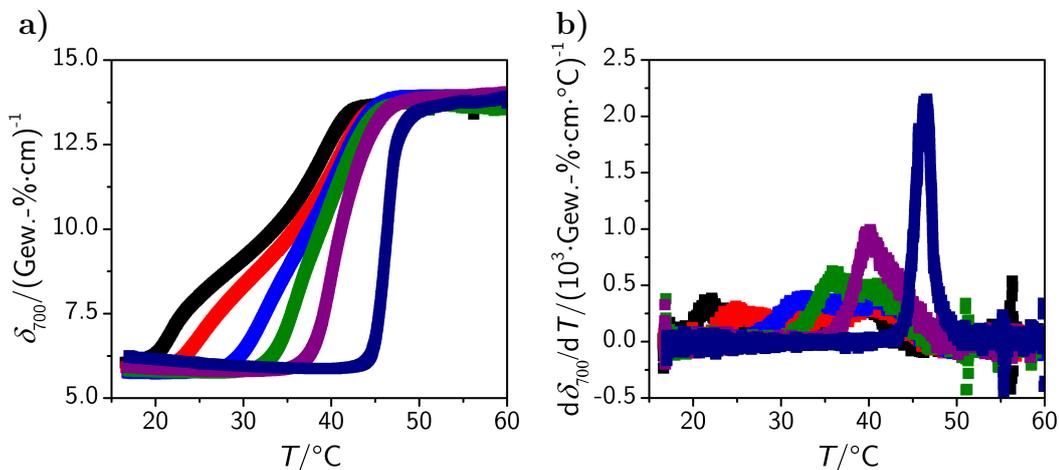


Abbildung 5.24.: a) Auftragung der temperaturabhängigen Lichtabschwächungskoeffizienten von mit unterschiedlichen SDS-Mengen versetzten Lösungen der NNPAM₅₀-co-NIPMAM₅₀ Partikel als Funktion der SDS-Konzentration. Folgende SDS-Konzentrationen wurden untersucht: 0 mM (■), 2.04 mM (■), 3.40 mM (■), 4.25 mM (■), 5.10 mM (■) und 6.8 mM (■). b) Auftragung der ersten numerischen Ableitungen, die aus den in Graph a gezeigten Kurven berechnet wurden. Die Mikrogelkonzentration betrug bei allen Messungen 0.075 Gew.%. Die Messungen wurden bei einer Wellenlänge von 700 nm durchgeführt.

Zunächst kann festgestellt werden, dass auch die Kern-Schale Partikel eine Zunahme der Lichtabschwächung bei Erhöhung der Temperatur aufweisen, da durch den Netzwerkkollaps eine Zunahme des Brechungsindex auftritt, die einen stärkeren Einfluss als die Reduzierung der Partikelgröße besitzt. Bei dem tensidfreien System sind zwei unterschiedliche Bereiche erkennbar. In dem ersten Bereich ist ein signifikanter Anstieg der Lichtabschwächung bei ungefähr 22°C erkennbar. Dieser Anstieg ist auf den Kollaps der Schale zurückzuführen. Anschließend folgt im zweiten Bereich eine weitere Zunahme der Lichtabschwächung, die aus dem Kollaps des Kerns und damit auch des gesamten Systems resultiert. Hierbei ist jedoch keine lineare Korrelation zwischen Lichtabschwächung und Temperatur beobachtbar. Der Grund für den fehlenden linearen Bereich, wie er mit Hilfe der DLS-Messungen festgestellt wurde, sind die unterschiedlichen Auswirkungen von Brechungsindexzunahme und Partikelgrößenverringern auf die Lichtabschwächung.

Die Zugabe von Tensid führt eindeutig zu einer Veränderung des Phasenverhaltens. Allerdings zeigt sich eine unterschiedlich stark ausgeprägte Beeinflussung der Übergänge von Kern und Schale. Der erste Übergang, der auf den Kollaps der Schale zurückgeführt werden kann, wird stärker von dem Tensid beeinflusst, als dies für den Kern der Fall ist. Da die Partikel im vollständig gequollenen Zustand mit dem Tensid versetzt wurden, kann davon ausgegangen werden, dass das Tensid sowohl im Kern als auch in der Schale vorliegt. Deshalb liegt die Vermutung nahe, dass die Ursache für die unterschiedlichen Einflüsse des Tensids auf die Übergänge von NNPAM und NIPMAM damit zu erklären sind, dass die Wechselwirkungen zwischen den Polymeren und den Tensidmolekülen unterschiedlich stark ausgeprägt sind. Dieses Ergebnis deckt sich mit den Resultaten vergleichbarer Experimente mit Homopolymer- und Copolymermikrogelen. Hier konnte eindeutig gezeigt werden, dass die VPTT von NNPAM Mikrogelen durch die Zugabe von Tensid stärker als die Übergangstemperatur von NIPMAM Partikeln beeinflusst wird. Je höher die Tensidkonzentration ist, desto ähnlicher werden sich die Phasenübergänge der beiden Komponenten des Kern-Schale Systems, bis letztendlich nur noch ein einzelner Phasenübergang erkennbar ist. Zur Verdeutlichung dieses Effekts wurden die ersten numerischen Ableitungen in Abbildung 5.24,b gezeigt.

Dies zeigt erneut, dass Studien über den Einfluss von unterschiedlichen Parametern auf die Eigenschaften von Homopolymerpartikeln eine Vorhersage der Eigenschaften komplexerer Systeme, wie z. B. Kern-Schale Partikel und Copolymerpartikel, ermöglichen. Außerdem wird aus diesen Messungen erneut deutlich, dass die Differenz der VPTTs von Kern und Schale einen signifikanten Einfluss auf das Phasenverhalten der Kern-Schale Partikel besitzt. Gleichzeitig ist an diesem Experiment zu erkennen, dass das spezielle Phasenverhalten von Kern-Schale Systemen durch Veränderungen der Umgebung stark beeinflusst werden kann, weshalb die Verwendbarkeit solcher Systeme zur Lösung anwendungsspezifischer Fragestellungen im Vorfeld überprüft werden muss.

Abschnittszusammenfassung

In diesem Abschnitt wurden Kern-Schale Systeme, die zum einen aus einer NNPAM Schale und zum anderen aus Kernen mit unterschiedlichen VPTTs bestanden, untersucht. Die VPTT der Kerne wurde durch die Verwendung der Acrylamide NNPAM, NIPAM und NIPMAM sowie Copolymerisaten aus diesen Monomeren variiert. Als Copolymerisate kamen $\text{NNPAM}_{50}\text{-co-NIPAM}_{50}$, $\text{NNPAM}_{50}\text{-co-NIPMAM}_{50}$ und $\text{NIPAM}_{50}\text{-co-NIPMAM}_{50}$ zum Einsatz.

Grundsätzlich konnte festgestellt werden, dass bei allen Kernen die Synthese einer NNPAM Schale unter identischen Reaktionsbedingungen möglich war. Außerdem wurde beobachtet, dass das Phasenverhalten der Kern-Schale Partikel stark von der Differenz der VPTTs von Kern und Schale abhängt. Dies gilt insbesondere für das Auftreten eines Bereichs, in dem der hydrodynamische Radius der Partikel linear von der Temperatur abhängt. Ein solcher linearer Bereich konnte nur für Differenzen der VPTTs von mehr als 10 °C festgestellt werden. Gleichzeitig konnte gezeigt werden, dass der Temperaturbereich, in dem diese lineare Korrelation auftritt, mit steigender VPTT Differenz zunimmt.

Durch das Einbringen von Tensidmolekülen in die Mikrogelelösungen wurde gezeigt, dass sich unterschiedliche Wechselwirkungen zwischen den Tensidmolekülen und den einzelnen Monomeren auf das Phasenverhalten der Partikel auswirken. So war bei einem Kern-Schale System mit NNPAM Schale und NIPMAM Kern zu beobachten, dass das Vorhandensein von Tensidmolekülen dazu führt, dass die VPTTs der beiden Komponenten verschoben werden. Hierbei wurde die VPTT der NNPAM Schale stärker als die VPTT des NIPMAM Kerns beeinflusst. Dies liegt an der stärkeren Wechselwirkung der Tensidmoleküle mit NNPAM, was bereits in den vorherigen Abschnitten bei Homopolymer- und Copolymersystemen gezeigt wurde. Durch eine Erhöhung der SDS-Konzentration wurden die VPTTs immer ähnlicher, bis ab einer bestimmten Konzentration nur noch ein einzelner Phasenübergang existierte. Die hierbei feststellbaren Abhängigkeiten zwischen der SDS-Konzentration und der Verschiebung des Schalen- und des Kernmaterials konnten aus den Ergebnissen von Homopolymersystemen vorhergesagt werden.

Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden thermoresponsive Mikrogele aus unterschiedlichen Acrylamiden hergestellt, um die Korrelation zwischen der chemischen Struktur der eingesetzten Monomere und den Eigenschaften der Partikel zu untersuchen. Der Fokus der hier vorgestellten umfassenden Studie lag dabei auf der Partikelgröße der Mikrogele, deren Volumenphasenübergangstemperatur (VPTT) sowie dem Verlauf des Phasenübergangs. Als Monomere kamen die monosubstituierten Alkylacrylamide *N*-*n*-Propylacrylamid (NNPAM), *N*-Isopropylacrylamid (NIPAM) und *N*-Isopropylmethacrylamid (NIPMAM) zum Einsatz. Der strukturelle Unterschied dieser Monomere ist zum einen durch verschiedene Alkylseitenketten (*n*-Propylgruppe bei NNPAM gegenüber Isopropylgruppe bei NIPAM und NIPMAM) und zum anderen durch die abweichende Struktur der polymerisierbaren Vinylgruppe (bei NIPMAM ist ein Wasserstoffatom durch eine Methylgruppe substituiert) gegeben. Um gewährleisten zu können, dass Abweichungen der Partikeleigenschaften tatsächlich auf die strukturellen Unterschiede der Monomere zurückgeführt werden können, wurden alle Mikrogelsynthesen unter identischen Reaktionsbedingungen durchgeführt. Da bei der Herstellung von Mikrogelen typischerweise Tensid in der Reaktion verwendet wird, um Partikel mit geringen Größenverteilungen zu erzeugen und zusätzlich die Größe der Partikel zu steuern, wurden Mikrogele in Gegenwart von unterschiedlichen Tensiden (Natriumdodecylsulfat und Natriumdecylsulfat) und Tensidkonzentrationen synthetisiert. Hierdurch konnte der Einfluss von in der Reaktionslösung vorliegendem Tensid auf die

Eigenschaften der auf unterschiedlichen Acrylamiden basierenden Mikrogele untersucht werden.

Die einfachsten Mikrogele bestehen aus einem thermoresponsiven Monomer und einem Vernetzer (Homopolymermikrogele). In komplexeren Systemen werden zwei thermoresponsive Monomere eingesetzt, wobei die Anordnung der Monomere variiert werden kann. Hierbei kann zwischen einer statistischen Verteilung in Copolymersystemen und einer geordneten Verteilung der Monomere in Domänen unterschieden werden. Die zweitgenannte Verteilungsmöglichkeit kann bei Mikrogele in Form von Kern-Schale Systemen umgesetzt werden, wobei Kern und Schale aus unterschiedlichen Monomeren bestehen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden sowohl Homopolymersysteme, als auch Copolymersysteme und Kern-Schale Partikel hergestellt, wobei tensidfreie und tensidgestützte Synthesen durchgeführt wurden. Anhand der Homopolymerpartikel wurden grundlegende Informationen über die Struktur-Eigenschaftsbeziehungen der Mikrogele gewonnen, die dann mit komplexeren Strukturen verglichen wurden. Eine solche umfassende Studie wurden bisher noch nicht veröffentlicht, was die Innovation dieser Arbeit verdeutlicht.

Homopolymerpartikel

Mit Hilfe der ohne Tensid synthetisierten Homopolymerpartikel konnte zunächst der direkte Einfluss der chemischen Struktur auf die Partikeleigenschaften untersucht werden, da alle relevanten Syntheseparameter (Eduktkonzentrationen, Reaktionstemperatur, Rührgeschwindigkeit, Initiatorkonzentration) identisch waren und keine weiteren Parameter als die Struktur der Monomere Auswirkungen auf die Bildung der Partikel hatten.

Zur Bestimmung der Größe der ohne Tensid hergestellten Homopolymermikrogele wurde sowohl die dynamische, als auch die statische Lichtstreuung eingesetzt. Hiermit konnte festgestellt werden, dass die NIPMAM Partikel einen größeren Radius als die NNPAM und NIPAM Partikel aufweisen. Dies konnte auf die zusätzliche Methylgruppe des Monomers NIPMAM zurückgeführt werden, da Substituenten, die einen positiven Induktiven Effekt aufweisen, eine Stabilisierung des während der Reaktion vorliegenden Radikals bewirken, wodurch die Reaktionsgeschwindigkeit verringert ist. Hierdurch wird die bei der Mikrogelesynthese entstehende Partikelanzahl reduziert. Aufgrund der geringeren Partikelanzahl liegen nach Beendigung der Partikelsynthese größere Mikrogele vor. Dies zeigt deutlich, dass die Partikelgröße von Mikrogele von der Polymerisationsgeschwindigkeit der Monomere abhängt. Hierauf hat die

chemische Struktur einen Einfluss, wobei die polymerisierbare Vinylgruppe ausschlaggebend ist.

Zusätzlich zu dem Einfluss der chemischen Struktur auf die Partikelgröße konnte mit Hilfe der statischen Lichtstreuung gezeigt werden, dass die verringerte Polymerisationsgeschwindigkeit zu einer veränderten internen Netzwerkstruktur führt. Hierfür wurden die winkelabhängigen Intensitätsprofile der gequollenen NNPAM, NIPAM und NIPMAM Partikel mit einem sogenannten Fuzzy Sphere Formfaktor angenähert. Hierüber konnte die Polymerdichte der Mikrogele analysiert werden, die üblicherweise nicht im gesamten Mikrogel homogen ist. Diese Inhomogenität hängt mit einem Gradienten des eingebauten Vernetzers zusammen, wobei typischerweise eine Abnahme des Vernetzers vom Partikelinneren zum -äußeren auftritt. Das bedeutet, es existiert eine Art Kern-Schale Struktur, wobei der Kern eine homogene und die Schale eine inhomogene Polymerdichte aufweist. Für die untersuchten Mikrogele wurde festgestellt, dass der homogene Kern der NNPAM und der NIPAM Partikel einen Durchmesser von 220 nm aufwies, während die Größe des NIPMAM Kerns lediglich 192 nm betrug. Da die vollständig gequollenen NIPMAM Partikel größer als die NNPAM und NIPAM Partikel waren, folgt, dass bei den NNPAM und NIPAM Systemen ein steilerer Vernetzergradient als bei den NIPMAM Partikeln vorlag.

Dieses Resultat wurde mit AFM-Aufnahmen, die im Intermittent-Kontakt-Modus aufgenommen wurden, bestätigt. Hierfür wurden die Phasenbilder herangezogen. In diesen Aufnahmen sind unterschiedliche Härten von Materialien erkennbar. Bei den NNPAM und NIPAM Mikrogele konnten eindeutig zwei Bereiche beobachtet werden, wobei das Innere (der Kern) eine höhere Steifigkeit als das Äußere (die Schale) aufweist. Dies ist eine Folge des Vernetzergradienten. Soweit wir wissen, wurde eine solche Darstellung des Vernetzergradienten mit Hilfe von AFM-Aufnahmen bisher noch nicht veröffentlicht.

Neben den Partikelgrößen und der internen Struktur der Mikrogele wurde auch das Phasenverhalten der Partikel durch eine Veränderung der chemischen Struktur beeinflusst. Dies betrifft die Breite des Phasenübergangs. Der Temperaturbereich, in dem der Phasenübergang der NNPAM Partikel abläuft, ist deutlich geringer als bei NIPAM und NIPMAM Partikeln. Die Ursache hierfür ist die Alkylseitenkette, die bei NNPAM deutlich flexibler ist. Dies führt zu einer geringeren Phasenübergangsbreite, was sowohl mit temperaturabhängigen dynamischen Lichtstreuexperimenten als auch mit Lichtabschwächungsmessungen beobachtet wurde.

Nachdem die tensidfrei hergestellten Mikrogele die Untersuchung der Abhängigkeit der Mikrogeleigenschaften von der chemischen Struktur der Monomere ermöglichte, wurden Mikrogele in Gegenwart von Tensid synthetisiert, um die unterschiedlichen Einflüsse der Tensidmoleküle auf die strukturell abweichenden Monomere zu untersuchen. Hierbei konnte gezeigt werden, dass die Partikelgröße von NNPAM, NIPAM und NIPMAM Mikrogele von der bei der Herstellung der Mikrogele eingesetzten Tensidkonzentration abhängt. Daraus wurde gefolgert, dass der Bildungsmechanismus bei den drei Systemen identisch ist. Allerdings wurden bei Verwendung von äquivalenten Tensidkonzentrationen unterschiedliche Partikelgrößen erhalten. Hierfür ist die Wechselwirkung zwischen Polymer und Tensid entscheidend. Diese ist bei NNPAM am stärksten, bei NIPAM niedriger und bei NIPMAM am geringsten. Zusätzlich zu der Wechselwirkung spielt die Polymerisationsgeschwindigkeit weiterhin eine große Rolle, weshalb der Einfluss des Tensids auf die NIPMAM Partikel im Vergleich zu NNPAM und NIPAM gering ausfällt. Durch eine Wiederholung der Untersuchung mit den zwei unterschiedlichen Tensiden Natriumdodecylsulfat (SDS) und Natriumdecylsulfat (SDeS) konnte gezeigt werden, dass die beobachteten Korrelationen nicht speziell auf ein Tensid beschränkt sind.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde erstmals gezeigt, wie sich der Zugabezeitpunkt des Tensids während der Partikelsynthese auf die Eigenschaften auswirkt. Hierbei wurde festgestellt, dass die Zugabe des Tensids während der Nukleationsphase, die innerhalb der ersten fünf Minuten abgeschlossen ist, zu der Bildung von zwei Partikelsorten mit unterschiedlichen Größen führt. Außerdem wurde anhand der Synthesen festgestellt, dass die Grenzflächenspannung zwischen Lösungsmittel und den Partikeln nach der Aggregationsphase keine Bedeutung zu haben scheint und dass die unterschiedlichen Partikelgrößen nur auf die Stabilisierung der kolloidal instabilen Vorstufen-Partikel während der Nukleationsphase zurückzuführen sind. Weiterhin konnten diese Experimente die verschiedenen Wechselwirkungen zwischen den strukturell unterschiedlichen Acrylamiden NNPAM, NIPAM sowie NIPMAM und den Tensidmolekülen und den daraus folgenden Einfluss der Interaktion auf die Partikelbildung bestätigen.

Neben der Partikelgröße wurde auch das Quellverhalten der mit unterschiedlichen Tensidkonzentrationen hergestellten Partikel untersucht. Es konnte festgestellt werden, dass die VPTTs der Mikrogele durch den Einsatz von Tensid nicht beeinflusst wurden. Allerdings wurde bei NNPAM Partikeln eine Verbreiterung des Phasenübergangs als Folge der Tensidzugabe bei der Synthe-

se beobachtet. Diese Zunahme ist nicht auf eine unterschiedliche Vernetzung der Partikel zurückzuführen, was durch die gezielte Synthese und anschließende Analyse von NNPAM Partikeln mit unterschiedlichen Vernetzergehalten herausgefunden wurde. Anhand dieser Partikel konnte zusätzlich gezeigt werden, dass der Einfluss des Vernetzergehalts auf die Partikeleigenschaften (z. B. Quellvermögen und Phasenübergangsbreite) den Trends entspricht, die bereits zuvor für NIPAM und NIPMAM Systeme veröffentlicht wurden.

Copolymermikrogele

Nach der ausführlichen Untersuchung von Homopolymermikrogelen wurden statistische Copolymersysteme und Kern-Schale Partikel synthetisiert, um die Übertragbarkeit der Ergebnisse auf komplexere Systeme zu ermitteln. Außerdem sollte überprüft werden, ob es möglich ist, durch die Copolymerisation von Acrylamiden mit unterschiedlichen VPTTs und den Einsatz von unterschiedlichen Tensidkonzentrationen eine simultane Kontrolle der Partikelgröße und der VPTT zu erreichen.

Mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie wurde zunächst gezeigt, dass es bei der Synthese von aus zwei Acrylamiden mit unterschiedlichen VPTTs bestehenden Mikrogelen zu der Bildung von sphärischen Partikeln mit einer geringen Polydispersität gekommen ist. Mit Hilfe von temperaturabhängigen Lichtabschwächungsmessungen wurde sichergestellt, dass es sich bei den auf den AFM-Bildern sichtbaren Partikeln tatsächlich um Copolymerpartikel und nicht um zwei Partikelsorten, die jeweils aus einem der eingesetzten Monomere bestehen, handelte. Dies war möglich, da die Copolymersysteme einen einzelnen Phasenübergang aufwiesen, während bei Mischungen aus zwei Mikrogelen mit unterschiedlichen VPTTs zwei unabhängige Übergänge beobachtbar waren.

Weiterhin konnte festgestellt werden, dass eine lineare Korrelation zwischen VPTT und Zusammensetzung der Copolymerpartikel existiert. Gleichzeitig wurde beobachtet, dass der Einsatz von Tensid zu keiner Veränderung der VPTT führt. Demnach wird die Zusammensetzung der Partikel nicht durch das Tensid verändert. Das bedeutet, dass die Copolymerisation eine hervorragende Möglichkeit darstellt, die VPTT von Mikrogelen einzustellen. Dieses Ergebnis wurde mit temperaturabhängigen dynamischen Lichtstreuexperimenten und Fluoreszenzspektroskopieexperimenten bestätigt.

Neben der VPTT wurde auch die Partikelgröße der Systeme näher beleuchtet. Hierbei wurde festgestellt, dass die Partikelgrößen von Copolymersystemen durch unterschiedliche Polymerisationsgeschwindigkeiten der Monomere beeinflusst werden. Allerdings muss der Anteil des langsamer reagierenden Mono-

mers hierfür einen Grenzwert von ca. 40 % überschreiten. Werden die Synthesen mit Tensid in der Reaktionslösung durchgeführt, spielt neben der Polymerisationsgeschwindigkeit auch die Wechselwirkung zwischen den Monomeren und den Tensidmolekülen eine große Rolle. Demnach wird die Partikelgröße der Copolymerpartikel von der Zusammensetzung der Mikrogele, der chemischen Struktur der Monomere sowie der Interaktion zwischen den Tensidmolekülen und den Polymeren beeinflusst. Aufgrund dieser Ergebnisse wird deutlich, dass es sich bei der Synthese von Copolymermikrogelen mit definierten Eigenschaften um einen sehr komplexen Prozess handelt, dessen Kontrolle scheinbar sehr schwierig ist. Interessanterweise lassen sich alle Partikelgrößen aus den Homopolymersystemen vorhersagen, wodurch eine gezielte Größenkontrolle leicht zu verwirklichen ist.

Mit Hilfe dieser Studie konnte eindeutig gezeigt werden, dass die Partikelgröße und die VPTT von Copolymermikrogelen simultan einstellbar sind, wenn in der Synthese unterschiedliche Tensidkonzentrationen verwendet werden und die Zusammensetzung der Partikel über die eingesetzten Verhältnisse der copolymerisierten Monomere variiert wird. Außerdem lassen sich alle Partikeleigenschaften aus den Ergebnissen der Homopolymersysteme vorhersagen. Das bedeutet, dass bereits mit wenigen Vorexperimenten die relevanten Daten für eine solche simultane Kontrolle ermittelt werden können. Eine solch umfassende Studie wurde bisher noch nicht veröffentlicht und stellt eine gute Grundlage dar, Mikrogele mit definierten, anwendungsspezifischen Eigenschaften herzustellen.

Kern-Schale Mikrogele

Copolymersysteme können nicht nur eine statistische Verteilung der Monomere aufweisen, sondern es ist auch eine Strukturierung in Domänen möglich. Bei Mikrogelelen können entsprechende Anordnungen in Form von Kern-Schale Partikeln verwirklicht werden. In dieser Arbeit wurden solche Kern-Schale Systeme hergestellt, wobei die Schale immer aus NNPAM bestand. Das Kernmaterial wurde variiert, um unterschiedliche VPTTs im Kern zu erhalten. Hierfür wurden sowohl Homopolymere (NNPAM, NIPAM und NIPMAM) als auch Copolymere (NNPAM₅₀-*co*-NIPAM₅₀, NNPAM₅₀-*co*-NIPMAM₅₀ und NIPAM₅₀-*co*-NIPMAM₅₀) eingesetzt. Ziel war die Untersuchung der Abhängigkeit des Quellverhaltens von der Differenz der VPTTs von Kern und Schale.

Die Synthesen der Kern-Schale Partikel erfolgten unter identischen Bedingungen und wurden in einem Zwei-Stufenprozess durchgeführt, wobei die Kern Partikel bei der Schalensynthese als Saatpartikel in der Reaktionslösung vor-

gelegt wurden. Bei allen eingesetzten Kernmaterialien war die Bildung einer NNPAM Schale erfolgreich. Aus temperaturabhängigen dynamischen Lichtstreuungsexperimenten konnte ein stark von der Differenz der VPTTs von Kern und Schale abhängendes Quellverhalten festgestellt werden. Insbesondere kommt es bei Differenzen der VPTTs von mehr als 10 °C zu der Ausbildung eines Bereichs, in dem der hydrodynamische Radius linear von der Temperatur abhängt. Bei geringeren Differenzen ist eine solche lineare Korrelation nicht beobachtbar. Gleichzeitig konnte gezeigt werden, dass der Temperaturbereich, in dem diese lineare Korrelation auftritt, mit steigender VPTT Differenz zunimmt.

Zum Abschluss der Arbeit wurde der Einfluss von oberflächenaktiven Substanzen auf das Quellverhalten von Kern-Schale Systemen untersucht. Hierfür wurde eine Lösung des Kern-Schale Systems mit einer NNPAM Schale und einem NIPMAM Kern mit unterschiedlichen Mengen des Tensids SDS versetzt und anschließend das temperaturabhängige Quellverhalten untersucht. Grundsätzlich konnte beobachtet werden, dass die Tensidmoleküle eine Verschiebung der VPTTs beider Komponenten zur Folge hatten. Allerdings waren hierbei, genau wie bei den Homopolymersystemen, unterschiedlich stark ausgeprägte Wechselwirkungen zwischen SDS und den beiden Monomere NNPAM und NIPMAM zu beobachten. Während bei niedrigen Tensidkonzentrationen bereits eine starke Verschiebung der VPTT der NNPAM Schale zu verzeichnen war, musste die Konzentration für eine Beeinflussung des NIPMAM Kerns stark erhöht werden. Als Folge der Tensidkonzentrationserhöhung näherten sich die VPTTs beider Komponenten immer stärker aneinander an, bis letztendlich nur noch ein einzelner Phasenübergang erkennbar war. Wie bereits bei den Copolymersystemen war auch hier der Einfluss des Tensids aus den Homopolymersystemen vorhersagbar.

Ausblick

Anhand der hier vorgestellten Ergebnisse wird deutlich, dass die gezielte Kombination von Monomeren mit unterschiedlichen chemischen Strukturen und der Einsatz von verschiedenen Tensidmengen bei der Synthese von Mikrogelen die Steuerung der Eigenschaften der Partikel ermöglicht. Um diesen Prozess zu optimieren und damit Mikrogele für viele unterschiedliche Anwendungen interessant zu machen, müssen die grundlegenden Zusammenhänge zwischen der chemischen Struktur der Monomere und der Partikelbildung sowie den Eigenschaften der erhaltenen Mikrogele aufgeklärt sein.

Obwohl bei der hier dargestellten Studie viele Informationen erhalten wurden, sind weitere Experimente notwendig, da bisher nur drei unterschiedlichen monosubstituierte Acrylamide untersucht wurden. Durch die Verwendung weiterer Monomere kann überprüft werden, ob die beobachteten Zusammenhänge universell auf andere Monomere (z. B. *N-tert*-Butylacrylamid, *N-tert*-Butylmethacrylamid, *N*-Cyclopropylacrylamid und *N*-Cyclopropylmethacrylamid) übertragen werden können. Dies gilt sowohl für Homopolymersysteme, als auch für Copolymermikrogele. Um die in dieser Arbeit dargestellte Reihe zu vervollständigen, sollte das Monomer *N-n*-Propylmethacrylamid bei der Mikrogelsynthese eingesetzt werden. Dieses Monomer besitzt zum einen die flexible *n*-Propyl-Seitenkette und zum anderen eine zusätzliche Methylgruppe an der Vinylseinheit, wodurch Mikrogele mit einem scharfen Übergang entstehen sollten, die größer als NNPAM basierte Systeme sind. Demnach können mit diesem Monomer die im Rahmen der Arbeit vorgestellten Einflüsse der Alkylseitenkette auf den Phasenübergang und die Struktur der Vinylgruppe auf die Partikelgröße überprüft werden. Allerdings ist es mit diesem Monomer aufgrund der schlechten Wasserlöslichkeit sehr schwierig, Homopolymermikrogele zu erzeugen. Um dieses Problem zu umgehen, könnte es mit anderen Monomeren copolymerisiert werden. Da in dieser Arbeit stets die Möglichkeit bestand, die Eigenschaften von Copolymersystemen aus den Homopolymerepartikeln abzuleiten, könnte für ein Monomer, das nicht zur Erzeugung von Homopolymermikrogelen geeignet ist, die umgekehrte Vorgehensweise gewählt werden. Demnach wäre es anhand der Ergebnisse der Copolymerpartikel möglich, die Eigenschaften des Homopolymers vorherzusagen.

Neben weiteren Experimenten zur Vertiefung der Grundlagen sollte der Einsatz der verschiedenen Copolymersysteme und Kern-Schale Partikel bei unterschiedlichen Anwendungen untersucht werden. Beispielsweise könnten katalytisch aktive Nanopartikel in die Mikrogele eingebracht werden und anschließend die Schaltbarkeit der katalytischen Aktivität bei unterschiedlichen Temperaturen analysiert werden. Während die Verwendung von Copolymerpartikeln eine Variation der Schalttemperatur ermöglichen würde, könnte bei Kern-Schale Partikeln eine exakte Steuerung der Aktivität über einen breiteren Temperaturbereich möglich sein. Da für eine effiziente und irreversible Anbindung der Nanopartikel in dem Mikrogele Netzwerk das Vorliegen von negativ geladenen Gruppen hilfreich und oftmals auch notwendig ist, sollte überprüft werden, ob es auch bei der Copolymerisation von zwei Acrylamiden möglich ist, polymerisierbare Säuren (z. B. Acrylsäure) einzubauen, ohne die grundle-

genden thermischen Eigenschaften (z. B. VP_{TT}) signifikant zu verändern . Ein positives Ergebnis dieser Untersuchung würde die Anwendungsmöglichkeiten für Mikrogele erneut deutlich vergrößern, da die Partikel dann zusätzlich zu der Temperatursensitivität eine pH-Sensitivität aufweisen würden.

Summary

Within this work a study about the correlation between the properties of thermoresponsive acrylamide based microgels and the chemical structure of the incorporated monomers is presented. The centre of attention of the performed experiments was the investigation of the particle size, the volume phase transition temperature (VPTT) and the shape of the phase transition. As monomers the monosubstituted acrylamides *N*-*n*-propylacrylamide (NNPAM), *N*-isopropylacrylamide (NIPAM) und *N*-isopropylmethacrylamide (NIPMAM) were used. The mentioned monomers exhibit different chemical structures. On the one hand this concerns the alkyl side chain (*n*-propyl group of NNPAM and isopropyl group of NIPAM and NIPMAM). On the other hand the difference pertains the structure of the polymerizable vinyl group. In detail, for the monomer NIPMAM a hydrogen atom is substituted by a methylen group. All particles of this study have been synthesized under identical reaction conditions to ensure that all deviations of the properties are actually caused by the differences of the chemical structures of the monomers. Furthermore, the influence of the presence of surfactant in the synthesis process of the microgels based on different monomers was investigated. Therefore, the surfactants sodium dodecyl sulfate and sodium decyl sulfate have been used. Due to the fact, that microgels are typically synthesized in presence of surfactant to get narrow particle size distributions and to control the size of the particles, these investigations are very interesting.

The simplest microgels are called homopolymer microgels and consist of one thermoresponsive monomer and a cross-linker. In more complex systems two different thermoresponsive monomers are incorporated. For these particles, the

ordering of the monomers can be varied. A statistical distribution of the monomers can be found in copolymer microgels. In contrast, core-shell microgels exhibit an ordered distribution of the monomers in two distinct domains.

Within this work homopolymer microgels as well as copolymer systems and core-shell particles were synthesized without surfactant and also in presence of surfactant molecules. On the basis of the homopolymer particles fundamental correlations between the structure of the monomers and the properties of the microgels were obtained. Afterwards, the structure-property relationships of the homopolymer particles were compared to the more complex systems (copolymer and core-shell microgels). Such a comprehensive study has not been published before. This fact shows the innovative character of this thesis.

Homopolymer particles

Homopolymer particles were synthesized to get information about the influence of the chemical structure of the monomers on the particle properties. This was possible because of the fact, that the microgels have been prepared using identical synthesis parameters (educt concentration, reaction temperature, mixing rate and initiator concentration). Due to that, the only difference in the particle synthesis was given by the chemical structure.

Dynamic and static light scattering experiments were performed to determine the size of the microgels. These experiments showed that the NIPMAM microgels exhibit a greater size than the NNPAM and NIPAM particles. This difference is a result of the additional methylene group at the vinyl group, which exhibits a positive inductive effect. Due to that, the formed radical during the polymerization process is stabilized and the polymerization rate is reduced. Consequently, the number of particles during the formation process is also reduced. Hence, bigger particles are produced. This result shows the distinct influence of the chemical structure on the particle size.

Moreover, the static light scattering experiments showed, that the internal network structure is influenced by the polymerization rate as well. For this analysis the scattering profiles of the swollen NNPAM, NIPAM and NIPMAM microgels were fitted using a so called fuzzy sphere formfactor. This fit enabled an analysis of the polymer density of the microgels. Typically, microgels exhibit an inhomogeneous polymer density. This is caused by a gradient of the cross-linker concentration within the particle because of a faster reaction of the cross-linker compared to the thermoresponsive monomer. Hence, a greater cross-linker concentration in the inner part and a reduced concentration in the outer areas of the particles exists. Due to that, a kind of core-shell structure

is present, whereby the core exhibits a homogeneous and the shell an inhomogeneous polymer density. The analysis of the synthesized monomers showed, that the core size of the NNPAM and NIPAM was 220 nm. In contrast to that, the core size of the NIPMAM particles was about 192 nm. Thus, the NIPMAM core was smaller in spite of the fact that the whole NIPMAM particles were greater than the NNPAM and NIPAM microgels. Consequently, the NNPAM and NIPAM microgels exhibit a steeper cross-linker gradient than the NIPMAM particles.

This result was confirmed by AFM phase images which were recorded in tapping mode. These images allowed the distinction between materials exhibiting different rigidities. Within the NNPAM and NIPAM particles two areas could be determined, whereby the inner part (the core) showed a greater rigidity than the outer area (the shell). This is a result of the cross-linker gradient. To our knowledge, a depiction of the cross-linker gradient by AFM images has not been published before.

Temperature dependent dynamic light scattering and light attenuation experiments showed, that the chemical structure does not only influence the size and internal structure of the microgels. Moreover, the swelling behaviour of the particles is influenced. More precisely, the temperature range of the phase transition of NNPAM microgels is greatly reduced compared to NIPAM and NIPMAM particles. This is caused by the flexibility of the *n*-propyl group.

The presence of surfactant in the synthesis solution led to the formation of smaller particles. The greater the surfactant concentration was, the smaller the particles have been. This correlation was independent of the chemical structure of the monomers. Due to that, the formation mechanism of all systems is identical. However, the size of the particles was not equal by using the same surfactant concentration. This is caused by different interactions between the polymers and the surfactant molecules. The strongest interaction was found for NNPAM, followed by NIPAM and NIPMAM. Beside the interaction the polymerization rate is also important. This is the reason why the size of NIPMAM particles is weakly influenced. A replication of the investigation with two different surfactants sodium dodecyl sulfate (SDS) and sodium decyl sulfate (SDeS) showed that the observed correlation is not limited to one special surfactant system.

Furthermore, the moment of the addition of the surfactant to the reaction solution was varied. An addition of surfactant during the nucleation phase (first five minutes of the formation) yielded two different particle species exhibiting

distinct sizes. Moreover, the interfacial tension between solvent and particles after the aggregation phase is not important. The reason for the different particle sizes is the stabilization of the instable precursor particles during the nucleation process.

The swelling behaviour of the particles synthesized in presence of different surfactant concentrations was also investigated. The VPTT was equal for all particles. However, a broadening of the phase transition of the NNPAM microgels was observed. The existence of a varied cross-linker concentration within the particles could be one explanation for this result. A synthesis of NNPAM particles with different cross-linker concentrations disproved that assumption. Furthermore it could be shown, that the cross-linker amount within the NNPAM microgels has the same effect on the particle properties than it was published for NIPAM and NIPMAM microgels before.

Copolymer microgels

Atomic force microscopy images showed, that the synthesis of copolymer microgels based on two acrylamides exhibiting different VPTTs yielded spherical particles with a narrow size distribution. Light attenuation experiments ensured the formation of copolymer particles instead of two different particle species consisting of one of the used monomers. This was possible, because copolymer particles showed one single phase transition while mixtures of two different particle species showed two independent phase transitions.

Moreover, a linear correlation between the VPTT and the composition of the copolymer microgels was found. This correlation was not effected by the usage of surfactant in the synthesis procedure. That means, that the composition of the particles was not influenced by the surfactant molecules. Consequently, the copolymerization process is an excellent method to control the VPTT of thermoresponsive microgels. This result was confirmed by temperature dependent dynamic light scattering and fluorescence spectroscopy experiments.

The sizes of the copolymer microgels were also investigated. This research showed, that the size is influenced by the polymerization rate of the monomers. However, the amount of the monomer exhibiting a slower reaction rate has to be greater than 40 Mol-%. In case of the presence of surfactant molecules the size of the particles was additionally influenced by the interaction between the monomers and the surfactants. Thus, the size of copolymer microgels depends on the composition, the chemical structure of the incorporated monomers and the interaction between surfactants and polymers as well. This result shows, that the synthesis of copolymer particles exhibiting defined properties is a very

complex process. A control of this process seems to be difficult. Interestingly the particle sizes could be predicted by using the results of the homopolymer particles. Due to that, a size control can be easily achieved.

A great result of this research is the possibility to control the VPTT and the size of copolymer microgels simultaneously. For this purpose, different surfactant concentrations and compositions have to be used. Furthermore, all particle properties can be predicted by the results of the homopolymer microgels. That means, that only a small number of experiments have to be performed to get the required data for a precise control of the VPTT and the particle size. On the basis of this comprehensive study a synthesis of microgels with defined properties is possible.

Core-shell microgels

Moreover, core-shell microgels were synthesized by using a seeded growth reaction process. The shell of all particles was based on NNPAM. Due to that, the VPTT of the shell was constant. In contrast, the VPTT of the core was varied using different acrylamides. For this purpose, some homopolymer (NNPAM, NIPAM and NIPMAM) and copolymer microgels (NNPAM_{50-co}-NIPAM₅₀, NNPAM_{50-co}-NIPMAM₅₀ und NIPAM_{50-co}-NIPMAM₅₀) were used. The synthesis of the NNPAM shell was possible for all core materials. It was found, that the swelling properties of the core-shell microgels were depending on the difference of the VPTTs between the core and the shell material. Especially, a difference of more than 10 °C yielded particles exhibiting a linear correlation between the hydrodynamic radius and the temperature. The range of this linear region was increased when the difference of the VPTTs was raised.

Finally, the influence of surfactants on the swelling properties of core-shell microgels was studied. For this purpose, a solution of the microgels consisting of a NNPAM shell and a NIPMAM core was mixed with SDS. Afterwards, the swelling behaviour of the particles was investigated. The surfactant molecules caused a shift of the VPTTs of both components. However, the same surfactant concentration resulted in a greater shift of the NNPAM shell compared to the NIPMAM core. An identical shift of the core was only possible adding a much greater surfactant concentration. This is a result of the different interactions between the monomers and the surfactants. Consequently, the VPTTs of both components became more similar until they were identical. Thus, one single phase transition occurred. As previously mentioned for copolymer microgels, the influence of the surfactant could be predicted based on the results of the homopolymer particles.

Literaturverzeichnis

- [1] D. H. Everett, *Grundzüge der Kolloidwissenschaften*, Steinkopff, **1992**.
- [2] G. Lagaly, O. Schulz, R. Zimehl, *Dispersionen und Emulsionen - Eine Einführung in die Kolloidik feinverteilter Stoffe einschließlich der Tonminerale*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **1997**.
- [3] W. Ostwald, *Die Welt der vernachlässigten Dimensionen*, Steinkopff, **1922**.
- [4] R. G. Jones, J. Kahovec, R. Stepto, E. S. W. M. Hess, T. Kitayama, W. V. Metanomski, *Compendium of Polymer Terminology and Nomenclature*, The Royal Society of Chemistry, **2009**.
- [5] G. Habenicht, *Kleben - Grundlagen, Technologien, Anwendungen*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2009**.
- [6] I. Benedek, *Pressure-Sensitive Adhesives and Applications*, CRC Press, **2004**.
- [7] M. Antonietti, T. Pakula, W. Bremser, *Macromolecules* **1995**, *28*, 4227–4233.
- [8] M. J. Murray, M. J. Snowden, *Advances in Colloid and Interface Science* **1995**, *54*, 73–91.
- [9] M. J. Snowden, B. Z. Chowdhry, B. Vincent, G. E. Morris, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **1996**, *92*, 5013–5016.

- [10] K. Kratz, W. Eimer, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **1998**, *102*, 848–854.
- [11] B. Saunders, B. Vincent, *Advances in Colloid and Interface Science* **1999**, *80*, 1–25.
- [12] C. D. Jones, L. A. Lyon, *Macromolecules* **2000**, *33*, 8301–8306.
- [13] A. Fernández-Barbero, A. Fernández-Nieves, I. Grillo, E. López-Cabarcos, *Physical Review E* **2002**, *66*, 051803.
- [14] I. Berndt, W. Richtering, *Macromolecules* **2003**, *36*, 8780–8785.
- [15] J. Wu, B. Zhou, Z. Hu, *Physical Review Letters* **2003**, *90*, 408304.
- [16] T. Hellweg, C. D. Dewhurst, W. Eimer, K. Kratz, *Langmuir* **2004**, *20*, 4330–4335.
- [17] T. Hoare, R. Pelton, *Langmuir* **2004**, *20*, 2123–2133.
- [18] S. Nayak, L. Lyon, *Angewandte Chemie* **2005**, *117*, 7862–7886.
- [19] M. Karg, I. Pastoriza-Santos, L. M. Liz-Marzan, T. Hellweg, *Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry* **2006**, *7*, 2298–2301.
- [20] M. Keerl, W. Richtering, *Colloid and Polymer Science* **2007**, *285*, 471–474.
- [21] S. Schmidt, H. Motschmann, T. Hellweg, R. Klitzing, *Polymer* **2008**, *49*, 749–756.
- [22] Y. Hertle, M. Zeiser, C. Hasenöhr, P. Busch, T. Hellweg, *Colloid and Polymer Sciences* **2010**, *288*, 1047–1059.
- [23] J. B. Thorne, G. J. Vine, M. J. Snowden, *Colloid and Polymer Science* **2011**, *289*, 625–646.
- [24] M. Zeiser, I. Freudensprung, T. Hellweg, *Polymer* **2012**, *53*, 6096–6101.
- [25] A. Balaceanu, V. Mayorga, W. Lin, M.-P. Schürings, D. E. Demco, A. Böker, M. A. Winnik, A. Pich, *Colloid and Polymer Science* **2013**, *291*, 21–31.
- [26] Y. Hertle, T. Hellweg, *Journal of Materials Chemistry B* **2013**, *1*, 5874–5885.

- [27] C. Wu, S. Zhou, *Macromolecules* **1997**, *30*, 574–576.
- [28] M. Shibayama, T. Tanaka, *Journal of Chemical Physics* **1995**, *102*, 9392–9400.
- [29] D. Duracher, A. Elaïssari, C. Pichot, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* **1999**, *37*, 1823–1837.
- [30] K. Kratz, T. Hellweg, W. Eimer, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2000**, *170*, 137–149.
- [31] T. Hoare, R. Pelton, *Macromolecules* **2004**, *37*, 2544–2550.
- [32] E. Kato, *The Journal of Chemical Physics* **2000**, *113*, 1310–1314.
- [33] H. Crowther, B. Vincent, *Colloid Polymer Science* **1998**, *276*, 46–51.
- [34] A. Hüther, X. Xu, G. Maurer, *Fluid Phase Equilibria* **2004**, *219*, 231–244.
- [35] C. Scherzinger, P. Lindner, M. Keerl, W. Richtering, *Macromolecules* **2010**, *43*, 6829–6833.
- [36] D. Duracher, F. Sauzedde, A. Elaïssari, A. Perrin, C. Pichot, *Colloid and Polymer Science* **1998**, *276*, 219–231.
- [37] D. Duracher, F. Sauzedde, A. Elaïssari, C. Pichot, L. Nabzar, *Colloid and Polymer Science* **1998**, *276*, 920–929.
- [38] T. Tanaka, D. Fillmore, S.-T. Sun, I. Nishio, G. Swislow, A. Shah, *Physical Review Letters* **1980**, *45*, 1636–1639.
- [39] Y. Hirokawa, T. Tanaka, *The Journal of Chemical Physics* **1984**, *81*, 6379–6380.
- [40] T. Tanaka, *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* **1986**, *140*, 261–268.
- [41] F. M. Winnik, *Macromolecules* **1990**, *23*, 233–242.
- [42] H. G. Schild, M. Muthukumar, D. A. Tirrell, *Macromolecules* **1991**, *24*, 948–952.
- [43] Y. Lu, Y. Mei, M. Drechsler, M. Ballauff, *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45*, 813–816.

- [44] Y. Mei, Y. Lu, F. Polzer, M. Ballauff, M. Drechsler, *Chemistry of Materials* **2007**, *19*, 1062–1069.
- [45] N. Welsch, A. Wittemann, M. Ballauff, *The Journal of Physical Chemistry B* **2009**, *113*, 16039–16045.
- [46] N. Welsch, A. L. Becker, J. Dzubiella, M. Ballauff, *Soft Matter* **2012**, *8*, 1428–1436.
- [47] V. Lapeyre, I. Gosse, S. Chevreux, V. Ravaine, *Biomacromolecules* **2006**, *7*, 3356–3363.
- [48] S. Xing, Y. Guan, Y. Zhang, *Macromolecules* **2011**, *44*, 4479–4486.
- [49] C. Ancla, V. Lapeyre, I. Gosse, B. Catargi, V. Ravaine, *Langmuir* **2011**, *27*, 12693–12701.
- [50] A. Bitar, H. Fessi, A. Elaïssari, *Journal of Biomedical Nanotechnology* **2012**, *8*, 709–719.
- [51] A. Matsumoto, S. Ikeda, A. Harada, K. Kataoka, *Biomacromolecules* **2003**, *4*, 1410–1416.
- [52] S. Schmidt, M. Zeiser, T. Hellweg, C. Duschl, A. Fery, H. Möhwald, *Advanced Functional Materials* **2010**, *20*, 3235–3243.
- [53] W. McPhee, K. C. Tam, R. Pelton, *Journal of Colloid and Interface Science* **1993**, *156*, 24–30.
- [54] K. von Nessen, M. Karg, T. Hellweg, *Polymer* **2013**, *54*, 5499–5510.
- [55] M. Andersson, S. L. Maunu, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* **2006**, *44*, 3305–3314.
- [56] T. Hellweg, C. D. Dewhurst, E. Brückner, K. Kratz, W. Eimer, *Colloid & Polymer Science* **2000**, *278*, 972–978.
- [57] H. Inomata, N. Wada, Y. Yagi, S. Goto, S. Saito, *Polymer* **1995**, *36*, 875–877.
- [58] H. Senff, W. Richtering, *Colloid & Polymer Science* **2000**, *278*, 830–840.
- [59] K. Kratz, T. Hellweg, W. Eimer, *Polymer* **2001**, *42*, 6631–6639.

- [60] N. C. Woodward, B. Z. Chowdhry, M. J. Snowden, S. A. Leharne, P. C. Griffiths, A. L. Winnington, *Langmuir* **2003**, *19*, 3202–3211.
- [61] M. Keerl, V. Smirnovas, R. Winter, W. Richtering, *Macromolecules* **2008**, *41*, 6830–6836.
- [62] M. Karg, I. Pastoriza-Santos, B. Rodriguez-González, R. v. Klitzing, S. Wellert, T. Hellweg, *Langmuir* **2008**, *24*, 6300–6306.
- [63] M. Karg, Dissertation, Technische Universität Berlin, **2009**.
- [64] T. Hoare, R. Pelton, *Langmuir* **2006**, *22*, 7342–7350.
- [65] D. H. Everett, *Pure and Applied Chemistry* **1972**, *31*, 577.
- [66] K. Horie, M. Barón, R. B. Fox, J. He, M. Hess, J. Kahovec, T. Kitayama, P. Kubisa, E. Maréchal, W. Mormann, R. F. T. Stepto, D. Tabak, J. Vohlídal, E. S. Wilks, W. J. Work, *Pure and Applied Chemistry* **2004**, *76*, 889–906.
- [67] M. D. Lechner, K. Gehrke, E. Nordmeier, *Makromolekulare Chemie: Ein Lehrbuch für Chemiker, Physiker, Materialwissenschaftler und Verfahrenstechniker*, Birkhäuser Verlag, **2003**.
- [68] M. Heskins, J. E. Guillet, *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry* **1968**, *2*, 1441–1455.
- [69] H. Inomata, Y. Yagi, K. Otake, M. Konno, S. Saito, *Macromolecules* **1989**, *22*, 3494–3495.
- [70] K. Kubota, *Journal of Physical Chemistry* **1990**, *94*, 5154–5158.
- [71] H. G. Schild, *Progress in Polymer Science* **1992**, *17*, 163–249.
- [72] A. Fernández-Nieves, H. Wyss, J. Mattsson, D. A. Weitz, *Microgel Suspensions*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2011**.
- [73] Y. Li, T. Tanaka, *The Journal of Chemical Physics* **1990**, *92*, 1365–1371.
- [74] T. Tanaka, D. J. Fillmore, *The Journal of Chemical Physics* **1979**, *70*, 1214–1218.
- [75] T. Tanaka, L. O. Hocker, G. B. Benedek, *Journal of Chemical Physics* **1973**, *59*(9), 5151–5159, DOI 10.1063/1.1680734.

- [76] M. Shibayama, K. Nagai, *Macromolecules* **1999**, *32*, 7461–7468.
- [77] J. Wang, D. Gan, L. A. Lyon, M. A. El-Sayed, *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 11284–11289.
- [78] C. E. Reese, A. V. Mikhonin, M. Kamenjicki, A. Tikhonov, S. A. Asher, *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 1493–1496.
- [79] P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, (Hrsg.: P. J. Flory), Cornell University Press, **1953**.
- [80] R. H. Pelton, P. Chibante, *Colloids and Surfaces* **1986**, *20*, 247–256.
- [81] W. J. Priest, *The Journal of Physical Chemistry* **1952**, *56*, 1077–1082.
- [82] X. Wu, R. H. Pelton, A. E. Hamielec, D. R. Woods, W. McPhee, *Colloid Polym. Sci.* **1994**, *272*, 467–477.
- [83] S. C. Thickett, R. G. Gilbert, *Polymer* **2007**, *48*, 6965–6991.
- [84] J. W. Goodwin, R. H. Ottewillt, R. Pelton, G. Vianelloif, D. E. Yates, *The British Polymer Journal* **1978**, *10*, 173–180.
- [85] P. J. Flory, J. R. Jr., *The Journal of Chemical Physics* **1943**, *11*, 521–526.
- [86] M. Shibayama, T. Tanaka, *The Journal of Chemical Physics* **1992**, *97*, 6829–6841.
- [87] J. J. Crassous, A. Wittemann, M. Siebenbürger, M. Schrunner, M. Drechsler, M. Ballauff, *Colloid and Polymer Science* **2008**, *286*, 805–812.
- [88] A. Balaceanu, D. E. Demco, M. Möller, A. Pich, *Macromolecules* **2011**, *44*, 2161–2169.
- [89] T. Hino, J. M. Prausnitz, *Journal of Applied Polymer Science* **1996**, *62*, 1635–1640.
- [90] P. A. L. Fernandes, S. Schmidt, M. Zeiser, A. Fery, T. Hellweg, *Soft Matter* **2010**, *6*, 3455–3458.
- [91] A. Elaissari, *Colloidal Polymers Synthesis and Characterization*, Marcel Dekker Verlag, **2003**.

- [92] Y. Maeda, T. Nakamura, I. Ikeda, *Macromolecules* **2001**, *34*, 8246–8251.
- [93] Y. Maeda, T. Nakamura, I. Ikeda, *Macromolecules* **2001**, *34*, 1391–1399.
- [94] M. Kano, E. Kokufuta, *Langmuir* **2009**, *25*, 8649–8655.
- [95] M. K. Kokufuta, S. Sato, E. Kokufuta, *Colloid and Polymer Science* **2012**, *290*, 1671–1681.
- [96] E. Djokpe, W. Vogt, *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, *202*, 750–757.
- [97] S. Uchiyama, Y. Matsumura, A. P. de Silva, K. Iwai, *Analytical Chemistry* **2004**, *76*, 1793–1798.
- [98] L. Zha, J. Hu, C. Wang, S. Fu, A. Elaissari, Y. Zhang, *Colloid and Polymer Science* **2002**, *280*, 1–6.
- [99] C. Monteux, P. P. Claire Marlière, N. Pantoustier, N. Sanson, P. Perrin, *Langmuir* **2010**, *26*, 13839–13846.
- [100] X. Hu, Z. Tong, L. A. Lyon, *Colloid and Polymer Science* **2010**, *289*, 333–339.
- [101] B. R. Saunders, B. Vincent, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **1996**, *92*, 3385–3389.
- [102] T. Hoare, D. McLean, *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 20327.
- [103] J. Zhang, R. Pelton, *Langmuir* **1999**, *15*, 8032–8036.
- [104] S. Meyer, W. Richtering, *Macromolecules* **2005**, *38*, 1517–1519.
- [105] I. Varga, T. Gilányi, R. Mészáros, G. Filipcsei, M. Zrínyi, *Journal of Physical Chemistry B* **2001**, *105*, 9071–9076.
- [106] X. Y. Wu, R. H. Pelton, K. C. Tam, D. R. Woods, A. E. Hamielec, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1993**, *31*, 957–963.
- [107] A. Guillermo, J. P. C. Addad, J. P. Bazile, D. Duracher, A. Elaissari, C. Pichot, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2000**, *38*, 889–898.

- [108] J. S. P. Markus Stieger, Walter Richtering, P. Lindner, *The Journal of Chemical Physics* **2004**, *120*, 6197–6206.
- [109] R. O. Costa, R. F. Freitas, *Polymer* **2002**, *43*, 5879–5885.
- [110] N. Wang, G. Ru, L. Wang, J. Feng, *Langmuir* **2009**, *25*, 5898–5902.
- [111] S. Maccarrone, C. Scherzinger, O. Holderer, P. Lindner, M. Sharp, W. Richtering, D. Richter, *Macromolecules* **2014**, *47*, 5982–5988.
- [112] F. M. Winnik, H. Ringsdorf, J. Venzmer, *Macromolecules* **1990**, *23*, 2415–2416.
- [113] P. W. Zhu, D. H. Napper, *Chemical Physics Letters* **1996**, *256*, 51–56.
- [114] S. Y. Noskov, G. Lamoureux, B. Roux, *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 6705–6713.
- [115] B. R. Saunders, H. M. Crowther, G. E. Morris, S. J. Mears, T. Cosgrove, B. Vincent, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **1999**, *149*, 57–64.
- [116] B. R. Saunders, H. M. Crowther, B. Vincent, *Macromolecules* **1997**, *30*, 482–487.
- [117] Q. Wang, Y. Zhao, H. Xu, X. Yang, Y. Yang, *Journal of Applied Polymer Science* **2009**, *113*, 321–326.
- [118] F. Tanaka, T. Koga, H. Kojima, , F. M. Winnik, *Macromolecules* **2009**, *42*, 1321–1330.
- [119] J. Kiefer, M. Naser, A. Kamell, J. Carnali, *Colloid and Polymer Science* **1993**, *271*, 253–261.
- [120] A. F. Routh, A. Fernández-Nieves, M. Bradley, B. Vincent, *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 12721–12726.
- [121] M. Bradley, J. Ramos, B. Vincent, *Langmuir* **2005**, *21*, 1209–1215.
- [122] Y. Gao, S. C. F. Au-Yeung, S. Zhou, C. Wu, *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics* **1997**, *36*, 417–422.
- [123] M. Bradley, B. Vincent, G. Burnett, *Langmuir* **2007**, *23*, 9237–9241.

- [124] C. Wu, S. Zhou, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **1996**, *34*, 1597–1604.
- [125] R. Borsali, R. Pecora, *Soft Matter Characterization*, Springer Science+Business Media, LLC., **2008**.
- [126] D. Meschede, *Gerthsen Physik*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2006**.
- [127] A.-J. Dianoux, G. Lander, *Neutron Data Booklet*, OCP Science, **2003**.
- [128] A. Guinier, G. Fournet, *Small Angle Scattering of X-Rays*, John Wiley & Sons, Inc., **1955**.
- [129] S. W. Provencher, *Computer Physics Communications* **1982**, *27*, 213–227.
- [130] S. W. Provencher, *Computer Physics Communications* **1982**, *27*, 229–242.
- [131] D. E. Koppel, *The Journal of Chemical Physics* **1972**, *57*, 4814–4820.
- [132] P. Hassan, S. Kulshreshtha, *Journal of Polymer and Interface Sciences* **2006**, *300*, 744–748.
- [133] B. T. M. Willis, C. J. Carlile, *Experimental Neutron Scattering*, Oxford University Press, **2013**.
- [134] H. M. Crowther, B. R. Saunders, S. J. Mears, T. Cosgrove, B. Vincent, S. M. King, G.-E. Yu., *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **1999**, *152*, 327–333.
- [135] K. Kratz, A. Lapp, W. Eimer, T. Hellweg, *Colloids and Surfaces A* **2002**, *197*, 55–67.
- [136] P. Wong, *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics* **1985**, *32*, 7417–7424.
- [137] G. Mie, *Annalen der Physik* **1908**, *330*, 377–445.
- [138] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Springer Science+Business Media, LLC, **2006**.
- [139] A. Nakajima, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1971**, *44*, 3272–3277.

- [140] K. Kalyanasundaram, J. K. Thomas, *Journal of the American Chemical Society* **1977**, *99*, 2039–2044.
- [141] A. Nakajima, *Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **1974**, *30*, 860–862.
- [142] E. Abuin, A. Leon, E. Lissi, J. Varas, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **1999**, *147*, 55–65.
- [143] S. Pankasem, J. K. Thomas, M. J. Snowden, B. Vincent, *Langmuir* **1994**, *10*, 3023–3026.
- [144] N. J. Flint, S. Gardebrecht, L. Swanson, *Journal of Fluorescence* **1998**, *8*, 343–353.
- [145] W. Zhou, Z. L. Wang, *Scanning Microscopy for Nanotechnology*, Springer Science+Business Media, LLC., **2006**.
- [146] G. Binnig, C. F. Quate, C. Gerber, *Physical Review Letters* **1986**, *56*(9), 930–933.
- [147] B. Cappella, G. Dietler, *Surface Science Reports* **1999**, *34*, 1–104.
- [148] V. V. Tsukruk, S. Singamaneni, *Scanning Probe Microscopy of Soft Matter*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2012**.
- [149] Q. Zhong, D. Inniss, K. Kjoller, V. Elings, *Surface Science Letters* **1993**, *290*(1-2), L688–L692.
- [150] T. Hirano, K. Nakamura, T. Kamikubo, S. Ishii, K. Tani, T. Mori, T. Sato, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* **2008**, *46*, 4575–4583.
- [151] C. H. Cho, J. Urquidi, S. Singh, G. W. Robinson, *Journal of Physical Chemistry B* **1999**, *103*, 1991–1994.
- [152] R. C. Hardy, R. L. Cottingham, *Journal of research of the National Bureau of Standards* **1949**, *42*, 573–578.
- [153] B. J. Zwolinski, L. D. Eicher, *Journal of Physical Chemistry* **1971**, *75*, 2016–2024.
- [154] A. N. Bashkatov, E. A. Genina, *Proceedings of SPIE* **2003**, *5068*, 393–395.

- [155] T. Hellweg, K. Kratz, S. Pouget, W. Eimer, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2002**, *202*, 223–232.
- [156] L. Arleth, X. Xia, R. P. Hjelm, J. Wu, Z. Hu, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2005**, *43*, 849–860.
- [157] Q.-S. Zhang, L.-S. Zha, J.-H. Ma, B.-R. Liang, *Journal of Applied Polymer Science* **2007**, *103*, 2962–2967.
- [158] M. Karg, I. Pastoriza-Santos, J. Pérez-Juste, T. Hellweg, L. M. Liz-Marzán, *Small* **2007**, *3*, 1222–1229.
- [159] S. N. Magonov, V. Elings, M.-H. Whangbo, *Surface Science Letters* **1997**, *375*, L385–L391.
- [160] L. Rayleigh, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A* **1910**, *84*, 25–46.
- [161] G. R. Deen, T. Alsted, W. Richtering, J. S. Pedersen, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2011**, *13*, 3108–3114.
- [162] I. Berndt, Dissertation, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2005**.
- [163] I. Berndt, J. Pedersen, W. Richtering, *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45*, 1737–1741.
- [164] E. Breitmaier, G. Jung, *Organische Chemie: Grundlagen, Stoffklassen, Reaktionen, Konzepte, Molekülstruktur*, Georg Thieme Verlag, **2005**.
- [165] F. S. Dainton, M. Tordoff, *Transactions of Faraday Society* **1957**, *53*, 499–511.
- [166] D. Currie, F. Dainton, W. Watt, *Polymer* **1965**, *6*, 451–453.
- [167] F. S. Dainton, W. D. Sisley, *Transactions of Faraday Society* **1963**, *59*, 1369–1376.
- [168] F. Meunier, A. Elaïssari, C. Pichot, *Polymers for Advanced Technologies* **1995**, *6*, 489–496.
- [169] B. J. Berne, R. Pecora, *Dynamic Light Scattering: With Applications to Chemistry, Biology, and Physics*, John Wiley & Sons, Inc., **2000**.
- [170] H. Inomata, S. Goto, S. Saito, *Macromolecules* **1990**, *23*, 4887–4888.

- [171] S. Kawaguchi, A. Yekta, M. A. Winnik, *Journal of Colloid and Interface Science* **1995**, *176*, 362–369.
- [172] D. Ito, K. Kubota, *Polymer Journal* **1999**, *31*, 254–257.
- [173] C. Wu, S. Zhou, S. C. Au-yeung, S. Jiang, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* **1996**, *240*, 123–136.
- [174] P. W. Zhu, D. H. Napper, *Journal of Colloid and Interface Science* **1996**, *177*, 343–352.
- [175] S. Seelenmeyer, I. Deike, S. Rosenfeldt, C. Norhausen, N. Dingenouts, *Journal of Chemical Physics* **2001**, *114*, 10471–10478.
- [176] Y. Maeda, M. Tsubota, I. Ikeda, *Colloid and Polymer Science* **2003**, *281*, 79–83.
- [177] K. Kubota, K. Hamano, N. Kuwahara, S. Fujishige, I. Ando, *Polymer Journal* **1990**, *22*, 1051–1057.
- [178] E. I. Tiktopulo, V. N. Uversky, V. B. Lushchik, S. I. Klenin, V. E. Bychkova, O. B. Ptitsyn, *Macromolecules* **1995**, *28*, 7519–7524.
- [179] M. Netopilik, M. Bohdanecky, V. Chytry, K. Ulbrich, *Macromolecular Rapid Communication* **1997**, *18*, 107–111.
- [180] D. Ito, K. Kubota, *Macromolecules* **1997**, *30*, 7828–7834.
- [181] A. L. Stancik, E. B. Brauns, *Vibrational Spectroscopy* **2008**, *47*, 66–69.
- [182] C. Pietsch, A. Vollrath, R. Hoogenboom, U. S. Schubert, *Sensors* **2010**, *10*, 7979–7990.
- [183] K. Hara, W. R. Ware, *Chemical Physics* **1980**, *51*, 61–68.
- [184] F. M. Winnik, H. Ringsdorf, J. Venzmer, *Langmuir* **1991**, *7*, 905–911.
- [185] M. Keerl, J. S. Pedersen, W. Richtering, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 3093–3097.
- [186] B. D. Flockhart, *Journal of Colloid Science* **1961**, *16*, 484–492.
- [187] K. C. Tam, S. Ragaram, R. H. Pelton, *Langmuir* **1994**, *10*, 418–422.

- [188] N. Wada, Y. Kajima, Y. Yagi, H. Inomata, S. Saito, *Langmuir* **1993**, *9*, 46–49.
- [189] B. Wedel, Diplomarbeit, Universität Bayreuth, **2010**.
- [190] V. Vašková, V. Juraničová, J. Bartoň, *Chemical Papers* **1986**, *4*, 435–441.
- [191] J. Bartoň, V. Juraničová, V. Vašková, *Makromolekulare Chemie* **1985**, *186*, 1935–1941.
- [192] J. Bartoň, V. Juraničová, V. Vašková, *Makromolekulare Chemie* **1985**, *186*, 1943–1949.
- [193] J. Zhang, R. Pelton, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1999**, *37*, 2137–2143.
- [194] M. Bradley, B. Vincent, *Langmuir* **2005**, *21*, 8630–8634.
- [195] R. Salgado-Rodríguez, A. Licea-Claverie, K. Arndt, *European Polymer Journal* **2004**, *40*, 1931–1946.
- [196] F. Meunier, C. Pichot, A. Elaissari, *Colloid and Polymer Science* **2006**, *284*, 1287–1292.
- [197] Y. D. Yi, Y. C. Bae, *Journal of Applied Polymer Science* **1998**, *67*, 2087–2092.

A

Anhang

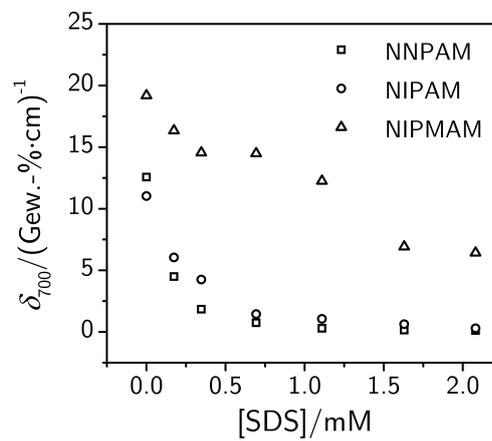


Abbildung A.1.: Auftragung der Lichtabschwächungskoeffizienten der kollabierten NNPAM (\square), NIPAM (\circ), und NIPMAM (\triangle) Mikrogele als Funktion der bei der Synthese eingesetzten Tensidkonzentration.

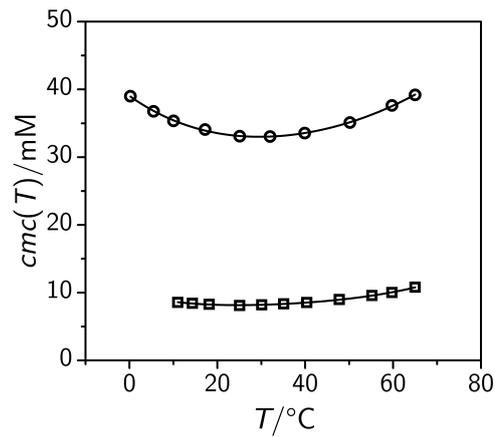


Abbildung A.2.: Auftragung der cmc -Werte von Natriumdodecylsulfat (Quadrate) und Natriumdecylsulfat (Kreise) als Funktion der Temperatur nach Flockart *et al.*[186]. Die durchgezogenen Linien entsprechen einer Annäherung der Messwerte mit einem Polynom 4. Grades.

$$cmc = A_0 + A_1 \cdot T + A_2 \cdot T^2 + A_3 \cdot T^3 + A_4 \cdot T^4 \quad (\text{A.1})$$

Tabelle A.1.: Parameter der Näherungen der temperaturabhängigen cmc -Werte mit Polynomen 4. Grades in Abbildung A.2.

Parameter	SDS	SDeS
A_0/mM	9.882 ± 0.297	39.041 ± 0.097
$A_1/\text{mM} \cdot (10\text{K})^{-1}$	-1.724 ± 0.420	-4.596 ± 0.237
$A_2/\text{mM} \cdot (10\text{K})^{-2}$	0.576 ± 0.195	1.078 ± 0.160
$A_3/\text{mM} \cdot (10\text{K})^{-3}$	-0.079 ± 0.036	-0.086 ± 0.038
$A_4/\text{mM} \cdot (10\text{K})^{-4}$	0.005 ± 0.002	0.005 ± 0.003

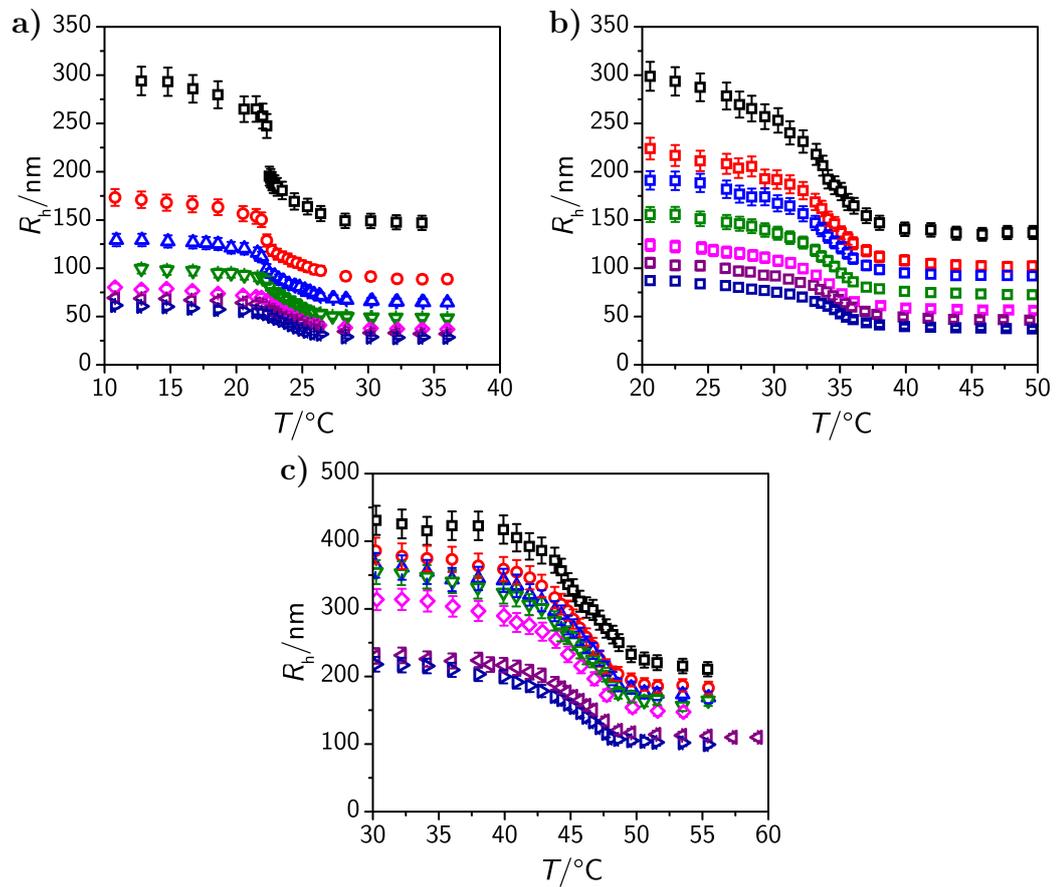


Abbildung A.3.: Auftragung der temperaturabhängigen hydrodynamischen Radien von **a)** NNPAM **b)** NIPAM und **c)** NIPMAM Mikrogelen, deren Synthesen in Gegenwart von unterschiedlichen SDS-Konzentrationen durchgeführt wurden. Die Tensidkonzentrationen betragen 0 mM (\square), 0.17 mM (\square), 0.35 mM (\square), 0.69 mM (\square), 1.11 mM (\square), 1.68 mM (\square) und 2.08 mM (\square). Die Messungen erfolgten bei einem Streuwinkel von 60° .

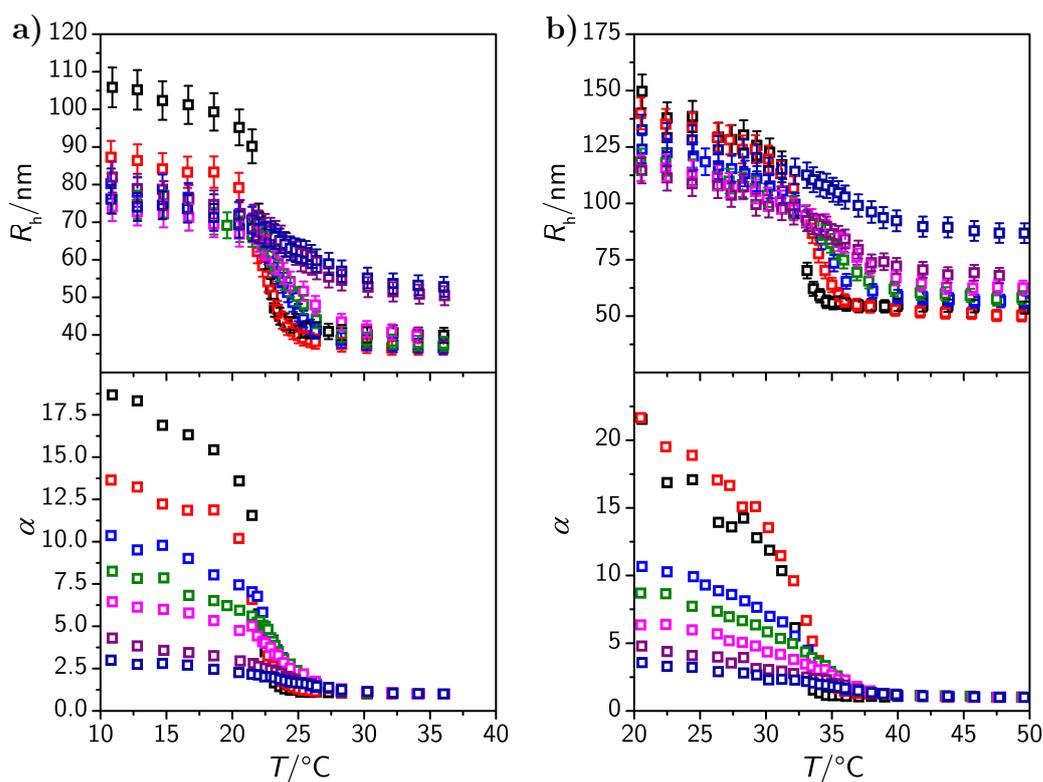


Abbildung A.4.: Auftragung der hydrodynamischen Radien von mit unterschiedlichen Vernetzermengen (BIS) hergestellten **a)** NNPAM und **b)** NI-PAM Mikrogelen. Außerdem sind die temperaturabhängigen Quellverhältnisse dargestellt. Diese wurden nach Gleichung 4.2 berechnet. Die eingesetzten nominellen Vernetzeranteile betragen 1.25 Mol-% (\blacksquare), 2.5 Mol-% ($\color{red}\square$), 5.4 Mol-% ($\color{blue}\square$), 7.5 Mol-% ($\color{magenta}\square$), 10 Mol-% ($\color{green}\square$), 15 Mol-% ($\color{yellow}\square$) und 20 Mol-% ($\color{purple}\square$) gezeigt.

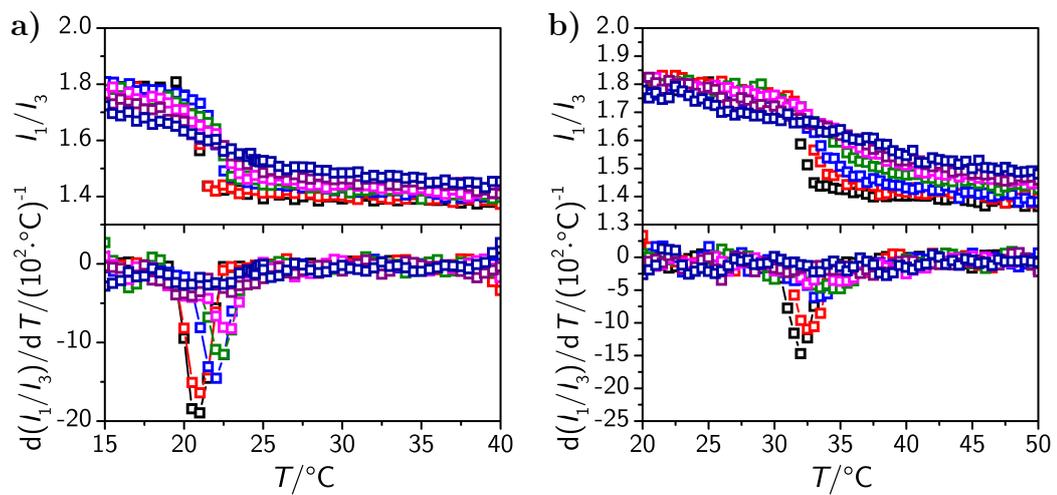


Abbildung A.5.: Auftragung der temperaturabhängigen Intensitätsverhältnisse I_1/I_3 von mit Pyren versetzten **a)** NNPAM und **b)** NIPAM Mikrogellösungen, die mit unterschiedlichen nominellen BIS-Konzentrationen synthetisiert wurden. Die nominellen BIS-Anteile betragen 1.25 Mol-% (\square), 2.5 Mol-% (\square), 5.4 Mol-% (\square), 7.5 Mol-% (\square), 10 Mol-% (\square), 15 Mol-% (\square) und 20 Mol-% (\square).



B

Quellcode

B.1. Erläuterung

Das im Rahmen dieser Arbeit angefertigte Stapelverarbeitungsprogramm für die temperaturabhängigen Lichtabschwächungsmessungen ist modular aufgebaut. Das Kernmodul stellt das Programm `uvvis.sh` dar. Durch die Ausführung dieses Programms wird die gesamte Prozedur gestartet. Anschließend wird das Modul `uvvis-temperatureextract.sh` aufgerufen. Mit diesem Programmteil werden die gemessenen Temperaturen der einzelnen Temperaturfühler extrahiert und in separaten Dateien abgelegt. Darauf folgt das Modul `uvvis-temperatureinterpolation.sh`. Dieses Modul ermöglicht die Berechnung der Temperaturen der ohne Temperaturfühler ausgestatteten Messpositionen über eine Interpolation der bestehenden Daten. Anschließend wird das Modul `uvvis-temperatureabsorbancemerging.sh` gestartet. Dieses Modul bewirkt die Vereinigung der Temperaturwerte und der gemessenen Lichtabschwächungen der einzelnen Messpositionen. Das letzte Modul stellt `uvvis-normalization.sh` dar. Hiermit können die gemessenen Lichtabschwächungsmessungen auf die Konzentrationen und den Weg, den das Licht durch die Küvetten zurücklegen muss, normiert werden.

B.2. uvvis.sh

```
1 #!/bin/bash
2 mkdir backup
3 cd backup
4 path2=$(pwd)
5 export path2
6 cd ..
7 zenity --question --text="Do you want to extract temperature
   files?"
8 if [ $? = 0 ]; then
9   uvvis-temperatureextract.sh
10  zenity --question --text="Do you want to interpolate the
   temperature for a non-sensored position?"
11     if [ $? = 0 ]; then
12       uvvis-temperatureinterpolation.sh
13       zenity --question --text="Do you want to merge
   extracted temperature files and absorbance/
   attenuance files?"
14         if [ $? = 0 ]; then
15           uvvis-temperatureabsorbancemerging.sh
16           zenity --question --text="Do you want to
   normalize your absorbance/attenuance data?"
17             if [ $? = 0 ]; then
18               uvvis-normalization.sh
19             else
20               zenity --info --text="Procedure
   finished"
21             fi
22           else
23             zenity --question --text="Do you want to
   normalize your absorbance/attenuance data?"
24               if [ $? = 0 ]; then
25                 uvvis-normalization.sh
26               else
27                 zenity --info --text="Procedure
   finished"
28               fi
29             fi
30           else
31             zenity --question --text="Do you want to merge
   extracted temperature files and absorbance/
   attenuance files?"
32             if [ $? = 0 ]; then
```



```
67         else
68             zenity --info --text="Procedure
69                 finished"
70             fi
71     else
72     zenity --question --text="Do you want to merge
73     extracted temperature files and absorbance/
74     attenuance files?"
75     if [ $? = 0 ]; then
76         uvvis-temperatureabsorbancemerging.sh
77         zenity --question --text="Do you want to
78         normalize your absorbance/attenuance data?"
79         if [ $? = 0 ]; then
80             uvvis-normalization.sh
81         else
82             zenity --info --text="Procedure
83                 finished"
84             fi
85         else
86             zenity --question --text="Do you want to
87             normalize your absorbance/attenuance data?"
88             if [ $? = 0 ]; then
89                 uvvis-normalization.sh
90             zenity --info --text="Procedure
91                 finished"
92             else
93                 zenity --info --text="Why are you
94                 runningg the program"
95             fi
96         fi
97     fi
98 fi
```

B.3. uvvis-temperatureextract.sh

```
1 #!/bin/bash
2 path=$(pwd)
3 ch1=1
4 ch2=2
5 ch3=3
6 ch4=4
7 export ch1
8 export ch2
```

```

9  export ch3
10 export ch4
11 temp=$(zenity --file-selection --filename=$path2 --title="
    Select recorded temperatur file")
12 if [ $? -eq 0 ];then
13 shorttemp="${temp##*/}"
14 cp $temp $path2
15 export shorttemp
16 zenity --forms --title="Chanel positions" \
17 --text="Enter the positions of the chanel" \
18 --separator="," \
19 --add-entry="position of sensor 1 (chanel 1):" \
20 --add-entry="position of sensor 2 (chanel 2):" \
21 --add-entry="position of sensor 3 (chanel 3):" \
22 --add-entry="position of sensor 4 (chanel 4):" >>
    chanelpositions.txt
23 ch1pos=$(awk -F, 'NR==1{print $1}' chanelpositions.txt)
24 ch2pos=$(awk -F, 'NR==1{print $2}' chanelpositions.txt)
25 ch3pos=$(awk -F, 'NR==1{print $3}' chanelpositions.txt)
26 ch4pos=$(awk -F, 'NR==1{print $4}' chanelpositions.txt)
27 export ch1pos
28 export ch2pos
29 export ch3pos
30 export ch4pos
31 rm chanelpositions.txt
32 #echo $tempfilename | awk '{print $0}' > tempfilename.txt
33 #temp=$(echo $tempfilename)
34 awk 'NR>1{print $1, $2}' $temp > temp.pos$ch1pos.chanel1.txt
35 awk 'NR>1{print $1, $3}' $temp > temp.pos$ch2pos.chanel2.txt
36 awk 'NR>1{print $1, $4}' $temp > temp.pos$ch3pos.chanel3.txt
37 awk 'NR>1{print $1, $5}' $temp > temp.pos$ch4pos.chanel4.txt
38 tr -d '\r' <temp.pos$ch1pos.chanel1.txt > korrtemp.pos$ch1pos.
    chanel1.txt
39 mv korrtemp.pos$ch1pos.chanel1.txt temp.pos$ch1pos.chanel1.txt
40 tr -d '\r' <temp.pos$ch2pos.chanel2.txt > korrtemp.pos$ch2pos.
    chanel2.txt
41 mv korrtemp.pos$ch2pos.chanel2.txt temp.pos$ch2pos.chanel2.txt
42 tr -d '\r' <temp.pos$ch3pos.chanel3.txt > korrtemp.pos$ch3pos.
    chanel3.txt
43 mv korrtemp.pos$ch3pos.chanel3.txt temp.pos$ch3pos.chanel3.txt
44 tr -d '\r' <temp.pos$ch4pos.chanel4.txt > korrtemp.pos$ch4pos.
    chanel4.txt
45 mv korrtemp.pos$ch4pos.chanel4.txt temp.pos$ch4pos.chanel4.txt
46 else
47 zenity --info --text="Procedure aborted"

```

48 fi

B.4. uvvis-temperatureinterpolation.sh

```

1  #!/bin/bash
2  path=$(pwd)
3  chanelrows=$(ls temp.pos*.txt | awk 'NR==1{print $1}')
4  l=$(cat $chanelrows | wc -l)
5  morefiles=1
6  while [ $morefiles -eq 1 ]; do
7  firsttemp=$(zenity --file-selection --filename=$path2 --title="
      First temperature file" \
8  --text="Enter the first temperature file for interpolation")
9  if [ $? -eq 0 ]; then
10 shortfirsttemp="${firsttemp##*/}"
11 secondtemp=$(zenity --file-selection --filename=$path2 --title
      ="Second temperature file" \
12 --text="Enter the second temperature file for interpolation")
13 shortsecondtemp="${secondtemp##*/}"
14 posmerged=$(zenity --entry --title="Interpolation position" \
15 --text="Enter the non-sensored position for which the
      interpolation is done")
16 zenity --info --text="Interpolation of files $shortfirsttemp
      and $shortsecondtemp is done for position $posmerged"
17 (
18 for (( i= 1; $i <= $l; i++ ))
19 do
20 a=$(awk -v foo=$i 'NR==foo{print $2}' $shortfirsttemp)
21 b=$(awk -v foo=$i 'NR==foo{print $2}' $shortsecondtemp)
22 s=$(echo "scale=5; $a+$b" | bc)
23 #echo $s
24 ave=$( echo "scale=4; $s/2" | bc | awk '{printf "%f", $0}')
25 #echo $ave
26 per=$((($i*100/$l))
27 echo "$ave" >> $shortfirsttemp.$shortsecondtemp
28 echo $per; sleep 0.001
29 done
30 ) | zenity --progress \
31 --auto-close \
32     --title="Temperature interpolation" \
33     --text="Interpolation of position $posmerged is in
      progress" \
34     --percentage=0
35 shortfirsttempchanel="${shortfirsttemp%.*}"

```

```
36 #position1="${shortfirsttempchanel%.*}"
37 chanel1="${shortfirsttempchanel#*.*}"
38 #chanel11="${chanel1%temp}"
39 shortsecondtempchanel="${shortsecondtemp%.*}"
40 #position2="${shortsecondtempchanel%.*}"
41 chanel2="${shortsecondtempchanel#*.*}"
42 #chanel22="${chanel2%temp}"
43 pr -m -t $firsttemp $shortfirsttemp.$shortsecondtemp | awk '{
44     print $1"\t"$3}' >> $shortfirsttemp.$shortsecondtemp.txt
45 rm $shortfirsttemp.$shortsecondtemp
46 mv $shortfirsttemp.$shortsecondtemp.txt temp.pos$posmerged.
47     average.$chanel1.$chanel2.txt
48 #echo $shortfirsttempchanel
49 #sleep 10
50 zenity --question \
51 --text="Do you want to interpolate more temperatures?"
52 if [ $? = 0 ]; then
53     morefiles=1
54 else
55     morefiles=2
56 fi
57 else
58     zenity --info --text="Procedure aborted"
59     morefiles=2
60 fi
61 done
```

B.5. uvvis-temperatureabsorbancemerging.sh

```
1 #!/bin/bash
2 path=$(pwd)
3 zenity --question --text="Do you want to select the temperatur
4     files automatically?"
5 if [ $? = 0 ]; then
6     morefiles=1
7 while [ $morefiles -eq 1 ]; do
8     abs=$(zenity --file-selection --filename=$path2 --title="Select
9         absorbance file")
10    if [ $? -eq 0 ];then
11        shortabs="${abs##*/}"
12    cp $abs $path2
13    iconv -f UTF-16 -t ISO_8859-1 $abs -o $abs.convert.csv
14    cat $abs.convert.csv | awk -F ',' 'NR>1{print $2}' > absorbance
15        .$shortabs.txt
```

```
13 possample=$(zenity --entry --title="Position of sample" \  
14 --text="Enter the position of the sample (Number between 1 and  
    8)")  
15 if [ $? -eq 0 ];then  
16 if [ $possample = 1 ]; then  
17 shorttempfile=$(echo temp.pos1*.txt)  
18 elif [ $possample = 2 ]; then  
19 shorttempfile=$(echo temp.pos2*.txt)  
20 elif [ $possample = 3 ]; then  
21 shorttempfile=$(echo temp.pos3*.txt)  
22 elif [ $possample = 4 ]; then  
23 shorttempfile=$(echo temp.pos4*.txt)  
24 elif [ $possample = 5 ]; then  
25 shorttempfile=$(echo temp.pos5*.txt)  
26 elif [ $possample = 6 ]; then  
27 shorttempfile=$(echo temp.pos6*.txt)  
28 elif [ $possample = 7 ]; then  
29 shorttempfile=$(echo temp.pos7*.txt)  
30 else  
31 shorttempfile=$(echo temp.pos8*.txt)  
32 fi  
33 #shorttempfile=$(tempfile)  
34 echo "time/s" "attenuance(pos$possample)" "temp(pos$possample)/  
    °C" "attenuance(pos$possample)" | awk '{print $1"\t"$2"\t"$3  
    "\t"$4}' > absorbancetemp.pos$possample.$shortabs.  
    $shorttempfile  
35 pr -m -t $shorttempfile absorbance.$shortabs.txt | awk '{  
    print $1"\t"$3"\t"$2"\t"$3}' >> absorbancetemp.pos$possample  
    . $shortabs.$shorttempfile  
36 tr -d '\r' <absorbancetemp.pos$possample.$shortabs.  
    $shorttempfile > korrabsorbancetemp.pos$possample.$shortabs.  
    $shorttempfile  
37 mv korrabsorbancetemp.pos$possample.$shortabs.$shorttempfile  
    absorbancetemp.pos$possample.$shortabs.$shorttempfile  
38 zenity --question \  
39 --text="Do you want to merge more files?"  
40 if [ $? = 0 ]; then  
41 morefiles=1  
42 else  
43 zenity --info --text="Procedure finished"  
44 morefiles=2  
45 fi  
46 else  
47 zenity --info --text="Procedure aborted"  
48 morefiles=2
```

```
49 fi
50 else
51 zenity --info --text="Procedure aborted"
52 morefiles=2
53 fi
54 done
55 rm absorbance.*.txt
56 else
57 morefiles=1
58 while [ $morefiles -eq 1 ]; do
59 abs=$(zenity --file-selection --filename=$path2 --title="Select
        absorbance file")
60 if [ $? -eq 0 ];then
61 shortabs="${abs##*/}"
62 cp $abs $path2
63 iconv -f UTF-16 -t ISO_8859-1 $abs -o $abs.convert.csv
64 cat $abs.convert.csv | awk -F ',' '{print $2}' > absorbance.
        $shortabs.txt
65 possample=$(zenity --entry --title="Position of sample" \
66 --text="Enter the position of the sample (Number between 1 and
        8)")
67 tempfile=$(zenity --file-selection --filename=$path2 --title="
        Select extracted tempfile")
68 if [ $? -eq 0 ];then
69 shorttempfile="${tempfile##*/}"
70 echo "time/s" "attenuance(pos$possample)" "temp(pos$possample)/
        °C" "attenuance(pos$possample)" | awk '{print $1"\t"$2"\t"$3
        "\t"$4}' > absorbancetemp.pos$possample.$shortabs.
        $shorttempfile
71 pr -m -t $tempfile absorbance.$shortabs.txt | awk 'NR>1 {
        print $1"\t"$3"\t"$2"\t"$3}' >> absorbancetemp.pos$possample.
        $shortabs.$shorttempfile
72 tr -d '\r' <absorbancetemp.pos$possample.$shortabs.
        $shorttempfile > korrabsorbancetemp.pos$possample.$shortabs.
        $shorttempfile
73 mv korrabsorbancetemp.pos$possample.$shortabs.$shorttempfile
        absorbancetemp.pos$possample.$shortabs.$shorttempfile
74 zenity --question \
75 --text="Do you want to merge more files?"
76 if [ $? = 0 ]; then
77 morefiles=1
78 else
79 zenity --info --text="Merging procedure finished"
80 morefiles=2
81 fi
```

```

82 else
83 zenity --info --text="Merging procedure aborted"
84 morefiles=2
85 fi
86 else
87 zenity --info --text="Merging procedure aborted"
88 morefiles=2
89 fi
90 done
91 rm absorbance.*.txt
92 fi

```

B.6. uvvis-normalization.sh

```

1  #!/bin/bash
2  cd backup
3  path2=$(pwd)
4  export path2
5  cd ..
6  absfornorm=$(zenity --file-selection --filename=$path2 --title
   = "Select created absorbance file")
7  shortabsfornorm="${absfornorm###*/}"
8  absfornorm2=$(awk 'NR>=2{print $0}' $absfornorm)
9  awk 'NR>=2{printf "%7.0f\n", $1}' $absfornorm > time.txt
10 awk 'NR>=2{printf "%7.3f\n", $3}' $absfornorm > temperature.txt
11 if [ $? -eq 0 ];then
12 concentration=$(zenity --entry --title="Sample concentration" \
13 --text="Enter the concentration of the sample (2 decimals)")
14 concentrationunit=$(zenity --entry --title="Unit of
   concentration" \
15 --text="Enter the unit of the concentration")
16 pathlength=$(zenity --entry --title="Pathlength of light" \
17 --text="Enter the pathlength of the used cuvette")
18 pathlengthunit=$(zenity --entry --title="Unit of Pathlength of
   light" \
19 --text="Enter the unit of the pathlength of the used cuvette")
20 zenity --info --text="Normalization of $absfornorm is done with
   a concentration of $concentration $concentrationunit"
21 awk 'NR>=2{printf "%7.5f\n", $2}' $absfornorm > absfornorm.txt
22 numberofrows=$(cat absfornorm.txt | wc -l)
23 #echo "absorbancecoefficientin$concentrationunit^-1" | awk '{
   print $0}' > normabsvalue.tmp
24 (
25 for (( i= 1; $i <= $numberofrows; i++ ))

```

```
26 do
27 absvalue=$(awk -v foo=$i 'NR==foo{print $0}' absfornorm.txt)
28 #absv=$(echo "scale=6; $absvalue" | bc)
29 normabsvalu=$(echo "scale=5; $absvalue/$concentration" | bc)
30 normabsvalue=$(echo "scale=5; $normabsvalu/$pathlength" | bc)
31 echo $normabsvalue | awk '{printf "%7.5f\n", $0}' >> normalized
    .txt
32 #ave=$( echo "scale=4; $s/2" | bc )
33 #echo $ave
34 per=$((($i*100/$numberofrows))
35 echo "$normabsvalue" >> normabsvalue.tmp
36 echo $per; sleep 0.001
37 done
38 ) | zenity --progress \
39 --auto-close \
40     --title="Normalization of absorbance" \
41     --text="Normalization of $shortabsfornorm is in
    progress" \
42     --percentage=0
43 pr -m -t time.txt normalized.txt | awk '{print $1"\t"$2}' >>
    timenormalized.txt
44 pr -m -t timenormalized.txt temperature.txt | awk '{print $1
    "\t"$2"\t"$3}' >> timetempnormalized.txt
45 pr -m -t timetempnormalized.txt normalized.txt | awk '{print
    $1"\t"$2"\t"$3"\t"$4}' >> timetempnormalized2.txt
46 rm timenormalized.txt
47 rm temperature.txt
48 rm time.txt
49 rm timetempnormalized.txt
50 rm normabsvalue.tmp
51 rm normalized.txt
52 rm absfornorm.txt
53 echo "time/s" "attenuance/($pathlengthunit$concentrationunit)
    ^-1" "temp/degreeCelsius" "attenuance/$concentrationunit^-1"
    | awk '{print $0}' > $shortabsfornorm.normalized.txt
54 awk '{print $0}' timetempnormalized2.txt >> $shortabsfornorm.
    normalized.txt
55 rm timetempnormalized2.txt
56 else
57 zenity --info --text="Procedure aborted"
58 fi
```


Wissenschaftliche Beiträge

Publikationen

„Non-NIPAM Based Smart Microgels: Systematic Variation of the Volume Phase Transition Temperature by Copolymerization“

B. Wedel, M. Zeiser und T. Hellweg

Z. Phys. Chem, **2012**, *226*, 737-748.

Vorträge

„Understanding of Structural and Physical Properties of Thermoresponsive Copolymer Microgels based on Alkylacrylamides Exhibiting Consimilar Structures“,

28th Conference of The European Colloid and Interface Society (ECIS), 07.09.2014 - 12.09.2014, Zypern

„Tailor-made acrylamide based thermoresponsive copolymer microgels - Effect of composition and synthesis conditions on the structure-property relations“,
10th Zsigmondy Colloquium, 10.04.2014 - 11.04.2014, Deutschland

Posterbeiträge

„Using small angle neutron scattering and light scattering to investigate thermoresponsive copolymer microgels“,

DPG-Frühjahrstagung 2014, 31.03.2014 - 04.04.2014, Deutschland

„A systematic study of the physical and structural properties of alkylacrylamide based copolymer microgels“,

9th Zsigmondy Colloquium, 06.03.2013 - 08.03.2013, Deutschland

„A simple copolymer system to linearly tune size and phase transition properties of non-NIPAM based microgels“,

26th Conference of The European Colloid and Interface Society (ECIS), 02.09.2012 - 07.09.2012, Schweden

„Thermoresponsive microgels based on alkylacrylamide derivatives: Copolymer composition and its influence on the volume phase transition“,

8th Zsigmondy Colloquium, 05.03.2012 - 07.03.2012, Deutschland

„Particle evolution of microgels based on acrylamide derivatives“,
25th Conference of The European Colloid and Interface Society (ECIS), 04.09.2011
- 09.09.2011, Schweden

„Particle growth kinetics of NIPAM based microgels“,
7th Zsigmondy Colloquium, 21.02.2011 - 23.02.2011, Deutschland

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Bastian Wedel
Geburtsdatum	07.12.1985
Geburtsort	Coburg

Akademische und schulische Ausbildung

seit 04.2015	Research Chemist bei der Tesa SE
12.2010 - 03.2015	Promotionsstudium am Lehrstuhl für Physikalische und Biophysikalische Chemie der Universität Bielefeld in der Gruppe von Prof. Dr. Thomas Hellweg
10.2008 - 11.2010	Studium im Fach Polymer Science (Master of Science) an der Universität Bayreuth <i>Thema der Masterarbeit: Entstehung und Eigenschaften von Copolymer-Mikrogelen auf Acrylamid-Basis</i>
10.2005 - 09.2008	Studium im Fach Polymer- und Kolloidchemie (Bachelor of Science) an der Universität Bayreuth <i>Thema der Bachelorarbeit: Synthese und Charakterisierung von 1,3,5-Triazinderivaten als Matrixmaterial für blau phosphoreszierende OLEDs</i>
09.1996 - 06.2005	Allgemeine Hochschulreife, Arnold-Gymnasium-Neustadt b. Coburg

Eidesstattliche Erklärung

Ich versichere hiermit, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig verfasst und keine anderen Hilfsmittel als die angegebenen benutzt habe. Alle Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten oder nicht veröffentlichten Schriften entnommen sind, habe ich in jedem einzelnen Falle durch Angabe der Quelle als Entlehnung kenntlich gemacht. Die Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegen und wurde auch noch nicht veröffentlicht.

Bielefeld, den 20.07.2015

Bastian Wedel