

---

# Maßgeschneiderte responsive Mikrogele

---

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der  
Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) im Fach Chemie der Fakultät für  
Biologie, Chemie und Geowissenschaften  
der Universität Bayreuth

vorgelegt von

**Katja von Nessen**

geboren in Zeitz

Bayreuth, Oktober 2014



---

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 2009 bis Oktober 2014 am Lehrstuhl für Physikalische Chemie I (PCI) an der Universität Bayreuth unter Betreuung von Herrn Prof. Dr. Thomas Hellweg (Universität Bielefeld) angefertigt.

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Biologie, Chemie und Geowissenschaften der Universität Bayreuth genehmigten Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.).

Dissertation eingereicht am: 31.10.2014

Zulassung durch Prüfungskommission: 05.11.2014

Wissenschaftliches Kolloquium: 20.04.2015

Amtierender Dekan:

Prof. Dr. Rhett Kempe

Prüfungsausschuss:

Prof. Dr. Stephan Förster (Erstgutachter)

Prof. Dr. Thomas Hellweg (Zweitgutachter)

Prof. Dr. Matthias Breuning (Vorsitz)

Prof. Dr. Andreas Greiner

---



---

*Für meine Familie  
und in Gedenken an meinen Papa Rudi*

---



---

*„Power comes from sharing information.  
Tell everyone everything. The more valuable the better.  
Sharing lead to connections, connections lead to collaborations  
and collaborations lead to creativity and innovation.  
Creativity and innovation are what  
change the world.“*

*Marissa Mayer*

---



# Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Dissertation wurde die Synthese submikro- und nanometer großer Hydrogellkolloide mit kontrollierter Größe sowie deren effiziente und wohldefinierte zweidimensionale Strukturierung auf einem Substrat beschrieben und die Möglichkeit einer katalytischen Anwendung untersucht.

Hydrogele sind dreidimensionale, chemisch oder physikalisch quervernetzte Polymernetzwerke, die in Wasser gequollen vorliegen und durch ihre einzigartige Netzwerkstruktur ein Quellverhalten aufweisen. Von großer Bedeutung sind sogenannte “smarte“ oder “intelligente“ Hydrogele, die auf eine Änderung eines äußeren Stimulus wie z.B. Temperatur, pH-Wert, Ionenstärke oder elektrisches Feld mit einer abrupten und reversiblen Volumenänderung reagieren. Dadurch besitzen sie eine Volumenphasenübergangstemperatur (VPTT), bei der ein Übergang von dem gequollenen in den kollabierten Zustand unter Abgabe von Wasser aus ihrem Netzwerkinneren stattfindet. Das bekannteste Mitglied der sogenannten thermoresponsiven, “intelligenten“ Gele ist ein Hydrogel auf der Basis von Poly-*N*-Isopropylacrylamid (PNIPAM) bei welchem häufig *N,N'*-Methylenbisacrylamid als Quervernetzungsreagenz verwendet wird. Aufgrund dieser einzigartigen Materialeigenschaften eröffnen sich komplett neue Anwendungsmöglichkeiten, weshalb sich PNIPAM-Hydrogele in den letzten Jahren zu einem interessanten Forschungsgebiet in Wissenschaft und Technik entwickelt haben.

Diese vorliegende Arbeit gliedert sich in drei Hauptthemenbereiche und umfasst die gezielte Synthese und Charakterisierung von maßgeschneiderten thermoresponsiven Mikrogelen sowie deren 2D-Assemblierung und deren Verwendung als Trägermaterialien für katalytische Anwendungen. Für diese Arbeit wurden thermoresponsive Mikrogele auf Basis von *N*-Isopropylacrylamid (NIPAM) und *N*-Isopropylmethacrylamid (NIPMAM) synthetisiert. PNIPAM-Mikrogele zeigen eine VPTT bei 32 °C während Poly-*N*-Isopropylmethacrylamid (PNIPMAM) Mikrogele eine VPTT zwischen 38 – 44 °C besitzen.

Der erste Teil der Arbeit umfasst die Synthese und Charakterisierung von maßgeschneiderten thermoresponsiven Mikrogelpartikeln auf Basis von PNIPMAM. Die Forschung an thermoresponsiven Materialien mit maßgeschneiderten Eigenschaften ist für die Entwicklung von neuen, innovativen und zukunftsorientierten Technologien von hoher Relevanz. Die Synthese von thermoresponsiven Mikrogelpartikeln erfolgte wahlweise mittels tensidgestützter und tensidfreier Fällungspolymerisation. Dazu wurde eine Serie von positiv und negativ geladenen PNIPMAM-Mikrogelen unter Verwendung verschiedener Tenside und Tensidkonzentrationen hergestellt. Als Tenside kamen das anionische Tensid Natriumdodecylsulfat (SDS), das kationische

---

Tensid Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) und das nicht-ionische Zuckertensid *n*-Octyl- $\beta$ -D-Glucopyranosid ( $\beta$ -C<sub>8</sub>G<sub>1</sub>) zum Einsatz. Mit Hilfe der Fällungspolymerisation konnten monodisperse, sphärische, thermoresponsive Mikrogele mit einer geringen Polydispersität synthetisiert werden. Zudem konnte gezeigt werden, dass eine Veränderung der Tensidkonzentration einen wesentlichen Einfluss auf die finale Partikelgröße der Mikrogele hat. Eine exponentielle Abnahme des hydrodynamischen Durchmessers mit zunehmender Tensidkonzentration wurde beobachtet. Die Charakterisierung der Materialien erfolgte mit Hilfe von abbildenden Methoden wie Rasterelektronenmikroskopie (SEM) und Rasterkraftmikroskopie (AFM), um die Partikelgrößen im nahezu vollständig kollabierten Zustand zu analysieren. Zusätzlich wurden winkelabhängige Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS) Messungen durchgeführt, um die in Lösung vorliegenden Durchmesser bei 20 °C für den gequollenen Zustand und bei 60 °C für den kollabierten Zustand zu ermitteln. Des Weiteren wurden temperaturabhängige PCS Messungen herangezogen, um die Quelleigenschaften der Mikrogele genauer zu untersuchen. Für eine Charakterisierung des Quellverhaltens wurde das Quellverhältnis  $\alpha$  in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt. Zusätzlich wurden Zetapotentialmessungen zur Bestimmung der Partikelladung durchgeführt.

Im zweiten Teilabschnitt wird in einer Studie gezeigt wie man eine 2D-Anordnung von kolloidalen Mikrogelpartikeln auf einer Substratoberfläche erzeugen kann. Für dieses Vorhaben wurden die Methoden Floating, Drop-Casting und Spin-Coating herangezogen. In der durchgeführten Studie hat sich erstere als am besten geeignet erwiesen. Es konnte erstmals demonstriert werden, dass großflächige 2D-Anordnungen von Mikrogelpartikeln auf einem Substrat erzeugt werden können. Zudem wurden die Vor- und Nachteile der verschiedenen Methoden herausgearbeitet und miteinander verglichen.

Im dritten Teilabschnitt wird die Verwendbarkeit der thermoresponsiven Mikrogelpartikel als Trägermaterial für verschiedene Nanopartikel bei katalytischen Anwendungen überprüft. Dazu wurden die thermoresponsiven Mikrogelpartikel über eine in-situ Nanopartikelsynthese mit Nanopartikeln beladen. Über die verwendete Konzentration an Reduktionsmittel und Precursor-Material kann die finale Nanopartikelgröße und die Beladung im Mikrogelnetzwerk gesteuert werden. Die mit Nanopartikeln beladenen Hybrid-Mikrogele wurden anschließend in einer Oxidationskatalyse eingesetzt, um deren Verwendbarkeit als Trägermaterial für katalytische Anwendungen zu überprüfen.

---

## Abstract

In this thesis, the development of sub-micron/nanometer sized tailor-made hydrogel colloids is shown, starting with their controlled synthesis, presenting efficient and well-defined structuration, and finally giving an example for a possible catalytic application of these particles.

Hydrogels are water-swollen, three-dimensional, physically or chemically cross-linked polymer networks showing a swelling behavior due their unique network structure. So-called "intelligent" or "smart" hydrogels which undergo an abrupt and reversible volume change in response to environmental stimuli like temperature, pH, ionic strength, solvent composition or electric field are of great interest. Thermoresponsive hydrogels exhibit a characteristic temperature induced volume phase transition temperature (VPTT) from a highly swollen to a collapsed state by expulsion of water from the inside of the network. A well-known and extensively studied thermoresponsive hydrogel system is based on the polymer poly-*N*-isopropylacrylamide (PNIPAM) cross-linked with *N,N'*-methylenebisacrylamide (BIS). Such materials open up many new applications. Due to their excellent material properties their study has become an interesting research area in science and technology in recent years.

This thesis deals with three main parts: the tailor made synthesis and characterization of thermoresponsive microgels, their 2D-assembly and their use as support material for nanoparticles for catalytic applications. These thermoresponsive microgels were synthesized based on *N*-isopropylacrylamide (NIPAM) and *N*-isopropylmethacrylamide (NIPMAM). PNIPAM-microgels show a VPTT at 32 °C whereas poly-*N*-isopropylmethacrylamide(PNIPMAM) microgels exhibit a VPTT between 38 – 44 °C.

The first part of the work involves the synthesis and characterization of tailor-made thermoresponsive microgels based on PNIPMAM. The synthesis was carried out by means of surfactant-assisted and surfactant-free precipitation polymerization. For this purpose, a series of positively and negatively charged PNIPMAM microgels were prepared using various surfactants and surfactant concentrations. In particular, the anionic surfactant sodium dodecyl sulfate (SDS), the cationic surfactant cetyl trimethyl ammonium bromide (CTAB) and as well the non-ionic surfactant *n*-octyl- $\beta$ -D-glucopyranosid ( $\beta$ -C<sub>8</sub>G<sub>1</sub>) were used as suitable surfactants to precisely control the size of PNIPMAM-microgels. For each surfactant the concentration was varied over a broad range below the critical micelle concentration (cmc). Using the precipitation polymerization monodisperse spherical thermoresponsive microgels could be obtained with a low polydispersity. In addition, it was shown that the variation of the experimental parameter of the surfactant concentration had a significant influence on the final particle size of the microgels. An exponential

---

decrease with increasing surfactant concentration was observed. The characterization of the materials was carried out with imaging methods, such as scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM) to analyze the particle sizes in the completely collapsed state. In addition, angle-dependent photon correlation spectroscopy (PCS) measurements were performed to determine the diameter in solution at 20 °C for the swollen state and at 60 °C for the collapsed state. Furthermore, temperature-dependent PCS measurements were performed to investigate the swelling properties of the microgels in more detail. For a characterization of the swelling behavior, the swelling ratio  $\alpha$  as a function of temperature was investigated. In addition, zeta potential measurements were carried out for determining the particle charge. Research on thermoresponsive materials with tailored properties is very crucial for the development of new, innovative and future-oriented technologies.

In the second part of the thesis, a study on a 2D-assembly of colloidal microgel particles on a substrate surface is shown. The methods floating, drop-casting and spin-coating were used for this project. All these methods are particularly well suited for the production of 2D-assemblies. The various advantages and disadvantages are compared.

In the third part of the thesis, the availability of thermoresponsive microgel as a carrier material for various nanoparticles for catalytic applications is checked. For this purpose, the thermoresponsive microgel particles were loaded with nanoparticles by an in-situ nanoparticle synthesis. Depending on the used concentration of the reducing agent and precursor material, the final nanoparticle size and the nanoparticle loading can be controlled in the microgel. Additionally, the nanoparticle loaded hybrid microgels were then used in an oxidation catalysis to check their performance as a carrier material for catalytic applications.

---

---

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Hydrogele: „intelligente“ Materialien</b>	<b>1</b>
1.1. Hybrid-Mikrogele . . . . .	4
1.2. Optoelektronische Eigenschaften der Hybrid-Mikrogele . . . . .	5
1.3. Mikrogel-Hybridpartikel in der Katalyse . . . . .	6
<b>2. Synthese responsiver Mikrogele</b>	<b>9</b>
2.1. Tenside für die Mikrogelsynthesen . . . . .	10
2.2. Tensidfreie Fällungspolymerisation . . . . .	11
2.3. Tensidstabilisierte Fällungspolymerisation . . . . .	13
<b>3. Methodenteil</b>	<b>15</b>
3.1. 2D-kolloidale Anordnung von Mikrogelen . . . . .	15
3.1.1. Spin-Coating . . . . .	16
3.1.2. Drop-Casting . . . . .	17
3.1.3. Floating . . . . .	18
3.2. Charakterisierungsmethoden . . . . .	19
3.2.1. Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS) . . . . .	19
3.2.1.1. Messaufbau . . . . .	20
3.2.1.2. Theorie . . . . .	21
3.2.2. Elektronenmikroskopie . . . . .	23
3.2.2.1. Elektronenmikroskopische Grundlagen . . . . .	23
3.2.2.2. Wechselwirkungsprozesse in der Rasterelektronenmikroskopie . . . . .	25
3.2.2.3. Wechselwirkungsvolumen . . . . .	26
3.2.2.4. Aufbau und Funktionsweise eines Rasterelektronenmikroskops . . . . .	27
3.2.3. Rasterkraftmikroskopie (AFM) . . . . .	29
3.2.3.1. Theoretische Grundlagen . . . . .	29
3.2.3.2. Betriebsmodi . . . . .	31
<b>4. Materialien und Experimentelle Durchführung</b>	<b>33</b>
4.1. Materialien . . . . .	33
4.2. Experimentelle Durchführung der Synthesen . . . . .	34
4.2.1. Synthesen der Mikrogele/Hybridmikrogele . . . . .	34

4.2.1.1.	Tensidfreie Fällungspolymerisation zur Herstellung von Mikrogelen . . . . .	34
4.2.1.2.	Tensidgestützte Mikrogelsynthesen von PNIPMAM-Mikrogelen . . . . .	35
4.2.1.3.	In-situ Nanopartikelsynthese zur Herstellung von Hybridmikrogelen . . . . .	37
4.2.2.	Aufreinigung der Mikrogele . . . . .	37
4.2.2.1.	Zentrifugation . . . . .	37
4.2.2.2.	Ultrafiltration . . . . .	38
4.3.	Angewandte Charakterisierungsmethoden und deren Probenpräparation . . . . .	39
4.3.1.	Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS) . . . . .	39
4.3.2.	Rasterelektronenmikroskopie (REM) . . . . .	39
4.3.3.	Rasterkraftmikroskopie (AFM) . . . . .	40
4.3.4.	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) . . . . .	40
4.3.5.	Zetapotential ( $\zeta$ -) Messungen . . . . .	41
4.3.6.	UV/VIS-Spektroskopie . . . . .	41
4.3.7.	Gaschromatographie (GC) . . . . .	41
4.4.	Probenpräparation zur 2D-Assemblierung von Mikrogelen . . . . .	42
4.4.1.	Spin-Coating . . . . .	42
4.4.2.	Drop-Casting . . . . .	42
4.4.3.	Floating . . . . .	42
<b>5.</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>45</b>
5.1.	Maßgeschneiderte PNIPMAM-Mikrogele . . . . .	45
5.1.1.	PNIPMAM-Mikrogele synthetisiert mit SDS . . . . .	45
5.1.2.	PNIPMAM-Mikrogele synthetisiert mit CTAB . . . . .	56
5.1.3.	Vergleich der Mikrogelserien PNIPMAM-SDS und PNIPMAM-CTAB . . . . .	64
5.1.4.	PNIPMAM-Mikrogele synthetisiert mit $\beta$ -C <sub>8</sub> G <sub>1</sub> . . . . .	67
5.2.	2D-Assemblierung von Mikrogelen . . . . .	73
5.2.1.	Floating . . . . .	73
5.2.2.	Drop-Casting . . . . .	81
5.2.3.	Spin-Coating . . . . .	85
5.3.	Kompositpartikel aus anorganischen Nanopartikeln und kolloidalen Trägersystemen . . . . .	89
5.3.1.	Einführung . . . . .	89
5.3.2.	Ergebnisse . . . . .	91
5.3.2.1.	Synthese . . . . .	92
5.3.2.2.	Beladung der Mikrogele mit Nanopartikeln . . . . .	92
5.3.2.3.	Charakterisierung . . . . .	95
5.3.2.4.	Katalyse . . . . .	98
<b>6.</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>103</b>
<b>7.</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>107</b>

<b>A. Anhang</b>	<b>119</b>
A.1. Abkürzungsverzeichnis . . . . .	119
A.2. Index der Variablen . . . . .	121
A.3. Abbildungsverzeichnis . . . . .	123
A.4. Tabellenverzeichnis . . . . .	131
A.5. Publikationen . . . . .	133
A.6. Posterbeiträge und Konferenzen . . . . .	133
<b>B. Danksagung</b>	<b>135</b>
<b>C. Versicherungen und Erklärungen</b>	<b>137</b>



# 1. Hydrogele: „intelligente“ Materialien

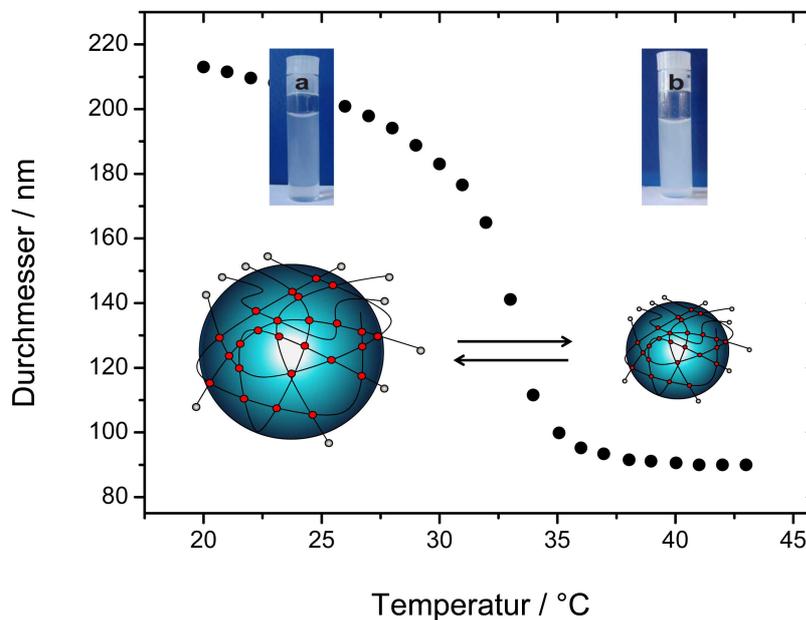
Hydrogele sind dreidimensionale, chemisch oder physikalisch quervernetzte Polymernetzwerke, die in Wasser gequollen vorliegen. Während eine physikalische Quervernetzung aufgrund von Wasserstoffbrückenbindungen, Coulomb-Wechselwirkungen, Van-der-Waals Kräften oder molekularen Verschlaufungen entsteht, basiert die stabilere chemische Quervernetzung auf kovalenten Bindungen. Da Hydrogele ein Vielfaches ihres Eigengewichts an Wasser speichern können, zeichnen sie sich durch einen hohen Wassergehalt aus. Ein gequollenes Hydrogel kann bis zu 99,7 % aus Wasser bestehen [1]. Eine weitere Besonderheit ist das viskoelastische Verhalten [2, 3, 4, 5], was dadurch gekennzeichnet ist, dass sowohl Feststoff- als auch Flüssigkeitseigenschaften [6, 7, 8] nebeneinander vorliegen. Die feststoffähnlichen Eigenschaften resultieren aus den Quervernetzungen, die für eine bestimmte mechanische Stabilität sorgen, während der hohe Solvensanteil im Gel zu den fluidähnlichen Transporteigenschaften führt.

Hydrogele finden im Alltag bereits zahlreiche Anwendungen wie z.B. als Superabsorber in diversen Hygieneartikeln, als Kontaktlinsenmaterialien oder als Materialien zur Wundbehandlung. Aber auch natürliche Hydrogele sind weit verbreitet; so bestehen pflanzliche, tierische und menschliche Zellen häufig aus einer gelartigen Struktur. Aufgrund ihrer Größenordnung lassen sich Hydrogele in Mikrogele mit Dimensionen zwischen 10 und 1000 nm und Makrogele mit typischen Größen  $> 1000$  nm unterteilen. Beide unterscheiden sich neben ihrer Größe auch hinsichtlich ihres Quellverhaltens und ihrer Netzwerkstruktur.

Von großer Bedeutung sind sogenannte „smarte“ oder „intelligente“ Hydrogele, die auf eine Änderung eines äußeren Stimulus wie z.B. Temperatur [9, 10], pH-Wert [11, 12, 13, 14], Ionenstärke [15, 16] oder elektrisches Feld [17, 18] mit einer abrupten und reversiblen Volumenänderung reagieren. Derartige Materialien eröffnen viele neue Anwendungsmöglichkeiten, weshalb sich Hydrogele in den letzten Jahren aufgrund ihrer hervorragenden Materialeigenschaften zu einem interessanten Forschungsgebiet in Wissenschaft und Technik entwickelt haben. Durch ihre Eigenschaften wie Wasserspeicherkapazität, Elastizität, Weichheit, Biokompatibilität und ihrer Fähigkeit auf äußere Reize zu reagieren, finden sie Anwendung als Wirkstofftransportsysteme zur kontrollierten Medikamentenfreisetzung [19, 20, 21, 22], als photonische Kristalle für optische Anwendungen [23, 24], als aktive Trägerpartikel für Katalysatoren [25] und als Sensoren und Aktuatoren im biomedizinischen Bereich [26, 27, 28].

Zu einem der am meisten untersuchten temperatursensitiven Polymere zählt das Poly-*N*-Isopropylacrylamid (PNIPAM). Das lineare Polymer besitzt eine untere kritische Mischungstemperatur (engl.: lower critical solution temperature, LCST) bei  $32^{\circ}\text{C}$  in Wasser [29]. Quervernetzte

Hydrogele weisen entsprechend eine Volumenphasenübergangstemperatur (VPTT) auf, die nahe der LCST des linearen Polymers liegt. Das erste PNIPAM-Mikrogel wurde 1986 von Pelton und Chibante synthetisiert [30]. Für dieses Mikrogel wurde anhand von rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen ein Partikeldurchmesser von 500 nm im kollabierten Zustand ermittelt. In Abbildung 1 ist das thermosensitive Quellverhalten eines PNIPAM-Mikrogels in Lösung beim Übergang von dem gequollenen in den kollabierten Zustand dargestellt, wobei die starke Volumenabnahme durch den Ausschluss von Wasser aus dem Netzwerkinneren bedingt ist. Die Trübung beim Übergang von den gequollenen in den kollabierten Zustand ist bedingt durch eine Änderung des Brechungsindexes.



**Abb. 1:** Darstellung des Volumenphasenübergangs eines PNIPAM-Mikrogels mit 5 mol%  $N,N'$ -Methylenbisacrylamid (BIS)-Quervernetzergehalt in Wasser anhand einer typisch erhaltenen Quellkurve.

Das thermosensitive Quellverhalten ist auf Polymer-Polymer, Polymer-Lösungsmittel und Lösungsmittel-Lösungsmittel Wechselwirkungen zurückzuführen. Bei einer Temperatur unterhalb der VPTT sind die Polymer-Lösungsmittel Wechselwirkungen enthalpisch günstiger als die Polymer-Polymer Wechselwirkungen, da es zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den hydrophilen Amid-Gruppen des Polymers und des Lösungsmittels kommt. Zusätzlich bilden sich käfigartige Anordnungen von Wassermolekülen um die hydrophoben Isopropyl-Gruppen aus. Dieses Phänomen wird als hydrophober Effekt bezeichnet. Mit einer steigenden Temperatur werden die Wasserstoffbrückenbindungen instabil und brechen auf. Folglich nimmt die Unordnung der Wassermoleküle, die aus dem Polymernetzwerk austreten, zu. Gleichzeitig kommt es zu einer Zunahme der hydrophoben Wechselwirkungen zwischen den Isopropyl-Gruppen. Da hier die

Polymer-Polymer Wechselwirkungen stärker als die Polymer-Lösungsmittel Wechselwirkungen sind, kommt es zu einer Phasenseparation des Polymers mit einem entropiebedingten Wasserverlust. Ein wichtiger Parameter, um die Quellkapazität von Mikrogelen zu charakterisieren, ist das Quellverhältnis  $\alpha$  (siehe Gleichung 1), welches definiert ist als Verhältnis aus Partikelvolumen im kollabierten Zustand ( $V_{kollabiert}$ ) zu Partikelvolumen im gequollenen Zustand ( $V_{gequollen}$ ). Analog dazu kann das Quellverhältnis  $\alpha$  auch als Verhältnis von Partikelradius im kollabierten Zustand ( $R_h$ ) zu Partikelradius im vollständig gequollenen Zustand ( $R_0$ ) ausgedrückt werden.

$$\alpha = \frac{V_{kollabiert}}{V_{gequollen}} = \left(\frac{R_h}{R_0}\right)^3 \quad (1)$$

Die Quellkapazität eines Hydrogels ist stark von der Quervernetzung der Polymernetzwerkstruktur abhängig. Stark quervernetzte Hydrogele weisen eine schlechtere Quellkapazität und Flexibilität auf als schwächer quervernetzte Hydrogele. Dieser Effekt wurde anhand von Poly-*N*-Isopropylmethacrylamid (PNIPMAM)-Mikrogelen von Guillermo *et al.* mit Hilfe von NMR-Techniken untersucht [31]. Dabei wurde ein Quervernetzungsgradient festgestellt, bei dem sich die relative Größe des stärker vernetzten Innenbereichs mit einer zunehmenden Quervernetzerkonzentration erhöht. Für die Ausbildung einer homogenen Netzwerkstruktur ist das Reaktivitätsverhältnis zwischen Monomer und Quervernetzer sehr entscheidend. Eine inhomogene Netzwerkstruktur entsteht, falls die Reaktivität des Quervernetzers zu hoch oder zu niedrig im Vergleich zur Reaktivität des Monomers ist, da die Quervernetzungsgeschwindigkeit im Vergleich zum Kettenwachstum am Anfang oder am Ende der Reaktion höher ist. Die tensidgestützte oder tensidfreie Fällungspolymerisation zur Synthese von PNIPAM-Mikrogelpartikeln erfolgt häufig unter Verwendung des bifunktionellen Quervernetzers *N,N'*-Methylenbisacrylamid (BIS), da Monomer und Quervernetzer eine gewisse strukturelle Ähnlichkeit besitzen. Allerdings besitzt dieser Quervernetzer eine etwas schnellere Polymerisationsgeschwindigkeit als das Monomer NIPAM, weshalb daraus eine inhomogene Quervernetzerverteilung resultiert [32, 33]. PNIPAM-Makrogele, die mit BIS quervernetzt sind, werden gewöhnlich mittels Lösungspolymerisation im Bulk bei RT hergestellt. Da bei dieser Präparation bei Temperaturen unterhalb der VPTT von PNIPAM gearbeitet wird, was wiederum guten Lösungsmittelbedingungen entspricht, resultiert daraus ein Makrogele mit einer homogenen Quervernetzerverteilung. Die treibende Kraft für das Quellen ist bei beiden Gelarten die gleiche, jedoch ist der zeitliche Ablauf des Quellprozesses stark von der Größe des Gels abhängig. Daher besitzen Mikrogele eine schnellere Quell-/Schrumpfungskinetik und erreichen ihren Gleichgewichtszustand nach einer Temperaturänderung in weniger als einer Sekunde während Makrogele eine sehr lange Zeit von Minuten bis Tagen benötigen, um auf einen äußeren Reiz zu reagieren.

Weiterhin können Mikrogele mit verschiedener Zusammensetzung synthetisiert werden, indem durch Copolymerisation mit organischen Comonomeren verschiedene Funktionalitäten in das Gelnetzwerk eingebaut werden. Die Copolymerisation mit einem hydrophilen Comonomer wie

Acrylsäure führt zu einer Erhöhung der Volumenphasenübergangstemperatur [13, 34], wohingegen hydrophobe Comonomere wie *N*-tert-Butylacrylamid eine Erniedrigung der Volumenphasenübergangstemperatur [35] bewirken. Des Weiteren können komplexere Morphologien realisiert werden. Zum Beispiel Kern-Schale Strukturen, bei denen Kern und Schale eine unterschiedliche Zusammensetzung aufweisen. Derartige Systeme wurden von Richter *et al.* untersucht, wobei doppelt temperatursensitive Mikrogele mit einem Kern aus PNIPAM und einer Schale aus PNIPMAM und umgekehrt hergestellt wurden [36].

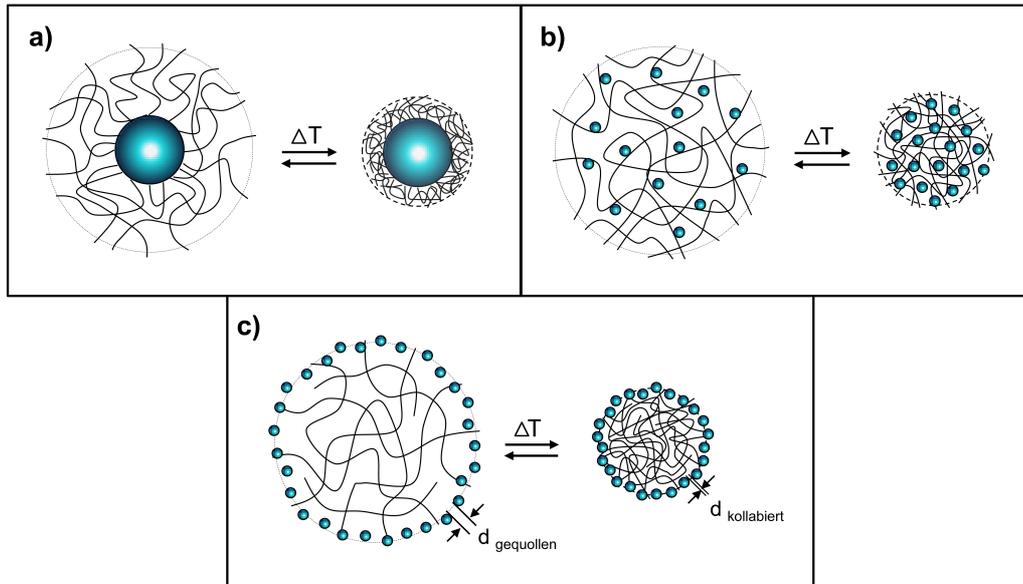
Neben der Kontrolle der chemischen Zusammensetzung spielt auch die Größenkontrolle der Partikel eine entscheidende Rolle, da für spezifische Anwendung spezielle Partikelgrößen benötigt werden. Für PNIPAM-Mikrogele können verschiedene Arbeiten über die kontrollierte Größenvariation durch Variation der Tensidkonzentration während des Polymerisationsprozesses gefunden werden [37, 38]. Die Zugabe eines Tensids bewirkt eine Reduzierung der Grenzflächenspannung, was sich letztendlich in einer Partikelgrößenreduktion bemerkbar macht.

## 1.1. Hybrid-Mikrogele

In einem Hybridmaterial werden die Eigenschaften von zwei unterschiedlichen Materialien auf einer molekularen Skala vereint, wodurch sich Materialien mit vorteilhaften oder völlig neuen, durch Synergieeffekte entstandenen Eigenschaften kreieren lassen. Dabei kann z.B. eine dieser Komponenten anorganischer und die andere Komponente organischer Natur sein. In den letzten Jahren ist das Interesse an Hybridsystemen bestehend aus anorganischen Nanopartikeln und organischen Mikrogelkomponenten drastisch gestiegen. Der Vorteil derartiger Materialien liegt darin, dass diese Systeme magnetische [39, 40, 41, 42], optische [43, 44, 45, 46] oder katalytische [25, 47] Eigenschaften von Nanopartikeln mit den stimuli-sensitiven Eigenschaften von Mikrogelen vereinen. Viele verschiedene Materialien wie Silica, Gold, Silber, Quantum Dots oder magnetische Materialien wie  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  können als anorganische Komponente für organisch-anorganische Hybrid-Mikrogele verwendet werden. Dies bietet die Möglichkeit maßgeschneiderte Hybridmaterialien für spezielle Anwendungen herzustellen. Für eine Anwendung z.B. in der Sensor Technologie ist es notwendig ein Material mit optischen Eigenschaften zu erzeugen, welches zusätzlich eine Temperatursensitivität aufweist. Hier stellt PNIPAM mit einer VPTT bei  $32^\circ\text{C}$  oder PNIPMAM mit einer VPTT bei  $44^\circ\text{C}$  ein geeignetes organisches Material dar. Als anorganische Materialien können Gold- oder Silber-Nanopartikel verwendet werden, die in Abhängigkeit von der Partikelgröße und Partikelform wohldefinierte Plasmonenresonanzbanden im UV- und nahen IR-Bereich zeigen.

Grundsätzlich gibt es viele verschiedene Möglichkeiten anorganische Nanopartikel mit Mikrogelen zu kombinieren. Abbildung 2 zeigt drei verschiedene Typen von Nanopartikel-Mikrogel-Hybridmaterialien: a) Kern-Schale Partikel [48, 49, 50, 51, 52] mit anorganischem Kern und organischer Schale, b) Mikrogele gefüllt mit Nanopartikeln [53, 54, 50, 47] und c) Mikrogele

bedeckt mit Nanopartikeln [44, 45, 46]. Neben der Vielzahl an Publikationen zu sphärischen Partikeln gibt es auch zahlreiche Veröffentlichungen zu verschiedenartigen Nanopartikelgeometrien wie Stäbchen oder Plättchen. Aus Abbildung 2 ist deutlich zu erkennen, dass ein temperatur-induziertes Kollabieren des thermosensitiven Mikrogels die Verteilung der Nanopartikel und die Form des gesamten Hybridsystems beeinflusst, was dazu führt, dass sich Eigenschaften der anorganischen Komponenten verstärken oder abschwächen können.



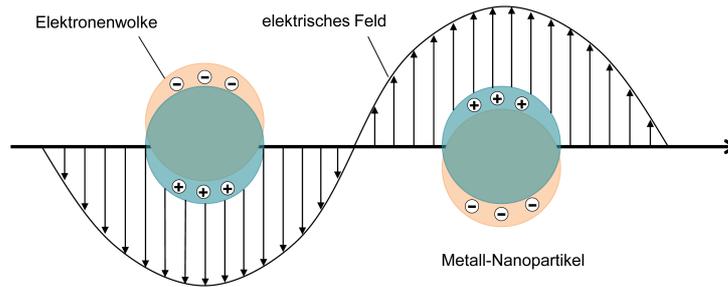
**Abb. 2:** Schematische Darstellung der verschiedenen thermosensitiven Hybrid-Mikrogelsysteme, a) Kern-Schale Partikel, b) Mikrogele, die Nanopartikel innerhalb des Netzwerkes enthalten, c) Mikrogele, die bedeckt von Nanopartikeln sind.

Im Fall von Au@PNIPAM Kern-Schale Partikeln konnte gezeigt werden, dass das Maximum der Plasmonenresonanzbande mit zunehmender Temperatur zu höheren Wellenlängen verschoben werden kann, was auf das Kollabieren der PNIPAM-Schale zurückzuführen ist [43, 55]. Falls ein katalytisch aktives Material wie Gold oder Palladium als anorganische Komponente für das Hybridmaterial verwendet wird, kann die katalytische Aktivität des Metalls durch eine Temperaturerhöhung erniedrigt werden. Dies kann auf eine Veränderung der Maschenweite im Netzwerk zurückgeführt werden. Die Maschenweite hat einen starken Einfluss auf die Zugänglichkeit der katalytisch aktiven Nanopartikel.

## 1.2. Optoelektronische Eigenschaften der Hybrid-Mikrogele

Hybrid-Mikrogele besitzen durch eingelagerte Nanopartikel (z.B. Au, Ag) im Netzwerk besondere optoelektronische Eigenschaften, die aus der Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung resultieren. Die Nanopartikel können aufgrund ihrer geringen Größe im elektrischen Feld oszillie-

ren. Eine kollektive Bewegung aller Elektronen in einem elektrischen Feld einer Lichtwelle führt zu der sogenannten Plasmonenschwingung. Dabei werden die Leitungselektronen des Metalls bei bestimmten Frequenzen zur Oszillation angeregt und schwingen um die positiv geladenen Kerne. Bei Metall-Nanopartikeln mit einer hinreichend kleinen Partikelgröße schwingt die gesamte Elektronenwolke relativ zum Kristallgitter des Partikels (Abb. 3), wodurch es zur Ausbildung einer intensiven Absorptionsbande kommt.



**Abb. 3:** Darstellung der Plasmonenanregung auf Nanopartikel durch ein externes E-Feld.

Eine Substanz zeigt eine sehr intensive Farbigkeit, wenn die Anregungsfrequenz im Bereich des sichtbaren Lichts liegt. Sphärische Gold-Nanopartikel weisen ein Absorptionsmaximum bei ca. 530 nm auf. Die Lage und Form der Absorptionsbande wird primär durch Form und Größe der Partikel bestimmt. Mit einem zunehmenden Partikeldurchmesser wird die Lage der Bande in den längerwelligeren Bereich des elektromagnetischen Spektrums verschoben.

### 1.3. Mikrogel-Hybridpartikel in der Katalyse

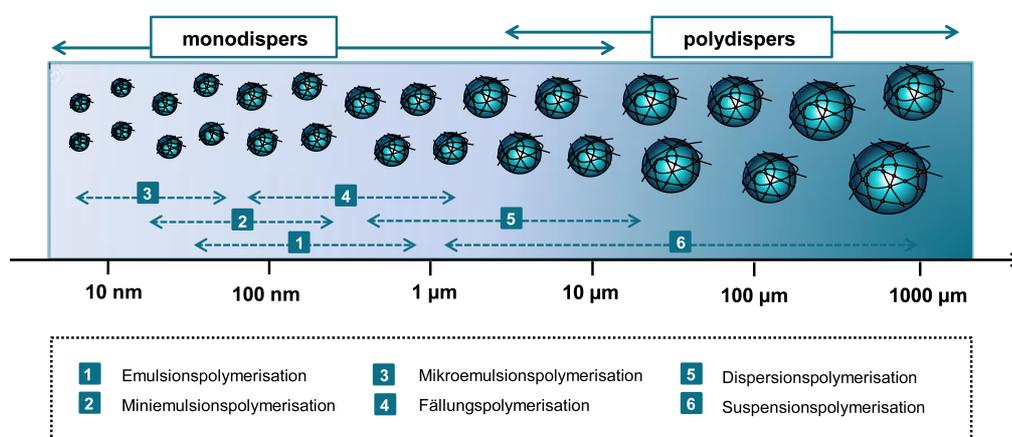
Gold-Nanopartikel weisen aufgrund ihres großen Verhältnisses von Oberflächenatomen zu Atomen im Inneren des Materials katalytische Eigenschaften auf, die vom korrespondierenden makroskalierten Material deutlich abweichen. Da die Oberflächenatome in der Regel keine abgesättigte Valenz besitzen und noch freie Orbitale vorliegen, können diese in Wechselwirkung mit Molekülen der Umgebung treten. Diese Eigenschaft kann man sich für die Anwendung in der Katalyse zu Nutze machen. So ist es beispielsweise möglich Hybridsysteme bestehend aus kolloidalen Mikrogel-Trägerpartikeln und anorganischen Metall-Nanopartikeln als Katalysatorsysteme zu verwenden. Ballauff und Kempe *et al.* zeigten bereits anhand von Oxidationskatalysen die katalytische Aktivität von Pt-, Rh- und Au-beladenen Kern-Schale Mikrogel-Trägersystemen [56]. Mikrogele eignen sich besonders gut als Trägersysteme, da sie eine reversible temperaturabhängige Größenänderung aufweisen. Außerdem verhindern die Mikrogele durch eine Immobilisation der Nanopartikel deren Aggregation und sorgen somit für eine kolloidale Stabilität. Derartige Trägermaterialien lassen sich über einfache Herstellungsverfahren synthetisieren, wobei Partikelgrößen maßgeschneidert auf

das jeweilige Anwendungsgebiet abgestimmt werden können. Durch den Einbau von funktionellen Gruppen können zusätzlich Trägersysteme realisiert werden, die sensitiv auf unterschiedliche Reize wie z.B. Temperatur, pH-Wert oder Ionenstärke reagieren. Für die Anwendung als Katalysator muss das Konzept der „Grünen Chemie“ berücksichtigt werden, welches für die chemische Industrie eine hohe Priorität hat. Der Katalysator muss daher bestimmte Anforderungen erfüllen, um dem wirtschaftlichen Aspekt gerecht zu werden. Hierzu zählen milde Reaktionsbedingungen, einfache Entfernung des Katalysators und geringes Leaching der Metall-Nanopartikel im Produkt. Daher werden Trägersysteme benötigt, die sich leicht vom Reaktionsprodukt abtrennen lassen beispielsweise durch Filtration oder Zentrifugation. Zudem sollten sie eine Langzeitstabilität aufweisen, einfach in der Handhabung sein und die metallischen Nanopartikel vor Koagulation schützen. Zusätzlich sollte das Trägersystem während der Katalysatorrückgewinnung hinreichend stabil sein. Mikrogel stabilisierte Metall-Nanopartikel können als quasi-homogene Katalysatoren gesehen werden, die die Vorteile von homogener und heterogener Katalyse, wie hohe Aktivität und einfache Abtrennung für Wiederverwendung, vereinen.



## 2. Synthese responsiver Mikrogele

Die Herstellung von responsiven Mikrogelelen kann durch vielfältige Synthesestrategien erfolgen. In Abbildung 4 sind in einer Übersicht die verschiedenen Methoden aufgezeigt, mit denen Mikrogele unterschiedlicher Größe synthetisiert werden können. Einen guten Überblick über die verschiedenen Synthesestrategien zur Herstellung von kolloidalen Partikeln können den Referenzen [57, 58, 59, 60, 61, 62, 63] entnommen werden. Im folgenden werden daraus nun die grundlegenden Aspekte zur Fällungspolymerisation kurz zusammengefasst. Die Fällungspolymerisation gehört zu einer der am meisten verwendeten Methoden zur Herstellung von thermoresponsiven Mikrogelelen, da mit dieser Synthesestrategie eine flexible Kontrolle über wichtige physikochemische Eigenschaften wie Größenverteilung, Oberflächenladung, chemische Zusammensetzung und Mikrostruktur von Mikrogelelen erreicht werden kann.

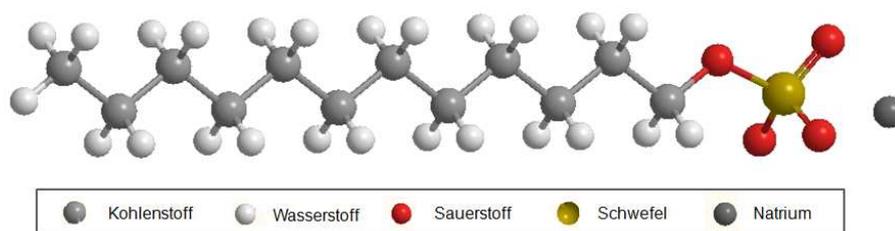


**Abb. 4:** Übersicht über die vielfältigen Synthesestrategien responsiver Mikrogele. Graphik basierend auf J.-W. Kim [64].

Da in dieser Arbeit sowohl die tensidfreie, als auch die konventionelle, tensidstabilisierte Fällungspolymerisation zur Herstellung von Mikrogelelen angewandt wurde, sollen in den folgenden Abschnitten beide Methoden im Detail betrachtet werden. Zuvor werden jedoch die Eigenschaften von Tensiden erläutert, da diese für die tensidgestützte Fällungspolymerisation von großer Bedeutung sind.

## 2.1. Tenside für die Mikrogelsynthesen

Tenside spielen bei der Synthese von Mikrogelelen eine wichtige Rolle. Sie sind amphiphile Moleküle, die aus einer hydrophilen, polaren Kopfgruppe und einem hydrophoben, unpolaren Molekülrest zusammengesetzt sind. Der hydrophobe Molekülteil besteht in der Regel aus linearen oder verzweigten Alkylketten. Eine Klassifizierung der Tenside lässt sich nach der strukturellen Beschaffenheit der hydrophilen Kopfgruppe durchführen. Man unterscheidet hierbei zwischen anionischen, kationischen, nicht-ionischen und zwitterionischen Tensiden. Abbildung 5 illustriert anhand des anionischen Tensids Natriumdodecylsulfat (SDS) den amphiphilen Molekülaufbau.



**Abb. 5:** Schematischer Molekülaufbau des anionischen Tensids SDS.

Anionische Tenside stellen eine bedeutende Gruppe der grenzflächenaktiven Verbindungen dar und besitzen eine negativ geladene funktionelle Kopfgruppe. Vorzugsweise handelt es sich dabei um Carboxylate, Sulfate oder Sulfonate. Kationische Tenside weisen eine positiv geladene hydrophile Kopfgruppe auf, die insbesondere funktionelle Gruppen auf Stickstoffbasis enthält. Dabei handelt es sich überwiegend um quaternäre Ammoniumverbindungen. Ionische Tenside bewirken in einer Emulsion bzw. Suspension hauptsächlich eine elektrostatische Stabilisierung, wobei eine Annäherung von Partikeln oder Tröpfchen durch die elektrostatische Abstoßung zwischen den ionischen Gruppen verhindert wird. Nicht-ionische Tenside enthalten in ihrem hydrophilen Molekülsegment ungeladene Polyether- oder Polyhydroxyfunktionen. Bekannte Vertreter aus dieser Gruppe sind Fettalkoholpolyglykoether und Zuckertenside. Die Adsorption von nicht-ionischen Tensiden bewirkt hingegen eine sterische Stabilisierung der Partikel oder der Emulsionstropfen. Amphothere Tenside enthalten anionische und kationische Gruppen und liegen in Abhängigkeit vom pH-Wert infolge ihres zwitterionischen Charakters als Anion- oder Kationensid vor.

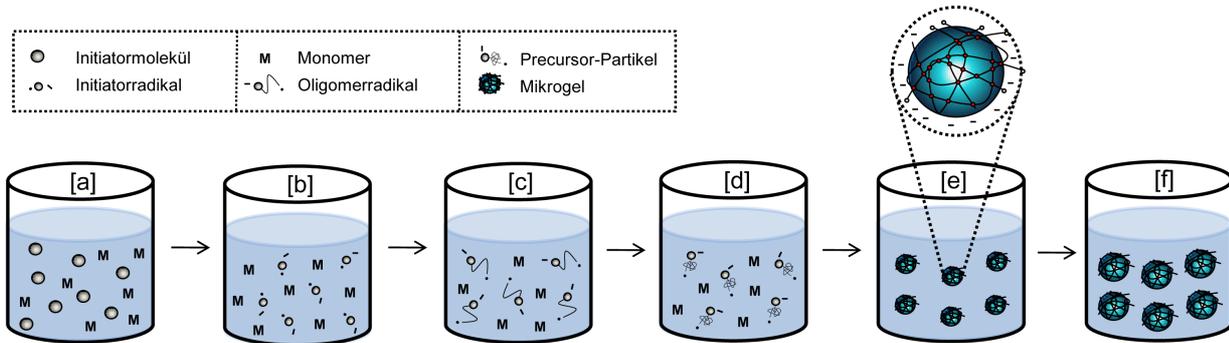
Tenside lagern sich aufgrund ihres amphiphilen Charakters gerne an Phasengrenzflächen an und bilden einen monomolekularen Film aus. Die Tensidmoleküle orientieren sich mit ihren hydrophilen Kopfgruppen zur polaren wässrigen Phase, während sich die hydrophoben Molekülreste zur unpolaren Phase ausrichten. Infolgedessen setzen sie die Grenzflächenspannung herab und verändern darüber hinaus die Benetzungseigenschaften. Ein wichtiger Parameter bei Tensiden ist die kritische Mizellkonzentration (cmc), die der Tensidkonzentration entspricht, bei der eine spontane, reversible Selbstaggregation der Tensidmoleküle zu Mizellen einsetzt.

## 2.2. Tensidfreie Fällungspolymerisation

Die tensidfreie Fällungspolymerisation eines temperatursensitiven NIPAM-basierten Mikrogeles wurde erstmals 1986 von Robert Pelton und Philip Chibante durchgeführt [30]. Anhand von TEM-Messungen konnte für die synthetisierten Partikel ein Partikeldurchmesser von 500 nm im kollabierten Zustand ermittelt werden. Freitag *et al.* berichteten von der tensidfreien Synthese von thermoresponsiven Poly-(*N,N'*-Diethylacrylamid)(PNDEAm) Mikrogele [65]. In ihrer Studie untersuchten sie den Einfluss der Rührgeschwindigkeit auf die Mikrogelepartikelgröße. Es konnte gezeigt werden, dass die Mikrogelepartikelgröße mit zunehmender Rührgeschwindigkeit für das PNIPAM-Referenzmikrogele von 1110 nm auf 886 nm abnimmt, jedoch konnte kein signifikanter Einfluss der Rührgeschwindigkeit für PNDEAm-Mikrogele beobachtet werden. Hier wurde eine konstante Mikrogelepartikelgröße von 870 nm erhalten. Eine weitere Möglichkeit die Größe und die Quelleigenschaften unter tensidfreien Bedingungen zu beeinflussen, kann durch die Verwendung verschiedenartiger Quervernetzer erreicht werden. Hellweg *et al.* zeigten dies anhand von PNIPAM-Mikrogele, die unter Verwendung von unterschiedlichen Quervernetzern wie *N,N'*-Methylenbisacrylamid (BIS), Ethylenglycoldimethacrylat (EGDMA) und Triethylenglycoldimethacrylat (TREGDMA) synthetisiert wurden [66]. Der konventionelle Quervernetzer BIS diente dabei als Referenz. Für die BIS-, EGDMA- und TREGDMA basierten Mikrogelepartikel wurden hydrodynamische Radien von 273, 356 und 444 nm erhalten. Es konnte gezeigt werden, dass geringere Polydispersitäten und größere Quellkapazitäten für Mikrogele erhalten wurden, die mit Quervernetzern auf Ethylenglycol-Basis synthetisiert wurden. Die Quervernetzer auf Ethylenglycol-Basis besitzen im Vergleich zum Quervernetzer auf Acrylamid-Basis eine höhere Flexibilität, womit die Autoren den Partikelgrößen- und Quellkapazitätsunterschied begründen.

Abbildung 6 veranschaulicht schematisch den Mechanismus einer tensidfreien Fällungspolymerisation zur Herstellung eines thermosensitiven PNIPAM-Mikrogeles. Bei einer Fällungspolymerisation liegen alle Komponenten einschließlich Monomer, Comonomer, Quervernetzer und Initiator gelöst in Wasser vor [Bild a]. Die Mikrogelepartikelbildung erfolgt über einen homogenen Nukleierungsmechanismus [57]. Bei einer Polymerisationstemperatur von 50 – 80 °C findet ein thermischer Zerfall der Initiatormoleküle statt und freie wasserlösliche Radikale werden erzeugt [Bild b]. Häufig kommen Peroxidinitiatoren wie Kaliumperoxodisulfat (KPS) oder Ammoniumperoxodisulfat (APS) und Azo-Initiatoren wie 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid (V-50) zum Einsatz. Die gebildeten Radikale wachsen, indem sie mit dem in der Reaktionslösung vorhandenen wasserlöslichen Monomer reagieren und Oligomerradikale bilden [Bild c]. Ab einer kritischen Kettenlänge werden die Oligomerradikale wasserunlöslich, knäulen sich und bilden Vorstufen-Partikel, die auch als Precursor-Partikel bezeichnet werden [Bild d]. Der Grund hierfür ist die Polymerisationstemperatur, die oberhalb der VPTT des gebildeten Polymers liegt. Die instabilen Precursor-Partikel können nun aufgrund der starken Polymer-Polymer

Wechselwirkungen oberhalb der VPTT durch verschiedene Mechanismen wachsen [Bild e]. Zum einen können sie aggregieren, um große, kolloidal stabile Polymerpartikel zu bilden. Zum anderen können sie sich auf der Oberfläche von bereits gebildeten Polymerpartikeln abscheiden. Eine dritte Möglichkeit des Wachstums der Precursor-Partikel kann durch Addition von Monomeren oder von Oligoradikalen erfolgen.

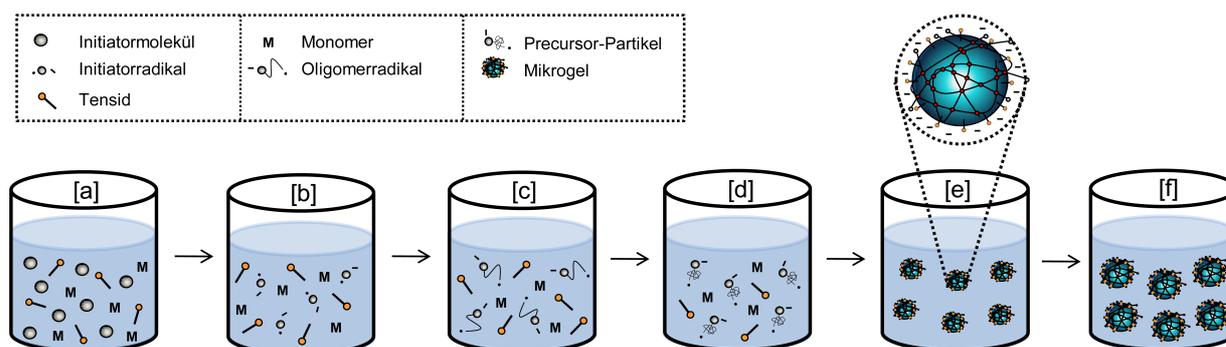


**Abb. 6:** Mechanismus der tensidfreien Fällungspolymerisation: [a] Ausgangspunkt mit homogener Lösung von Monomer, gegebenenfalls Comonomer und Initiatormolekülen bei RT, [b] Generierung von Initiatorradikalen durch thermischen Zerfall der Initiatormoleküle bei  $T=80\text{ °C}$ , [c] Generierung von Oligomerradikalen, [d] Precursor-Partikel, [e] Partikelwachstum, [f] gequollene Mikrogele bei RT.

Mikrogele, die eine kritische Größe erreicht haben, werden durch einen elektrostatischen Stabilisierungsmechanismus stabilisiert. Die Ladungen resultieren von den Initiator-Fragmenten, die während des Nukleierungs- und Wachstumsprozesses in die Polymerketten eingebaut werden. In dieser Phase befinden sich die Mikrogele in einem kollabierten Zustand, enthalten jedoch immer noch relativ viel Wasser. Das stellt einen prinzipiellen Unterschied zwischen einer Fällungspolymerisation und einer klassischen Emulsionspolymerisation von wasserunlöslichen Monomeren wie Styrol oder Butylacrylat dar, wobei Latex-Partikel mit einer kompakteren Struktur während des Polymerisationsprozesses gebildet werden. Nachdem die Polymerisation beendet ist und das Reaktionsgemisch auf RT abgekühlt wird, beginnen die Mikrogele zu quellen und bilden an ihrer Oberfläche eine „haarige“ Morphologie, da sich die Temperatur unterhalb der VPTT der Polymerketten befindet [Bild f]. Bei Temperaturen unterhalb der VPTT werden die Mikrogele durch einen sterischen Mechanismus stabilisiert, aufgrund der Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Polymer-Segmenten und den Wasser-Molekülen.

### 2.3. Tensidstabilisierte Fällungspolymerisation

Da bei einer herkömmlichen, tensidfreien Fällungspolymerisation eine Variation der Partikelgrößen nicht möglich ist, geht man zur tensidgestützten Fällungspolymerisation über. Um sehr kleine Partikel herzustellen, müssen die wachsenden Precursor-Partikel in einem sehr frühen Stadium des Polymerisationsprozesses effektiv stabilisiert werden. Die Stabilisierung, die durch eingebaute ionische Initiator Fragmente im Polymernetzwerk zustande kommt, reicht allerdings nicht aus, um die relativ große Oberfläche von sehr kleinen Precursor-Partikeln zu stabilisieren. Daher muss ein Tensid zu der Reaktionsmischung hinzugegeben werden, um die Precursor-Partikel zu stabilisieren und ihr Wachstum durch Aggregation zu minimieren. Dies führt zu einer Reduzierung der Mikrogelepartikelgröße. Der Mechanismus der tensidgestützten Fällungspolymerisation ist analog der tensidfreien Fällungspolymerisation. Abbildung 7 zeigt den Mechanismus der Fällungspolymerisation in Anwesenheit von Tensidmolekülen.



**Abb. 7:** Fällungspolymerisationsmechanismus in Anwesenheit von Tensidmolekülen: [a] Ausgangspunkt mit homogener Lösung von Monomer, gegebenenfalls Comonomer, Tensid und Initiatorradikalen bei RT, [b] Erzeugung von Initiatorradikalen durch den thermischen Zerfall von Initiatorradikalen bei  $T=80\text{ °C}$ , [c] Wachstum und Generierung von Oligoradikalen, [d] Precursor-Partikel, [e] wachsende Partikel, [f] gequollene Mikrogele bei RT.

Eine der ersten Veröffentlichungen zu der tensidgestützten Fällungspolymerisation von PNIPAM-Latexpartikeln in Gegenwart von SDS erschien im Jahr 1993 von Pelton [67]. Es konnte gezeigt werden, dass der Radius der hergestellten PNIPAM-Mikrosphären exponentiell mit zunehmender SDS-Konzentration abnimmt. Das gleiche Ergebnis wurde von Richtering *et al.* für PNIPAM-Nanogele erhalten [38]. Andersson *et al.* beschäftigten sich mit der Aufklärung der internen Mikrogelestruktur unter Zuhilfenahme von temperaturabhängigen  $^1\text{H-NMR}$  Spektren und  $^1\text{H-NMR}$  Spin-Gitter ( $T_1$ ) und Spin-Spin ( $T_2$ ) Relaxationsmessungen [68]. Dabei konnte gezeigt werden, dass PNIPAM-Mikrogele, die mit hohen Tensidkonzentrationen hergestellt wurden eine homogene-

re Struktur aufweisen als die Mikrogele, die mit einer geringeren Tensidkonzentration synthetisiert wurden.

Die Fällungspolymerisation stellt eine vielseitige Technik dar, die verschiedene Vorteile für die Herstellung von wässrigen Mikrogelen bietet. So kann zum Beispiel der Polymerisationsprozess als batch, semi-batch oder als ein kontinuierlicher Prozess durchgeführt werden. Folglich können Reaktionsbedingungen gezielt optimiert und angepasst werden, um Mikrogele mit maßgeschneiderten Eigenschaften zu synthetisieren. Zudem kann durch die Verwendung von Tensiden oder Comonomeren die Größe der Mikrogele über einen breiten Bereich (100 nm bis 3  $\mu\text{m}$ ) gezielt gesteuert werden. Des Weiteren können Mikrogele mit einer geringen Polydispersität realisiert werden, was für eine Vielzahl von Anwendung insbesondere für optische Anwendungen von großem Interesse ist. Der Einbau von verschiedenartigen Comonomeren in das Mikrogelnetzwerk während des Polymerisationsprozesses erzeugt Mikrogele, die auf mehrere Stimuli reagieren. Ein weiterer Vorteil besteht darin, dass relativ einfach Hybridkolloide durch den Einschluss von Nanopartikeln während der Mikrogelbildung oder mittels in-situ Nanopartikelsynthese hergestellt werden können. Jedoch bringt diese Methode auch einige Nachteile mit sich. So gestaltet sich beispielsweise die Synthese von Mikrogelen mit Durchmessern kleiner als 50 nm ohne eine Tensidzugabe äußerst schwierig. Aufgrund der höheren Polymerisationstemperatur können nur thermostabile Materialien verwendet werden, weshalb der Einbau von Biomakromolekülen sehr problematisch ist. Auch die Bildung einer Sol-Fraktion während des Polymerisationsprozesses kann zu einem Problem werden.

## 3. Methodenteil

Dieses Kapitel dient dazu, die zur Anfertigung dieser Arbeit notwendigen Methoden näher zu erläutern. Der erste Abschnitt umfasst die drei verwendeten Methoden zur 2D-Assemblierung von Mikrogelen. Im zweiten Abschnitt werden dann die theoretischen Grundlagen der primär angewandten Charakterisierungsmethoden wie Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS) [69, 70, 71, 72], Rastererelektronenmikroskopie (REM) [73, 74, 75] und Rasterkraftmikroskopie zusammengefasst.

### 3.1. 2D-kolloidale Anordnung von Mikrogelen

Die 2D-Anordnung von Mikrogelen erzeugt kolloidale Kristalle oder kolloidale Monolagen, die in einer dicht oder einer nicht dicht gepackten Anordnung vorliegen können. Kolloidale Kristalle zeichnen sich durch eine langreichweitige Ordnung aus und sind für zahlreiche Anwendungen aufgrund ihrer einheitlichen elektronischen, optischen und magnetischen Eigenschaften von großem Interesse. Folglich finden diese Materialien als Datenspeichermedien [76, 77], photonische Kristalle [23, 24] oder Biosensoren [78] potentielle Anwendungen. Monolagen aus sphärischen Kolloiden liegen in Abhängigkeit vom Dispersionsmedium, dem Ladungszustand und dem Volumenanteil der Partikel typischerweise in einer kubisch-flächenzentrierten (fcc), hexagonal-dichtesten (hcp), zufällig hexagonal-dichtesten (rhcp) oder kubisch-innenzentrierten (bcc) Packungen vor, wobei fcc Packungsdichten gegenüber hcp Packungsdichten entropisch begünstigt sind [79]. Der erste Schritt für die erfolgreiche Herstellung von kolloidalen Kristallen ist die Synthese von monodispersen kolloidalen Partikeln mit Durchmessern im Größenbereich von 0,1-1  $\mu\text{m}$ . Im zweiten Schritt erfolgt die Anordnung der Kolloide zu einem hoch geordneten Ensemble. Zahlreiche Techniken wurden bereits erfolgreich entwickelt, um kolloidale Kristalle zu erzeugen. Zu den etablierten Methoden gehören Sedimentation [80, 81, 82], kontrollierte Lösungsmittelverdampfung [83, 84, 85], Spin-Coating [86, 87, 88] oder Dip-Coating [89]. Die Bildung von kolloidalen Kristallen mit wenigen Defekten und größeren kristallinen Domänen kann durch eine vertikale Abscheidung [90], mittels Floating an der Luft-Wasser-Grenzfläche [91, 92] oder Langmuir-Blodgett Technik [93, 94] erfolgen. In diesem Abschnitt sollen die in dieser Arbeit verwendeten Methoden (Spin-Coating, Drop-Casting, Floating) erläutert werden mit denen eine 2D-kolloidale Anordnung von Mikrogelen auf einer Substratoberfläche erreicht wurde.

### 3.1.1. Spin-Coating

Spin-Coating stellt eine schnelle und einfache Technik dar, bei dem durch eine scherinduzierte Kristallisation dicht und nicht dicht gepackte 2D-kolloidale Kristallanordnungen erzeugt werden können. Hellweg *et al.* zeigten in einer kombinierten AFM- und Ellipsometriestudie, dass mittels Spin-Coating relativ dicht gepackte Monolagen von anionischen PNIPAM-*co*-PAA Mikrogelpartikeln auf einer positiv geladenen Substratoberfläche erzeugt werden können [86].

Des Weiteren wurde die Herstellung von großflächigen Monolagen mit einer hcp Packung anhand von PS-Kolloiden [87] und SiO<sub>2</sub>-Kolloiden [88] unterschiedlicher Größe demonstriert, wobei Oberflächenbedeckungen bis zu 72 % erzielt wurden. Der Spin-Coating Prozess lässt sich in vier Stufen unterteilen. In Abbildung 8 sind die Abläufe beim Spin-Coating schematisch veranschaulicht.

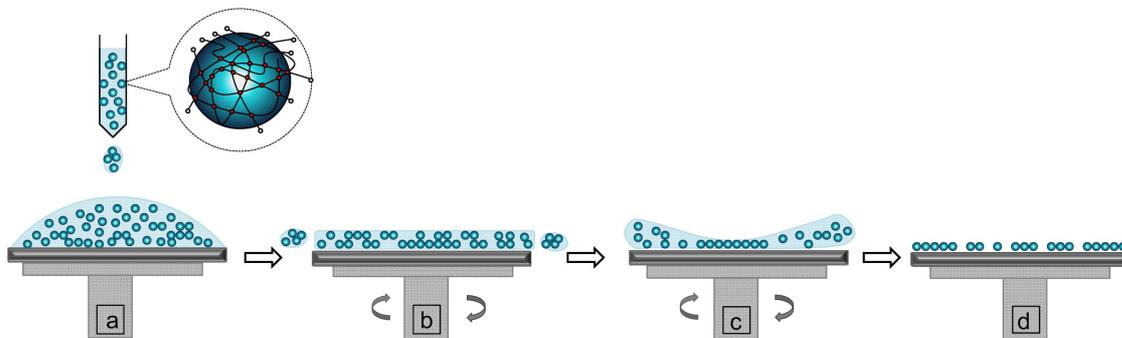
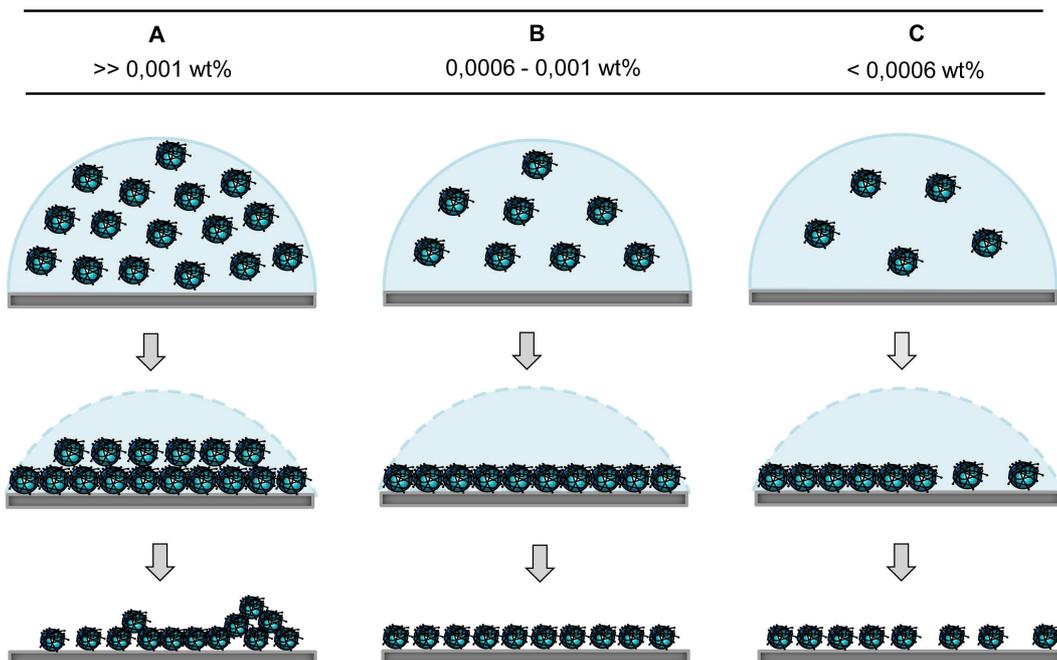


Abb. 8: Schematische Darstellung des Spin-Coating Prozesses.

Zunächst wird eine wässrige Mikrogeldispersion zentral auf ein flaches Substrat aufgebracht [Bild a]. Anschließend wird das Substrat mit einer relativ hohen Geschwindigkeit rotiert, wodurch Zentrifugalkräfte entstehen, die zum Spreiten der Mikrogellösung auf dem Substrat führen [Bild b]. Die hohe Rotationsgeschwindigkeit und die Verdampfung des Lösungsmittels bewirkt eine Selbstorganisation der Partikel [Bild c]. Zum Schluss bleibt ein kollidaler Kristallfilm bestehend aus Monolagen und Mehrschichtstrukturen auf der Substratoberfläche zurück [Bild d]. Der Ordnungsgrad der Monolagen und der Mehrschichtstrukturen des kollidalen Kristallfilms wird durch eine Vielzahl von äußeren Parametern wie Viskosität, Trocknungsgeschwindigkeit, Feststoffgehalt und Oberflächenspannung des fluiden Materials beeinflusst. Zusätzlich wirken sich Faktoren wie Rotationsgeschwindigkeit, Beschleunigung, Verdampfungsgeschwindigkeit des Lösungsmittels und Substratbenetzung auf die Eigenschaften des gespincoateten Films aus. Nachteilig ist bei dieser Methode, dass für jede Partikelsorte die oben genannten Parameter sorgfältig eingestellt werden müssen. Die Ausbildung großflächiger kristalliner Bereiche ist aufgrund der Rotationskraft verhindert, was einen weiteren Nachteil darstellt.

### 3.1.2. Drop-Casting

Eine zweite Möglichkeit, um eine 2D-Anordnung zu erzielen, erreicht man durch Auftropfen und Eintrocknen einer verdünnten wässrigen Mikrogeldispersion auf ein Substrat. Tsuji und Kawaguchi zeigten die 2D-Anordnung eines PNIPAM-Hydrogels sowie von PS-Partikeln, bei denen über eine lebende radikalische Polymerisation mit Hilfe der "grafting from" Methode PNIPAM-Ketten auf der Oberfläche erzeugt wurden [84]. Bei dieser Studie konnte belegt werden, dass das Substrat keinen signifikanten Einfluss auf die 2D-Anordnung ausübt. Horigome und Suzuki untersuchten den Trocknungsmechanismus von reinen PNIPAM-Mikrogelen im Detail mittels Digitalkamera und optischer Mikroskopie, wobei die Untersuchung der getrockneten Strukturen mittels SEM erfolgte [85]. Zhou, Han und Gou zeigten die großflächige und einheitliche Herstellung eines kolloidalen Kristallfilms mit einer kubisch-flächenzentrierten (fcc) Struktur durch Eintrocknen einer konzentrierten Suspension von 7,5 wt% bei 30 °C [83]. Abbildung 9 illustriert schematisch den Trocknungseffekt einer wässrigen Mikrogellösung auf einen Si-Substrat anhand von 3 unterschiedlichen Konzentrationen.



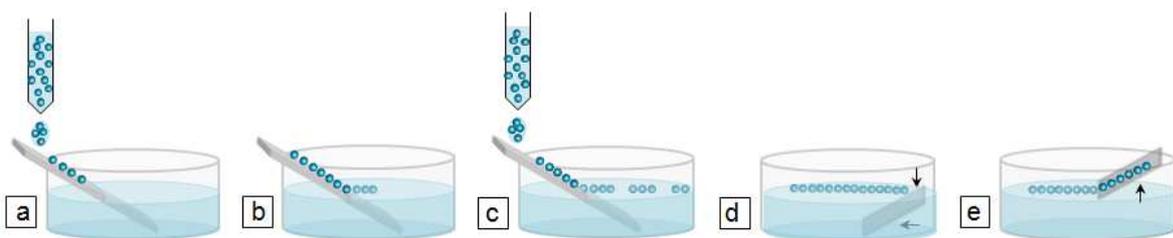
**Abb. 9:** Schematische Darstellung der Tropfenmethode anhand drei verschiedener Konzentrationen. A:  $>> 0,001$  wt%, B:  $0,0006 - 0,001$  wt%, C:  $< 0,0006$  wt%.

Das Eintrocknen einer wässrigen kolloidalen Dispersion auf ein festes Substrat führt typischerweise zu einem ringförmigen Fleck, indem nach der Verdampfung des Lösungsmittels das meiste feste Material abgeschieden ist. Dieses Phänomen wird als Kaffering-Effekt bezeichnet und

wird durch einen radialen Kapillarfluss vom Zentrum zum Randbereich des Tropfens verursacht [95, 96, 97, 98]. Die geordnete Struktur der Partikel resultiert folglich aus den Kapillarkräften, die zwischen den Partikeln während der Verdampfung des Lösungsmittels wirken. Anhand Abbildung 9 wird ersichtlich, dass die Konzentration der Mikrogeldispersion einen entscheidenden Einfluss auf die Anordnung der Partikel hat. Eine zu hohe Partikelkonzentration [Bild A] führt zu einem mehrschichtigen kolloidalen Kristallfilm, bei dem die Partikel sehr dicht gepackt sind und bei dem teilweise keine sphärische Partikelform aufgrund der Partikelverfilmung durch den Trocknungsprozess erkennbar ist. Daher muss eine Partikelkonzentration verwendet werden, die niedriger sein muss als eine bestimmte kritische Konzentration, bei der eine vollständige Bedeckung der Tropfenfläche entsteht. Bereiche mit nicht dicht gepackten Strukturen können im vorliegenden Fall bei Gewichtskonzentrationen von 0,0006 wt% beobachtet werden [Bild B]. Bei der Ausbildung einer nicht dicht gepackten geordneten Struktur werden opaleszierende Farben auf dem Si-Wafer sichtbar. Bei noch geringeren Konzentrationen  $< 0,0006$  wt% entstehen lose Partikel ohne jegliche Ordnung [Bild C]. Daraus wird ersichtlich, dass sich die Struktur der Mikrogelfilme relativ simpel durch die Konzentration der verwendeten Dispersion einstellen lässt. Ein wesentlicher Nachteil des verdampfungsinduzierten Anordnungsprozesses ist die Ausbildung von Mischstrukturen, die sich aus hoch symmetrisch geordneten Flächen, Mehrschichtstrukturen sowie unvollständige Monolagen aufgrund des Kaffeeing-Effekts zusammensetzen.

#### 3.1.3. Floating

Eine dritte Möglichkeit großflächige, dicht gepackte kolloidale Monolagen auf einem Substrat herzustellen, beruht auf der Selbstorganisation von Kolloiden an einer Luft-Wasser-Grenzfläche. Landfester *et al.* verwendeten diese Methode zur Assemblierung von PS- und PMMA-Kolloiden unterschiedlicher Größe [91]. Abbildung 10 a-e zeigt den Prozessablauf der Monolagenkristallisation an der Luft-Wasser-Grenzfläche sowie die nachfolgende Übertragung einer Monolage auf ein Substrat.



**Abb. 10:** Schematische Darstellung des Floating-Prozesses zur Herstellung großflächiger, defektfreier Monolagen.

Die kolloidale Dispersion wird zu Beginn mit Ethanol verdünnt, um ein Spreiten auf der Wasseroberfläche zu unterstützen. Die Zugabe der verdünnten kolloidalen Dispersion zu der Luft-Wasser-Grenzfläche erfolgte über ein hydrophiles Glassubstrat mit einem Neigungswinkel von  $45^\circ$  [Bild a]. Beim Spreiten bilden sich Bereiche von kolloidalen Monolagen, die an der Grenzfläche schwimmen [Bild b, c]. Durch die weitere Zugabe der kolloidalen Dispersion nehmen die Monolagen an Größe zu, bis die komplette Grenzfläche mit einer Monolage bedeckt ist. Ab einer bestimmten Zugabemenge kommt es zu einer Wölbung der Monolage und einer Zunahme der untergetauchten Partikel in der kontinuierlichen Phase, was wiederum die Qualität der Monolage stark beeinträchtigt. Deshalb muss darauf geachtet werden, dass die Zugabe der kolloidalen Dispersion rechtzeitig beendet wird. Ein festes Substrat wird anschließend in die Wasserphase eingetaucht [Bild d] und unter einem flachen Winkel durch die Grenzfläche hochgehoben, um so eine Monolage darauf zu transferieren [Bild e]. Die Trocknung des Substrats erfolgte bei einem Neigungswinkel von  $45^\circ$ .

Der Floating-Prozess ist vielseitig für beliebige kolloidale Partikelgrößen und Substratmaterialien anwendbar. Es gibt keine besonderen Anforderungen für das Substrat, es muss nur ausreichend hydrophil sein. Aber auch hydrophobe Substrate können verwendet werden, wenn sie vorher mit Sauerstoffplasma behandelt werden. Zudem können Substrate mit beliebigen Topographien für den Abscheidungsprozess genutzt werden. Die Qualität der erhaltenen Monolagen wird stark von der Zusammensetzung der kontinuierlichen Wasserphase beeinflusst. Die Verwendung von reinem Wasser führt zu der Ausbildung von Monolagen, die keinen hohen Ordnungsgrad aufweisen. Der Ordnungsgrad kann signifikant durch die Zugabe von geringen Tensidkonzentrationen erhöht werden. Da diese Moleküle amphiphil sind, sammeln sie sich an der Luft-Wasser-Grenzfläche an und erzeugen für die Kolloide an der Grenzfläche eine weiche Barriere. Diese Barriere begünstigt den Packungsprozess der individuellen kolloidalen Partikel in ein hexagonales Gitter. Bei carbonsäurefunktionalisierten Partikeln konnte zusätzlich durch die Einstellung des pH-Wertes ein höherer Ordnungsgrad erzielt werden. Eine Zunahme des pH-Wertes bewirkt zugleich eine zunehmende Deprotonierung der Säure-Gruppen, wodurch eine Zunahme der elektrostatischen Repulsion hervorgerufen wird, die der attraktiven Van-der-Waals Kraft und den Kapillarkräften entgegenwirkt, was eine bessere Anordnung der Monolage ermöglicht.

## **3.2. Charakterisierungsmethoden**

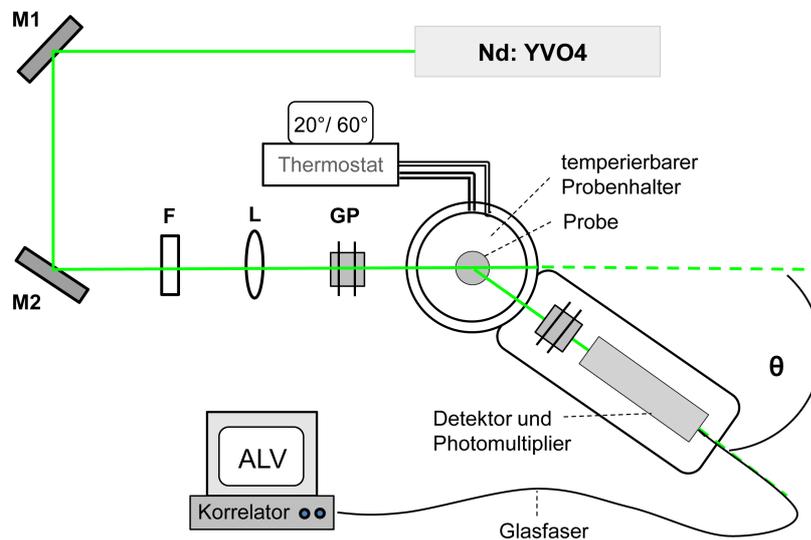
### **3.2.1. Photonenkorrelationspektroskopie (PCS)**

Die Photonenkorrelationspektroskopie stellt eine der wichtigsten Analysemethoden zur Charakterisierung der in dieser Arbeit synthetisierten Mikrogele dar, um die hydrodynamischen Dimensionen im gequollenen und kollabierten Zustand sowie das thermoresponsive Verhalten der Mikrogelepartikel zu analysieren. Mit dieser Messmethode wird die Dynamik von lichtstreuenden Proben untersucht, wobei spezifische Informationen über den Diffusionsprozess der Partikel erhalten wer-

den können. Beobachtet man eine reine Translationsdiffusion, so kann aus dem Diffusionskoeffizient der hydrodynamische Radius der Partikel berechnet werden. Die PCS eignet sich insbesondere für die Analyse von Partikeln mit Größen zwischen 10 nm und 1  $\mu\text{m}$ . Neben Partikelgrößen können auch Aussagen über die Polydispersität der Partikel getroffen werden.

#### 3.2.1.1. Messaufbau

Der schematische Aufbau der verwendeten Lichtstreuapparatur ist in Abbildung 11 dargestellt. Als Strahlungsquelle diente dabei ein diodengepumpter Neodym dotierter Yttrium-Vanadat (Nd:YVO4) Festkörper Laser (Verdi V2, Coherent), der monochromatisches, kohärentes Licht mit einer Wellenlänge  $\lambda$  von 532 nm lieferte.



**Abb. 11:** Schematischer Aufbau der verwendeten PCS. M1, M2 = Spiegel, F = Abschwächer, L = Linse, GP = Glan-Thompson-Prisma,  $\theta$  = Streuwinkel.

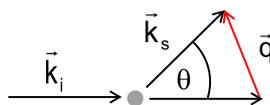
Der Laserstrahl durchläuft zunächst eine Umlenkspiegeleinheit, welche aus zwei Justagespiegeln besteht und passiert danach einen Abschwächer, eine Fokussierungslinse und ein Glan-Thompson-Prisma, das als Polarisator dient. Der Polarisator stellt das letzte optische Bauelement im Strahlengang vor der Probe dar und sorgt dafür, dass eine graduelle Depolarisation des Strahls verhindert wird. Danach trifft der Laserstrahl auf die Quarzglasküvette mit dem darin befindlichen Streumedium. Diese befindet sich in einem temperierbaren Probenhalter, welcher mit Toluol gefüllt ist. Die Intensitätsfluktuationen des Streulichts werden von einem Photomultiplier detektiert und mit Hilfe eines Hardware-Autokorrelators in eine Intensitäts-Zeit-Autokorrelationsfunktion überführt und für die weitere Auswertung an einen Computer übertragen.

### 3.2.1.2. Theorie

Bei der PCS erfolgt eine Detektion der Streuung von Licht an Partikeln. Aufgrund der Brownschen Molekularbewegung unterliegen die Partikel in verdünnter Lösung der freien Diffusion und bewegen sich in allen Raumrichtungen mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten. Die Diffusion der Polymerpartikel in der Lösung führt zu einem Dopplereffekt, der eine Frequenzverbreiterung des Streulichts zur Folge hat. Die Bewegung der Streuzentren führt zu zeitabhängigen Fluktuationen der Streulichtintensität, die von einem Detektor gemessen werden können. Da kleinere Partikel schneller diffundieren als größere, schwankt hier die Intensität des gestreuten Lichtes schneller. In der PCS unterscheidet man grundsätzlich zwischen einer homodynen und einer heterodynen Messmethode, um die Fluktuationen der Streulichtintensitäten zu analysieren. Beim homodynen Detektionsmodus wird ausschließlich das quasi-elastisch gestreute Licht auf dem Detektorsystem abgebildet, wodurch eine kollektive Teilchenbewegung nicht mehr erkennbar ist, sondern ausschließlich die relative Phasenverschiebung. Man erhält daraus die normierte Intensitäts-Zeit-Autokorrelationsfunktion  $g^2(q, t)$ , die einer Autokorrelationsfunktion 2. Ordnung entspricht.

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

Dabei stellt  $I(q, t)$  die Intensität des gestreuten Lichts,  $t$  die Zeit,  $t+\tau$  das betrachtete Zeitintervall und  $q$  den Betrag des Streuvektors dar. Abbildung 12 zeigt die Konstruktion des Streuvektors für eine Einfachstreuung an einem einzelnen Partikel. Hierbei entspricht  $\vec{k}_i$  dem einfallenden Wellenvektor,  $\vec{k}_s$  dem gestreuten Wellenvektor und  $\theta$  dem Streuwinkel.



**Abb. 12:** Darstellung des Streuvektors, wobei  $\vec{k}_i$  dem einfallenden Wellenvektor und  $\vec{k}_s$  dem gestreuten Wellenvektor entspricht.

Der Betrag des Streuvektors stellt eine der zentralen Größen in Streuexperimenten dar und ist wie folgt definiert:

$$q = |\vec{q}| = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (3)$$

Daraus wird ersichtlich, dass der Betrag des Streuvektors  $q$  von der Wellenlänge  $\lambda$  des einfallenden Lichts, vom Streuwinkel  $\theta$  und dem Brechungsindex  $n$  des Lösungsmittels abhängig ist. Anhand

von Gleichung 3 wird auch ersichtlich, dass der Streuvektor als Dimension eine reziproke Länge (1/m) besitzt. Für weitere Untersuchungen des Diffusionsprozesses der Partikel muss  $g^2(q, t)$  mit Hilfe der Siegert-Relation in eine Feld-Autokorrelationsfunktion 1. Ordnung  $g^1(q, t)$  umgewandelt werden:

$$g^2(q, t) = 1 + B|g^1(q, t)|^2 \quad (4)$$

wobei  $B$  einen Parameter darstellt, der von der experimentellen Geometrie abhängig ist. Beim heterodynen Detektionsmodus wird das quasi-elastisch gestreute Licht mit dem Licht eines lokalen Oszillators auf dem Detektor zur Interferenz gebracht, um die Phasenverschiebung des Streulichts zu detektieren. Damit sind sowohl relative als auch kollektive Teilchenbewegungen feststellbar. Der heterodyne Detektionsmodus liefert direkt die Feld-Autokorrelationsfunktion  $g^1(q, t)$ .

$$g^1(q, t) = \frac{\langle E(q, t) E^*(q, t + \tau) \rangle}{\langle I(q, t) \rangle} \quad (5)$$

Hierbei ist  $E$  das elektrische Feld und  $E^*$  die komplexkonjugierte von  $E$ . In der Regel wird in der PCS im homodynen Detektionsmodus gemessen. Für eine ideale verdünnte Lösung aus monodispersen Partikeln kann  $g^1(q, t)$  durch einen einfachen exponentiellen Abfall beschrieben werden:

$$g^1(\tau) = \exp(-\Gamma t) \quad (6)$$

Die Relaxationsrate  $\Gamma$  ist mit dem Translationsdiffusionskoeffizienten  $D^T$  wie folgt verbunden [69, 70, 71, 72]:

$$\Gamma = D^T q^2 \quad (7)$$

Da kolloidale Systeme gewöhnlich mehr oder weniger stark polydispers sind, kann der Abfall der Feld-Autokorrelationsfunktion durch eine gewichtete Summe von Exponentialfunktionen ausgedrückt werden.

$$g^1(\tau) = \int_0^\infty G(\Gamma) \exp(-\Gamma\tau) d\Gamma \quad (8)$$

Dabei stellt  $G(\Gamma)$  die Verteilungsfunktion der Relaxationsraten dar. Für die Auswertung der Autokorrelationsfunktion 1. Ordnung stehen die Kumulanten-Methode [99, 100] und die inverse Laplace Transformation mit dem FORTRAN-Programm von Provencher [101, 102, 103] zur Verfügung. Bei der Kumulanten-Methode wird  $g^1(\tau)$  in einer MacLaurin Reihe entwickelt. Dabei entspricht der erste Kumulant der mittleren Relaxationsrate  $\bar{\Gamma}$  und der zweite Kumulant gibt die Varianz der Relaxationsratenverteilung (PDI) an. Die weiteren Kumulanten beschreiben die Asymmetrie und die

graphische Form der Verteilungsfunktion. Diese Methode ist allerdings nur für monodisperse Proben und schwach polydisperse Proben mit einem PDI kleiner 1,3 geeignet. Bei einem PDI größer als 1,3 handelt es sich um polydisperse und multimodale Systeme bei denen Verteilungen mehrerer Relaxationsraten vorliegen. Derartige Systeme können nicht mit der Kumulanten-Methode analysiert werden, daher wird auf den CONTIN-Algorithmus zurück gegriffen. Hierbei können zwei oder mehrere verschiedene Partikelsorten aufgelöst werden, wenn sie sich um einen Faktor 5 in der Größenordnung unterscheiden und wenn der Unterschied der Intensitäten zwischen zwei Partikelgrößen weniger als  $1:10^{-5}$  beträgt.

Beide Methoden liefern die mittlere Relaxationsrate  $\bar{\Gamma}$  der Verteilungsfunktion und die Breite der Verteilung. Anhand des Diffusionskoeffizienten lässt sich unter Annahme einer sphärischen Partikelform mit Hilfe der Stokes-Einstein Gleichung der hydrodynamische Radius  $R_h$  der Partikel ermitteln:

$$D^T = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_h} \quad (9)$$

dabei stellt  $k_B$  die Boltzmann-Konstante,  $T$  die Temperatur und  $\eta$  die Viskosität des Lösungsmittels dar.

## 3.2.2. Elektronenmikroskopie

### 3.2.2.1. Elektronenmikroskopische Grundlagen

Die Elektronenmikroskopie stellt eine abbildende Methode dar, mit deren Hilfe die Strukturen von Proben im unteren Mikrometer- bis Nanometerbereich visualisiert werden können. Da das laterale Auflösungsvermögen bei einem herkömmlichen Lichtmikroskop aufgrund der vorgegebenen Wellenlänge des sichtbaren Lichts von  $\lambda = 400\text{-}800$  nm beschränkt ist (Beugungsbegrenzung), kommen in der Elektronenmikroskopie Elektronenstrahlen zum Einsatz. Damit wird eine deutliche Verbesserung der Auflösungsgrenze erzielt. Nach de Broglie ist die Wellenlänge von Elektronenstrahlen wie folgt definiert:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \quad (10)$$

wobei  $m$  der Masse des Elektrons,  $v$  der Geschwindigkeit und  $h$  dem Planckschen Wirkungsquantum entspricht. Anhand Gleichung 10 wird ersichtlich, dass eine Erhöhung der Geschwindigkeit der Elektronen zu einer kürzeren Wellenlänge und folglich zu einem gesteigerten Auflösungsvermögen führt. Letzteres wird in der Gleichung von Ernst Abbé deutlich, in der das Auflösungsvermögen  $d$  wie folgt definiert ist:

$$d = 0,61 \frac{\lambda}{n \sin \alpha} \quad (11)$$

dabei stellt  $n \sin \alpha$  die numerische Apertur dar. Relative feine Strukturen können aufgelöst werden, wenn kleine Werte für  $d$  erhalten werden. Wenn die Elektronen durch ein Potential  $U$  beschleunigt werden, resultiert daraus folgende Energie von:

$$E_{kin} = m \frac{v^2}{2} = eU \quad (12)$$

$e$  stellt dabei die elektrische Elementarladung dar. Dabei gilt, dass die Wellenlänge  $\lambda$  von der Beschleunigungsspannung  $U$  abhängt:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0 E_{kin}}} = \frac{h}{\sqrt{2meU}} \quad (13)$$

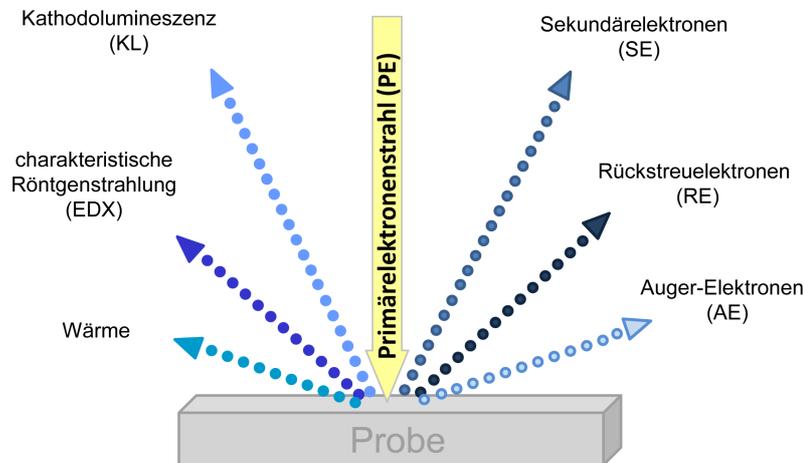
mit  $m_0$  = Ruhemasse des Elektrons und  $h$  = Plancksches Wirkungsquantum. In der Elektronenmikroskopie unterscheidet man zwischen den Methoden der Transmissionselektronenmikroskopie (engl.: transmission electron microscopy, TEM), wobei die innere Struktur von Proben abgebildet werden kann und der Rasterelektronenmikroskopie (engl.: scanning electron microscopy, SEM), mit deren Hilfe die Topographie von Oberflächen dargestellt werden kann. Der wesentliche Unterschied der beiden Methoden liegt in der Bildentstehung. Bei der Transmissionselektronenmikroskopie wird eine Probe mit einem feingebündelten Elektronenstrahl durchstrahlt und transmittierte Elektronen werden für die Bilderzeugung detektiert. In der Rasterelektronenmikroskopie erfolgt dagegen eine Elektronenstrahlabrasterung der Probenoberfläche, maßgebend für die Bilderzeugung sind Rückstreuelektronen (RE) sowie Sekundärelektronen (SE). Zudem unterscheiden sich beide Methoden hinsichtlich ihrer Vergrößerung und ihres Auflösungsvermögens. Transmissionselektronenmikroskope verfügen über eine 100 bis 500000 fache Vergrößerung und besitzen eine Auflösungsgrenze von 0,4 Å. Folglich lassen sich Netzebenen von Kristallgittern abbilden.

Rasterelektronenmikroskope weisen dagegen einen 20 bis 150000 fachen Vergrößerungsbereich und ein Auflösungsvermögen zwischen 2 und 6 nm auf. Geräten mit einem Inlense-Detektor können sogar eine Auflösung von 0,5 nm erreichen. Der Vorteil des SEM besteht darin, dass durch die hervorragende Tiefenschärfe ein dreidimensionaler Eindruck der Bilder erzeugt werden kann. Des Weiteren besteht die Möglichkeit der qualitativen bzw. quantitativen Untersuchung der lokalen Probenzusammensetzung mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (engl.: energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX). Ein weiterer Unterschied ist die Probenpräparation, die sich beim SEM einfacher gestaltet als beim TEM. Da beim TEM die Proben sehr dünn und elektronentransparent sein müssen, sind hier aufwendige Präparationstechniken notwendig. Bei biologischen Proben erfolgt daher zuerst eine Kunstharz-Einbettung, gefolgt von der Anfertigung von Ultradünnschnitten mittels Ultramikrotom sowie einer anschließenden Kontrastierung der Probe.

Beim SEM hingegen besteht keine Limitierung hinsichtlich der Probendicke und die zu untersuchenden Substanzen können direkt auf ein Substrat aufgebracht werden.

### 3.2.2.2. Wechselwirkungsprozesse in der Rasterelektronenmikroskopie

Beim Auftreffen des Primärelektronenstrahls auf die Probenoberfläche, kommt es zu einer Wechselwirkung zwischen Primärelektronen (PE) und Probenatomen, wobei spezifische Informationen über die Probe bzw. deren Eigenschaften erhalten werden können. In Abbildung 13 sind die verschiedenen Wechselwirkungsprozesse dargestellt, die beim Auftreffen des Primärelektronenstrahls mit der Materie entstehen.

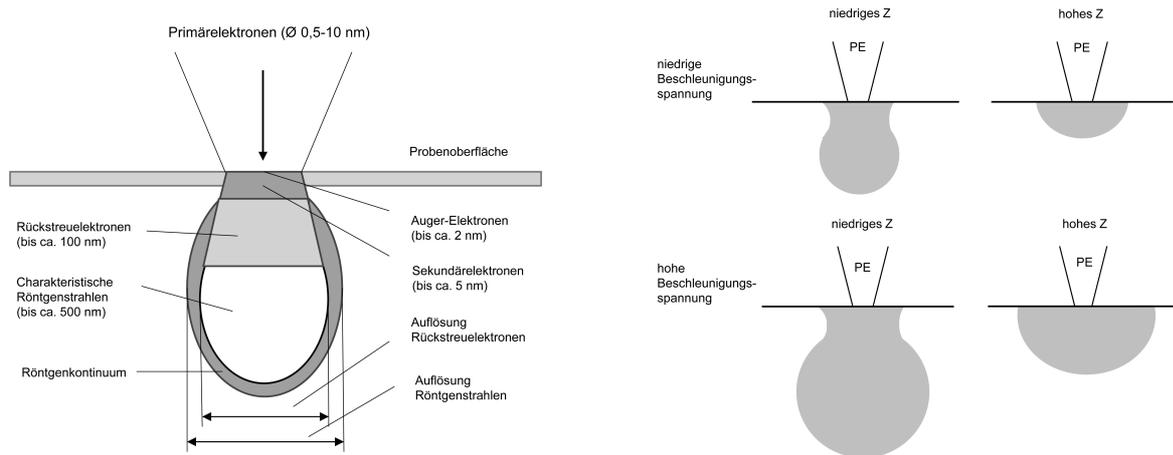


**Abb. 13:** Wechselwirkungsprozesse zwischen Probe und Elektronenstrahl.

Grundsätzlich kann zwischen zwei verschiedenen Streuprozessen, der elastischen und der inelastischen Streuung, unterschieden werden. Ein elastischer Streuprozess liegt vor, wenn die negativ geladenen Primärelektronen vom Coulombfeld der positiv geladenen Atomkerne der Probe abgelenkt werden und dabei eine Bewegungsrichtungsänderung mit großem Ablenkungswinkel ohne signifikanten Energieverlust ( $< 1$  eV) erfahren. Diese Art der Wechselwirkung ist vor allem bei der Entstehung von Rückstreuelektronen von großer Bedeutung. Alle Elektronen mit Energien  $E > 50$  eV bis hin zur Energie der Primärelektronen werden als Rückstreuelektronen bezeichnet. Ein inelastischer Streuprozess findet statt, wenn die Primärelektronen mit den Hüllenelektronen der Schale des Probenmaterials wechselwirken. Hierbei führt die Ablenkung der Primärelektronen dazu, dass ein Teil ihrer kinetischen Energie auf die Atome der Probe übertragen wird. Diese Wechselwirkung erzeugt Sekundärelektronen mit Energien  $< 50$  eV. Infolge des Wechselwirkungsprozesses können außerdem Auger-Elektronen (AE), charakteristische Röntgenstrahlung und Kathodolumineszenz (KL) erzeugt werden.

### 3.2.2.3. Wechselwirkungsvolumen

Der Probenbereich in dem die Wechselwirkung stattfindet wird als Wechselwirkungsvolumen, Elektronendiffusionswolke oder Streubirne bezeichnet. Die Ausdehnung der Elektronendiffusion und damit die Größe des Wechselwirkungsvolumens ist abhängig von der Beschleunigungsspannung und von der Ordnungszahl ( $Z$ ) des Materials. In Abbildung 14 wird der Zusammenhang verdeutlicht.

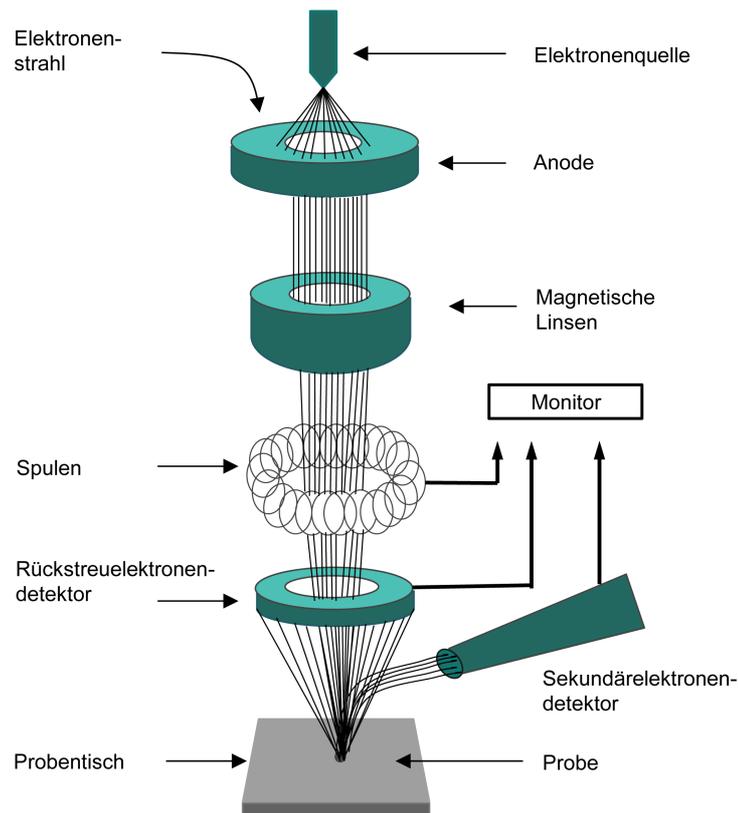


**Abb. 14:** Eindringtiefe (Abb. links) sowie Darstellung des Wechselwirkungsvolumens (Abb. rechts).

Aus Abbildung 14 wird ersichtlich, dass die Größe des Wechselwirkungsvolumens mit zunehmender Beschleunigungsspannung zunimmt. Je größer die Beschleunigungsspannung ist, desto tiefer können die Primärelektronen in das Objektmaterial eindringen. Gleichzeitig nimmt bei einer gleichbleibenden Beschleunigungsspannung die Größe des Wechselwirkungsvolumens und die Reichweite der Primärelektronen für zunehmende Ordnungszahlen ( $Z$ ) des Probenmaterials ab. Primärelektronen dringen in Materialien mit hoher Ordnungszahl weniger tief in die Materie ein und diffundieren dafür mehr in die Breite, da sie mit zunehmender Ordnungszahl mehr elastische Streuprozesse erfahren. Bei Materialien mit niedrigen Ordnungszahlen ist ein birnenförmiges Wechselwirkungsvolumen zu erkennen. Dies liegt daran, dass bei Materialien mit niedriger Ordnungszahl inelastische Streuprozesse wahrscheinlicher sind als elastische, wodurch die Primärelektronen nur eine geringe Richtungsänderung erfahren und ohne große laterale Streuung in das Material eindringen können. Mit zunehmender Eindringtiefe verlieren die Primärelektronen Energie, sodass eine elastische Streuung dieser wahrscheinlicher wird. Dadurch weichen die Elektronen von ihrer ursprünglichen Bahn ab und werden lateral gestreut. Bei Materialien mit hoher Ordnungszahl ist beim Eindringen der Primärelektronen eine elastische Streuung wahrscheinlicher und damit verbunden eine starke laterale Streuung, die zu einem halbkreisförmigen Wechselwirkungsvolumen führt.

### 3.2.2.4. Aufbau und Funktionsweise eines Rasterelektronenmikroskops

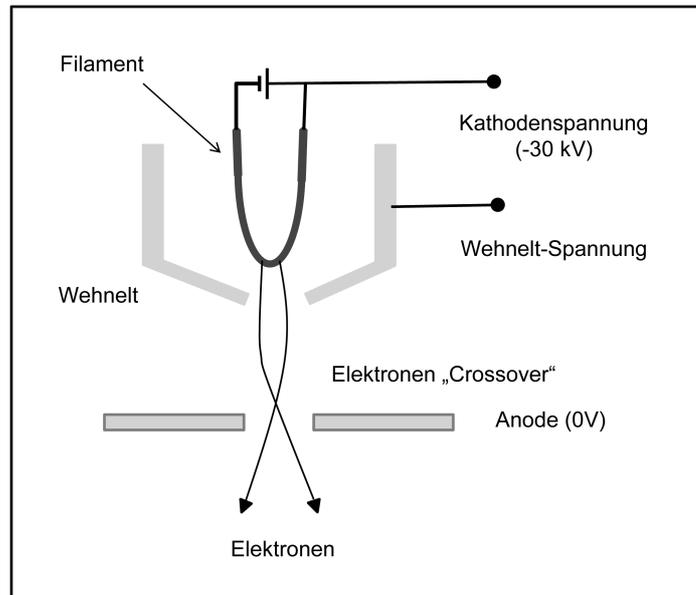
Abbildung 15 zeigt den prinzipiellen Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops. Das Strahl-erzeugungssystem besteht aus einer Kathode (Filament), einem Wehneltzylinder und einer Anode. Die Kathode dient dabei als Elektronenquelle, wobei zwischen thermischen Elektronen-emissionsquellen und Feldemissionsquellen unterschieden werden muss.



**Abb. 15:** Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops bestehend aus Strahlerzeugungssystem, magnetischen Linsen, Spulen und Detektoren.

Als thermische Elektronenquellen kommen Wolfram-Haarnadel-Kathoden oder Lanthanhexaborid ( $\text{LaB}_6$ )-Einkristall-Kathoden zum Einsatz. Wolfram-Haarnadel-Kathoden haben den Vorteil, dass sie relativ kostengünstig und einfach in der Handhabung sind. Von Nachteil ist die geringe Lebensdauer (ca. 200 h).  $\text{LaB}_6$ -Einkristall-Kathoden weisen eine längere Lebensdauer (500-1000 h) und eine höhere Auflösung auf. Nachteilig ist hierbei, dass sie relativ teuer sind. Feldemissionskathoden besitzen eine höhere Lebensdauer ( $> 2000$  h) und eine noch höhere Auflösung. Allerdings wird ein sehr aufwendiges Ultrahochvakuumsystem benötigt. Abbildung 16 zeigt eine Wolfram-Haarnadel-Kathode. Die Kathode wird zunächst durch einen elektrischen Strom (Stromstärke 2,7 A) stark aufgeheizt (2700-2900 K), wodurch es zur Emission von

Elektronen kommt. Infolge der hohen Temperatur ist die Geschwindigkeit der Leitungselektronen im Draht stark erhöht, sodass sie genügend Energie besitzen um das Metall zu verlassen. Durch Anlegen einer elektrischen Hochspannung, der sogenannten Beschleunigungsspannung, kann ein elektrisches Feld erzeugt werden, das die aus der Kathode tretenden Elektronen in Richtung Anode beschleunigt.



**Abb. 16:** Wolfram-Haarnadel-Kathode.

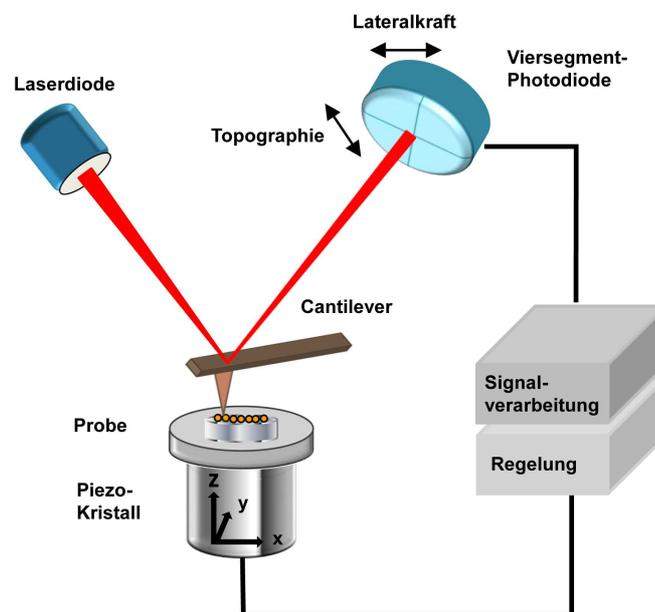
Kathode, Wehneltzylinder und Anode wirken als Sammellinse und erzeugen in der Nähe des Wehneltzylinders den kleinsten Strahlquerschnitt, der als Crossover bezeichnet wird. Bei einer Glühkathode beträgt der Durchmesser des Crossovers etwa 20-50  $\mu\text{m}$ , bei einer  $\text{LaB}_6$ -Kathode etwa 1-10  $\mu\text{m}$  und bei einer Feldemissionskathode können Durchmesser von 0,01-0,1  $\mu\text{m}$  erzeugt werden. Der Elektronenstrahl passiert dann ein elektromagnetisches Linsensystem, bestehend aus zwei Kondensorlinsen und einer Objektivlinse. Die elektromagnetischen Linsen bewirken eine mehrstufige Verkleinerung des Crossovers, sodass der Elektronenstrahl einen minimalen Durchmesser aufweist. Der minimale Durchmesser liegt bei Wolfram-Haarnadel-Kathoden bei 4 nm. Weiterhin sorgt ein Ablenkgenerator mit Ablenkspulen für eine zeilenweise Abtastung der Probenoberfläche. Durch die Wechselwirkung der Primärelektronen mit der Probe entstehen Sekundärsignale, die von geeigneten Detektoren erfasst werden. Die Detektion von Sekundärelektronen erfolgt mit Hilfe einer Szintillator-Photomultiplier-Anordnung (Everhart-Thornley-Detektor). Rückstreuelektronen werden mittels Rückstreuelektronendetektor (Halbleiter-Detektor, Robinson-Detektor, Channel-plate-Detektor) erfasst. Nachfolgend werden die vom Detektor registrierten Signale verstärkt und über eine digitale Videoverarbeitung auf einen Bildschirm dargestellt. Aufgrund verschiedener Linsenfehler kann kein Auflösungsvermögen in der Größenordnung der Wellenlänge der Elektronen

erzielt werden. Zu den wichtigsten Linsenfehlern gehören der chromatische Fehler, der sphärischer Fehler, der Beugungsfehler und der axiale Astigmatismus.

### 3.2.3. Rasterkraftmikroskopie (AFM)

#### 3.2.3.1. Theoretische Grundlagen

Das AFM (engl.: atomic force microscope, AFM) stellt eine Analysemethode dar mit dessen Hilfe die Topografie einer Probenoberfläche im nm- und sub-nm Bereich abgebildet und Materialeigenschaften bestimmt werden können. Anhand der schematischen Darstellung in Abbildung 17 soll der prinzipielle Aufbau und das Messprinzip eines AFMs erläutert werden.



**Abb. 17:** Schematische Darstellung des prinzipiellen Aufbaus und des Messprinzips eines Rasterkraftmikroskops.

Das Messprinzip beruht auf dem mechanischen Abtasten einer Probenoberfläche mit Hilfe einer mikroskopisch kleinen Spitze (Tip), die sich an der Unterseite eines biegsamen Federbalkens (Cantilever) befindet. Dabei werden die auftretenden Wechselwirkungskräfte zwischen Spitze und Probe detektiert. Der Cantilever besteht in der Regel aus einkristallinem Silizium (Si), Siliziumdioxid ( $\text{SiO}_2$ ) oder Siliziumnitrid ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) und hat dabei typischerweise eine Länge von 100-350  $\mu\text{m}$ , eine Breite von ca. 30-80  $\mu\text{m}$  und eine Dicke von 0,5-7,5  $\mu\text{m}$ . Aufgrund der Wechselwirkung der Spitze mit der Probenoberfläche, kommt es zu einer Verbiegung des Cantilevers, die optisch erfasst wird, indem ein auf die Rückseite des Cantilevers fokussierter Laserstrahl reflektiert und

mittels 4-Quadranten-Photodiode detektiert wird. Die Photodiode erlaubt die Bestimmung der horizontalen und vertikalen Auslenkung des Cantilevers. Die zeilenweise Abrasterung der Probe erfolgt mit Hilfe von Piezokristallen, die eine präzise Bewegung des Cantilevers in x, y und z-Richtung ermöglichen. Beim Abrastern der Oberfläche wird jedem Punkt in der xy-Ebene je nach Stärke der Ablenkung des Laserstrahls ein Helligkeitswert zugeordnet, wodurch ein Abbild der Probenoberfläche generiert wird. Die Kraft zwischen Spitze und Oberfläche in Abhängigkeit von der Distanz  $z$  kann mit Hilfe des Lennard-Jones-Potential beschrieben werden, dass in Abbildung 18 dargestellt ist.

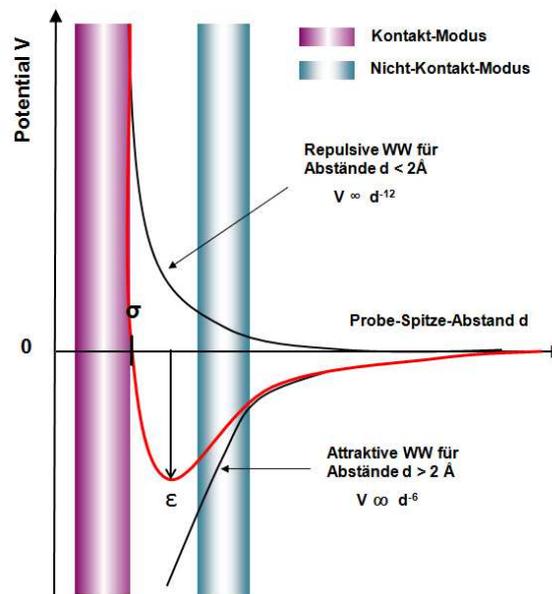


Abb. 18: Darstellung des Lennard-Jones-Potentials.

Formal kann das Lennard-Jones-Potential, das näherungsweise die Wechselwirkung zwischen 2 Atomen oder Molekülen beschreibt, durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$V = 4\epsilon \left\{ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\} \quad (14)$$

In dieser Gleichung ist  $\sigma$  der Gleichgewichtsabstand, also der Abstand, bei dem die repulsiven Kräfte die attraktiven ausgleichen und das Gesamtpotential den Wert 0 annimmt. Bei diesem Abstand wirkt keine Kraft auf den Cantilever. Die Konstante  $\epsilon$  gibt die Potentialtiefe an und  $r$  ist der Abstand zwischen Spitze und Oberfläche. Das Lennard-Jones-Potential setzt sich aus langreichweitigen und kurzreichweitigen Wechselwirkungskräften zusammen. Die langreichweitigen Kräfte sind attraktiv und herrschen besonders in Abständen zwischen 1 und 100 nm. Als wichtige Vertreter können die Van-der-Waals Kräfte, elektrostatische Kräfte, magnetische Kräfte und Kapillarkräfte genannt werden. Die Van-der-Waals Kräfte spielen jedoch die dominierende

Rolle in der Rasterkraftmikroskopie, da sie bei den meisten experimentell relevanten Situationen vorhanden sind. Van-der-Waals Kräfte sind schwache zwischenmolekulare Kräfte, die sich aus Keesom Kräften (Dipol-Dipol Wechselwirkungen), Debye Kräften (Dipol-induzierter Dipol Wechselwirkungen) und Londonsche Dispersion Wechselwirkungen (induzierter Dipol-induzierter Dipol Wechselwirkungen) zusammensetzen. Die Abstandsabhängigkeit beträgt  $1/r^6$ . Kurzreichweitige Kräfte sind repulsive Kräfte, die bei Abständen kleiner  $1 \text{ \AA}$  auftreten und die durch die Überlappung von Elektronenorbitalen der Spitzenmoleküle und Oberflächenmoleküle bei der Annäherung entstehen. Zu den kurzreichweitigen Kräften zählen repulsive elektrostatische Kräfte, Kräfte kovalenter Bindungen, metallische Adhäsion und auch Reibungskräfte. Für den Potentialverlauf bei der Rasterkraftmikroskopie wird oft eine  $1/r^{12}$  Proportionalität angenommen.

### 3.2.3.2. Betriebsmodi

Generell können bei der Generierung von Oberflächenbildern mit dem AFM zwei unterschiedliche Betriebsmodi unterschieden werden, der statische und der dynamische Betriebsmodus. Im statisch betriebenen Kontakt-Modus (engl.: contact mode) wird die Spitze, die sich in ständigen Kontakt mit der Probenoberfläche befindet über die Probe gerastert, wobei repulsive Kräfte gemessen werden. Man unterscheidet zwischen einer Regelung auf „konstante Höhe“ (engl.: constant height) und einer Regelung auf konstante Kraft (engl.: constant force). Bei einer Regelung auf konstante Höhe wird der Abstand zur Probe konstant gehalten und die Kräfte zwischen Spitze und Probenoberfläche können über die Auslenkung des Cantilevers direkt gemessen werden. Da bei diesem Modus der Regelkreis ausgeschaltet ist, ist es möglich mit einer hohen Scangeschwindigkeit über die Probenoberfläche zu rastern. Allerdings sollte dieser Modus nur auf flachen Proben angewendet werden, weil der Cantilever andernfalls durch ein sehr hohes Hindernis beschädigt werden kann. Beim constant force Modus wird die Probenoberfläche mit konstanter Auflagekraft von der AFM-Spitze abgetastet. Hierbei wird mit Hilfe eines Regelkreises die Verbiegung des Cantilevers konstant gehalten. Der Regelkreis gibt eine Spannung an den Piezokristall aus, der die Position der Probe in z-Richtung nachregelt und den Abstand zwischen Probe und Cantilever konstant hält.

Beim Nicht-Kontakt-Modus (engl.: non contact mode) handelt es sich um einen dynamischen Modus, der im attraktiven Bereich der langreichweitigen Kräfte des Lennard-Jones Potentials arbeitet. Bei diesem Betriebsmodus besteht kein Kontakt zwischen Spitze und Probe. Hierbei wird der Cantilever zu Resonanzschwingung angeregt und die vom Abstand Probe-Spitze abhängige Verschiebung der Resonanzfrequenz wird detektiert. Je nach Betriebsmodus wird nun die Frequenz des Cantilevers konstant gehalten und die Amplitudenänderung der Schwingung detektiert (AM-Modus), oder die Amplitude des Cantilevers wird konstant gehalten und eine Frequenzänderung detektiert (FM-Mode). Der FM-Mode zeigt ein deutlich schnelleres Einschwingverhalten.

Der intermittierende Modus (engl.: intermittent contact mode o. tapping mode) gehört ebenfalls zur Familie der dynamischen Anregungsmodi. Hierbei erfolgt die Anregung extern bei einer fes-

ten Frequenz leicht unterhalb der Resonanzfrequenz des Federbalkens. Die Resonanzfrequenz des Systems wird durch die Wechselwirkungskräfte zwischen der Spitze des Federbalkens und der Probenoberfläche verändert, wodurch sich eine Änderung der Schwingungsamplitude und der Phase ergibt. Die Spitze tippt folglich fortwährend mit einer konstanten Oszillationsamplitude leicht über die Probenoberfläche. Diese Methode wurde für sämtliche AFM-Messungen in dieser Arbeit angewandt.

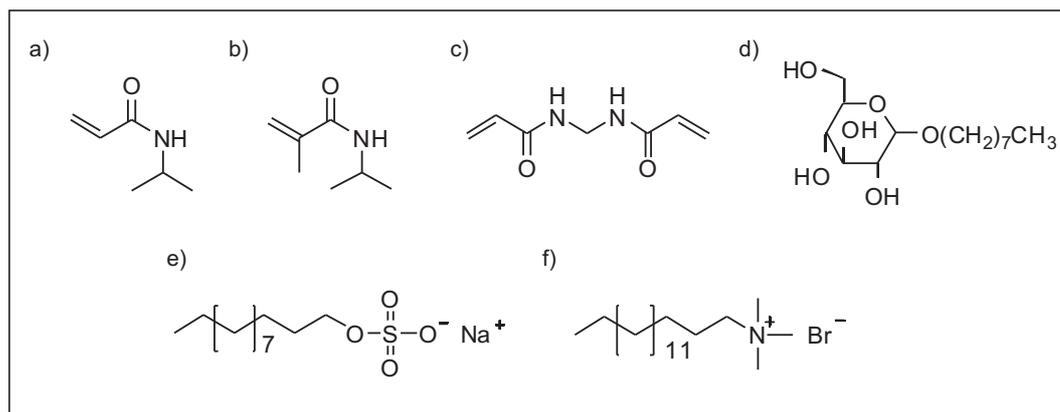
## 4. Materialien und Experimentelle Durchführung

Im folgenden Abschnitt werden alle Chemikalien aufgeführt, die im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurden. Darüber hinaus werden die verschiedenen Syntheseprotokolle und Analysetechniken zusammengefasst und es werden die einzelnen Probenpräparationen und Prozessabläufe im Detail beschrieben.

### 4.1. Materialien

Die für die Polymerisationen benötigten Monomere *N*-Isopropylacrylamid (NIPAM, 97 %, Sigma-Aldrich) und *N*-Isopropylmethacrylamid (NIPMAM, 97 %, Sigma-Aldrich) wurden vor der Verwendung mit *n*-Hexan umkristallisiert und im Vakuumtrockenschrank bei 25 °C getrocknet. Die Radikalinitiatoren Kaliumperoxodisulfat (KPS, 99+%, Sigma-Aldrich), Ammoniumperoxodisulfat (APS, 98+%, Sigma-Aldrich), 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid (V-50, 97 %, Sigma-Aldrich), der Quervernetzer *N,N'*-Methylenbisacrylamid (BIS, 99 %, Sigma-Aldrich) sowie die Tenside Natriumdodecylsulfat (SDS,  $\geq 99$  %, Serva), Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB, 99 %, Sigma-Aldrich) und das Zuckertensid *n*-Octyl- $\beta$ -D-Glucopyranosid ( $\beta$ -C<sub>8</sub>G<sub>1</sub>) wurden ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Zur Herstellung der Hybrid-Mikrogele wurde Tetrachlorogoldsäure-Trihydrat (HAuCl<sub>4</sub>\*3H<sub>2</sub>O,  $\geq 99,9$  %) und Natriumborhydrid (NaBH<sub>4</sub>, granular, 99,99 %) verwendet, welche beide von Sigma-Aldrich bezogen wurden. Für die Synthesen und die Aufreinigung der Mikrogele wurde MilliQ-Wasser mit einem TOC-Wert < 10 ppb verwendet, welches zuvor durch eine MilliQ-Anlage (MilliPore MilliQ, Academic A10) gereinigt wurde. Diethylether ( $\geq 99,0$  %, Sigma-Aldrich), THF ( $\geq 99,9$  %, Sigma-Aldrich), Dodecan ( $\geq 99,8$  %, Fluka), 1-Phenylethanol (98 %, Sigma-Aldrich), Benzylalkohol (99,8 %, Sigma-Aldrich), Zitronensäure ( $\geq 99,5$  %, Sigma-Aldrich) und Kaliumcarbonat ( $\geq 99,0$  %, Sigma-Aldrich) wurden ohne weitere Aufreinigung verwendet.

Die Strukturformeln der verwendeten Edukte für die Mikrogelsynthesen sind in Abbildung 19 dargestellt.



**Abb. 19:** Strukturformeln der verwendeten Monomere: a) *N*-Isopropylacrylamid (NIPAM), b) *N*-Isopropylmethacrylamid (NIPMAM), des Quervernetzers: c) *N,N'*-Methylenbisacrylamid (BIS) und der Tenside: d) *n*-Octyl- $\beta$ -D-Glucopyranosid ( $\beta$ -C<sub>8</sub>G<sub>1</sub>), e) Natriumdodecylsulfat (SDS) und f) Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB).

## 4.2. Experimentelle Durchführung der Synthesen

### 4.2.1. Synthesen der Mikrogele/Hybridmikrogele

In dieser Arbeit wurde sowohl die tensidfreie als auch die konventionelle, tensidstabilisierte Fällungspolymerisation angewandt.

#### 4.2.1.1. Tensidfreie Fällungspolymerisation zur Herstellung von Mikrogelen

Alle Polymerisationen wurden in einen 250 ml Dreihalskolben, der mit einem Rückflusskühler, einem mechanischen KPG-Rührer mit PTFE-Rührblatt und einem Septum zur Stickstoffbegasung ausgestattet war, durchgeführt. Die Gesamt-Monomerkonzentration betrug für alle Reaktionen 0,1 M. Zunächst wurden Monomer, Quervernetzer und gegebenenfalls Comonomer in der entsprechenden Menge MilliQ-Wasser gelöst und für 30 Minuten bei Raumtemperatur (RT) mit Stickstoff begast. Die Rührgeschwindigkeit der Lösung betrug 260 rpm. Anschließend wurde die Temperatur mit Hilfe eines Ölbad auf 80 °C erhöht. Nach einer erneuten Äquilibrierungszeit von 30 Minuten unter bestehender Inertgasatmosphäre wurde die Reaktion durch die Zugabe des Initiators, der in 1 ml MilliQ-Wasser gelöst war, gestartet. Die klare und farblose Lösung wurde innerhalb der ersten 10 Minuten nach der Zugabe des Initiators trüb. Die Polymerisationsdauer betrug 6 h. Danach wurde das Reaktionsgemisch auf RT abgekühlt und die Aufreinigungsprozedur, die im Abschnitt 4.2.2. erläutert ist, durchgeführt. Nach dem Aufreinigen wurden die Mikrogele gefriergetrocknet. Die detaillierten Mengenangaben sind den nachfolgenden Unterkapiteln zu entnehmen.

#### 4.2.1.2. Tensidgestützte Mikrogelsynthesen von PNIPMAM-Mikrogelen

Der Ablauf der Synthese ist analog zur allgemeinen Durchführung aus Abschnitt 4.2.1.1., jedoch erfolgte zusätzlich eine Tensidzugabe. Als Tensid wurde das anionische Tensid SDS ( $\text{cmc}(\text{SDS}, 25^\circ\text{C}) = 8,3 \text{ mM}$ ), das kationische Tensid CTAB ( $\text{cmc}(\text{CTAB}, 25^\circ\text{C}) = 1 \text{ mM}$ ) und das nicht-ionische Zuckertensid  $\beta\text{-C}_8\text{G}_1$  ( $\text{cmc}(\text{C}_8\text{G}_1, 25^\circ\text{C}) = 25\text{-}30 \text{ mM}$ ) verwendet. Die Tensidkonzentrationen wurden stets so gewählt, dass diese unterhalb der kritischen Mizellkonzentration ( $\text{cmc}$ ) des jeweils verwendeten Tensids lagen.

Tabelle 1 zeigt die verwendeten Einwaagen für die anionische PNIPMAM-Mikrogelserie, die mit dem anionischen Tensid SDS synthetisiert wurden.

**Tab. 1:** Einwaage der einzelnen Edukte bei der Synthese der anionischen PNIPMAM-Mikrogele unter Verwendung des anionischen Tensids SDS. Für alle Synthesen betrug das verwendete Volumen 100 ml und es wurde eine Rührgeschwindigkeit von 260 rpm gewählt.

Probenbezeichnung	Edukt	Stoffmenge mmol	Masse g
	NIPMAM:	10,00	1,271
	BIS:	0,530	0,081
	KPS:	0,025	0,007
PNIPMAM_SDS_0.00mM	SDS:	0,000	0,000
PNIPMAM_SDS_0.18mM	SDS:	0,018	0,005
PNIPMAM_SDS_0.35mM	SDS:	0,035	0,010
PNIPMAM_SDS_0.69mM	SDS:	0,069	0,020
PNIPMAM_SDS_1.04mM	SDS:	0,104	0,030
PNIPMAM_SDS_1.39mM	SDS:	0,139	0,040
PNIPMAM_SDS_1.73mM	SDS:	0,173	0,050
PNIPMAM_SDS_2.08mM	SDS:	0,208	0,060
PNIPMAM_SDS_3.47mM	SDS:	0,347	0,100
PNIPMAM_SDS_5.20mM	SDS:	0,520	0,150
PNIPMAM_SDS_6.93mM	SDS:	0,693	0,200

In Tabelle 2 sind die verwendeten Einwaagen für die kationische PNIPMAM-Mikrogelserie dargestellt, die mit dem kationischen Tensid CTAB synthetisiert wurden. Tabelle 3 zeigt die verwendeten Einwaagen für die anionische PNIPMAM-Mikrogelserie, die mit dem nicht-ionischen Zuckertensid  $\beta\text{-C}_8\text{G}_1$  synthetisiert wurde.

**Tab. 2:** Einwaage der einzelnen Edukte bei der Synthese der kationischen PNIPMAM-Mikrogele unter Verwendung des kationischen Tensids CTAB. Für alle Synthesen betrug das verwendete Volumen 100 ml und eine Rührgeschwindigkeit von 260 rpm wurde gewählt.

Probenbezeichnung	Edukt	Stoffmenge mmol	Masse g
	NIPMAM:	10,00	1,271
	BIS:	0,530	0,081
	V-50:	0,025	0,007
PNIPMAM_CTAB_0.00mM	CTAB:	0,000	0,000
PNIPMAM_CTAB_0.15mM	CTAB:	0,015	0,005
PNIPMAM_CTAB_0.27mM	CTAB:	0,027	0,010
PNIPMAM_CTAB_0.41mM	CTAB:	0,041	0,015
PNIPMAM_CTAB_0.55mM	CTAB:	0,055	0,020
PNIPMAM_CTAB_0.69mM	CTAB:	0,069	0,025
PNIPMAM_CTAB_0.82mM	CTAB:	0,082	0,030

**Tab. 3:** Einwaage der einzelnen Edukte bei der Synthese der anionischen PNIPMAM- Mikrogele unter Verwendung des Zuckertensids  $\beta$ -C<sub>8</sub>G<sub>1</sub>. Für alle Synthesen betrug das verwendete Volumen 100 ml und eine Rührgeschwindigkeit von 260 rpm wurde gewählt.

Probenbezeichnung	Edukt	Stoffmenge mmol	Masse g
	NIPMAM:	10,00	1,271
	BIS:	0,530	0,081
	APS:	0,025	0,006
PNIPMAM_C8G1_0.00mM	$\beta$ -C <sub>8</sub> G <sub>1</sub> :	0,000	0,000
PNIPMAM_C8G1_6.80mM	$\beta$ -C <sub>8</sub> G <sub>1</sub> :	0,876	0,200
PNIPMAM_C8G1_10.0mM	$\beta$ -C <sub>8</sub> G <sub>1</sub> :	1,315	0,300
PNIPMAM_C8G1_17.0mM	$\beta$ -C <sub>8</sub> G <sub>1</sub> :	2,191	0,500
PNIPMAM_C8G1_24.0mM	$\beta$ -C <sub>8</sub> G <sub>1</sub> :	3,067	0,700
PNIPMAM_C8G1_27.4mM	$\beta$ -C <sub>8</sub> G <sub>1</sub> :	3,506	0,800

### 4.2.1.3. In-situ Nanopartikelsynthese zur Herstellung von Hybridmikrogelen

Zunächst wird eine Mikrogeldispersion mit einem Feststoffgehalt von 0,1 Gew.% in einem Rundkolben vorgelegt. Danach werden unterschiedlich konzentrierte Goldstammlösungen mit einer Konzentration von 0,01 M, 0,05 M und 0,1 M hergestellt, indem die entsprechende Menge Tetrachlorogold(III)-Säure-Trihydrat mit H<sub>2</sub>O versetzt wird. Anschließend erfolgt unter Rühren die Zugabe der unterschiedlich konzentrierten Goldstammlösungen zu der in dem Rundkolben befindlichen Mikrogeldispersion, wobei ein Farbumschlag von weiß nach schwach gelb beobachtet werden kann. Hierbei kommt es zu einer Komplexierung der Tetrachloroaurat(III)-Ionen mit den Stickstoffatomen der Monomereinheiten des *N*-Isopropylacrylamids. Die Zugabemenge der Goldstammlösungen wurde systematisch variiert. Nach einer Äquilibrierungszeit von 30 Minuten erfolgte unter Rühren die Zugabe von NaBH<sub>4</sub>, das mit einer Konzentration von 0,227 mol/l stets frisch angesetzt wurde. Dazu wurden 86 mg NaBH<sub>4</sub> mit 10 ml H<sub>2</sub>O versetzt, das mit einem Eisbad vorher auf 0 °C herunter gekühlt wurde. Die Bildung der metallischen Nanopartikel konnte durch einen Farbumschlag der Mikrogeldispersion von schwach gelb nach dunkelrot verfolgt werden. Die Färbung variierte je nach Größe der gebildeten Au-NP von violett (große NP) bis hin zu rot (kleine NP).

### 4.2.2. Aufreinigung der Mikrogele

Die Aufreinigung der Mikrogele umfasste mehrere Aufreinigungsschritte. Im ersten Schritt wurden die wässrigen Mikrogeldispersionen über Glaswolle filtriert, wobei größere Partikelaggregate entfernt wurden. Danach folgten drei Zyklen, bei denen die Partikel jeweils in MilliQ-Wasser zentrifugiert, dekantiert und redispergiert wurden. Im letzten Aufreinigungsschritt wurden die Mikrogele mittels Ultrafiltration aufgereinigt.

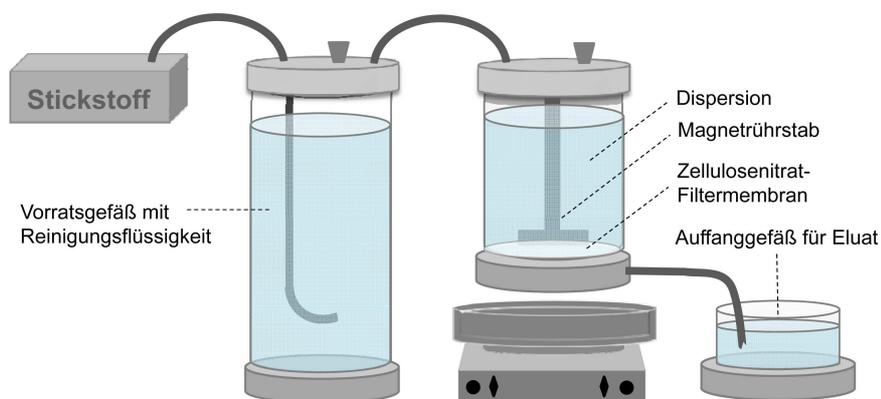
#### 4.2.2.1. Zentrifugation

Bei der Zentrifugation entstehen durch die Rotation der Probe Zentrifugalkräfte, wodurch sich verschieden schnell sedimentierende Komponenten voneinander separieren lassen. So ist es möglich, gewisse Mengen an Restmonomer, Tensid und kurzen Polymerketten von den Mikrogelpartikeln abzutrennen. Für die Zentrifugation wurde eine Hochgeschwindigkeitszentrifuge von Beckman Coulter (Allegra®64R) mit einem Festwinkelrotor vom Typ F0650 ( $r_{av} = 52,5$  mm) verwendet. Die Suspensionen wurden dazu in entsprechende Zentrifugenröhrchen überführt und bei RT zentrifugiert. Die Dauer der Zentrifugation richtete sich dabei nach der Größe der Partikel. Größere Partikel unterliegen der größten Zentrifugalkraft und sedimentieren schneller als die kleineren Partikel. Daraus ergibt sich für größere Partikel wiederum eine kürzere Zentrifugationsdauer. Mikrogelproben mit Durchmessern > 100 nm wurden für 20 Minuten bei 15000 U/min (13230 x g) zentrifugiert, wohingegen kleinere Mikrogelpartikel mit Durchmessern < 100 nm für 1 h bei 15000 U/min zen-

trifugiert werden mussten. Anschließend wurde der Überstand abdekantiert und die Proben in MilliQ-Wasser redispergiert. Dieser Vorgang wurde zwei weitere Male wiederholt.

##### 4.2.2.2. Ultrafiltration

Die Ultrafiltration stellt ein Filtrationsverfahren dar, bei dem über eine Zellulose-Spezialmembran Nebenprodukte wie kurzkettenige Polymere, Tenside oder andere niedermolekulare Substanzen aus der Reaktionslösung entfernt werden können. Der Aufbau der verwendeten Ultrafiltrationsanlage ist in Abbildung 20 schematisch dargestellt.



**Abb. 20:** Aufbau der verwendeten Ultrafiltrationsanlage mit Vorratsbehälter, Filtrationszelle, Zellulosenitrat-Filtermembran und Auffanggefäß für Eluat.

Für die Ultrafiltration wurden Ultrafiltrationszellen (Eigenbau) mit einem Fassungsvermögen von 750 ml verwendet und Zellulosenitrat-Filtermembranen der Firma Millipore mit einem Porendurchmesser von 50 nm (CAT-Nr.: VMWP09025) bzw. 100 nm (CAT-Nr.: VCWP09025). Durch Stickstoff mit einem Druck von 1,2 bar wird das Lösungsmittel (MilliQ-Wasser) aus dem Vorratsbehälter in die Filtrationszelle gedrückt und bewirkt dort einen Austausch des Lösungsmittels der kolloidalen Dispersion. Der Fortschritt des Reinigungsprozesses wurde mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen des Eluates überprüft. Der Reinigungsprozess wurde beendet, sobald das Eluat die Eigenleitfähigkeit von MilliQ-Wasser ( $0,8-0,9 \mu\text{S}$ ) erreicht hatte. Nach Beendigung der Ultrafiltration wurden die Mikrogelelösungen durch erneute Zentrifugation aufkonzentriert und anschließend gefriergetrocknet.

### 4.3. Angewandte Charakterisierungsmethoden und deren Probenpräparation

#### 4.3.1. Photonenkorrelationspektroskopie (PCS)

Photonenkorrelationspektroskopie wurde mit einem ALV Laser Goniometer System von der Firma ALV-GmbH (Langen, Deutschland) durchgeführt. Ein diodengepumpter Festkörper Laser Verdi V2 (Coherent Laser Group, Santa Clara, Californien) diente dabei als Lichtquelle. Dieser lieferte monochromatisches, kohärentes Licht mit einer Wellenlänge von  $\lambda = 532$  nm sowie eine maximale Ausgangsleistung von 1 W. Die Zeit-Intensitäts-Autokorrelationsfunktionen wurden mit einem ALV-5000/E Multiple- $\tau$  Digitalkorrelator erzeugt. Die Proben temperatur (Genauigkeit von  $\pm 0,01$  °C) wurde mit einem Fisherbrand Thermostat FBC720 von Fisher Scientific und einem Toluol Index Matching Bad kontrolliert. Die winkelabhängigen PCS-Messungen erfolgten in einen Streuwinkelbereich von 30° bis 100° und bei Temperaturen von 20 °C und 60 °C. Die temperaturabhängigen PCS-Messungen wurden in einen Temperaturbereich von 30 °C bis 60 °C in 2 °C Schritten durchgeführt. Für jeden Winkel und jede Temperatur wurden drei Messungen angefertigt und aus den erhaltenen Werten wurde anschließend der Mittelwert bestimmt. Die Auswertung der Intensitäts-Zeit-Autokorrelationsfunktionen erfolgte mit der inversen Laplace Transformation unter zu Hilfenahme des FORTRAN Programms CONTIN [101, 102, 103]. Die PCS-Messungen wurden in zylindrischen Quarzglasküvetten mit einer Schichtdicke von 8 mm durchgeführt. Die Küvetten wurden vor Gebrauch für mehrere Stunden in eine 10 %-ige Hellmanex Lösung (Hellma, Mühlheim, Deutschland) eingelegt, um organische Verunreinigungen zu entfernen. Danach wurden diese gründlich mit MilliQ-Wasser und frisch destilliertem Aceton gespült. Da auf eine staubfreie Probenpräparation geachtet werden musste, erfolgte die Probenpräparation in einer Laminar Flow Box. Zudem wurden alle Lösungen zuvor mit entsprechenden Spritzenfiltern der Firma WHATMAN (ANOTOP 10, 0,2  $\mu$ m) filtriert. Für alle Messungen wurden Probenkonzentrationen von 0,001 Gew.% aus den gefriergetrockneten Mikrogelen hergestellt. Die Küvetten wurden vor jeder Messung auf die gewünschte Temperatur vortemperiert.

#### 4.3.2. Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die Rasterelektronenmikroskopie liefert Informationen über die Partikelgröße und die Partikelgrößenverteilung der synthetisierten Mikrogele. Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen wurden mit einem LEO 1530 Gemini Feldemissions-Elektronenmikroskop (FE-SEM) der Firma Carl Zeiss (Deutschland) durchgeführt. Die Beschleunigungsspannung betrug für alle Messungen 3 kV. Für die Probenpräparation wurden 10  $\mu$ l einer verdünnten, wässrigen Mikrogeldispersion auf einen gereinigten Silizium (Si)-Wafer aufgetropft und bei RT getrocknet. Die verwendeten Si-Wafer mit einer 525  $\mu$ m dicken Siliziumoxidschicht, die von der Firma MicroChemicals GmbH bezogen

wurden, wurden zur besseren Handhabung in 2 x 2 cm große Stücke geschnitten. Zudem mussten die Si-Wafer vor der Verwendung einer mehrstufigen Reinigungsprozedur unterzogen werden. Im ersten Schritt wurden die Si-Wafer jeweils für 10 Minuten sequenziell in einen Ultraschallbad mit Aceton und Methylenchlorid behandelt, um Spuren von organischen Verunreinigungen zu entfernen. Danach wurden diese in eine Lösung bestehend aus fünf Teilen Wasser, einem Teil 30 %-iger Wasserstoffperoxidlösung ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) und einem Teil 27 %-iger Ammoniumhydroxidlösung ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) gegeben und mittels Hotplate auf  $80^\circ\text{C}$  für 10 Min. erhitzt. Zum Schluss wurden die Si-Wafer mehrmals mit MilliQ-Wasser gespült und unter einen Stickstoffstrom getrocknet. Alle Proben wurden anschließend mit einer 2 nm dünnen Platin-Schicht unter Verwendung eines Cressington 208HR Sputtercoater bedampft. Die Besputterung war notwendig, um den Kontrast der Proben zu verbessern und um die elektrostatische Aufladung an der Oberfläche zu verhindern, indem die Probe leitfähig gemacht wird.

#### 4.3.3. Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Alle AFM-Aufnahmen wurden an Luft und bei Raumtemperatur mit einem MultiMode NanoScope III AFM von Digital Instruments aufgenommen. Sämtliche AFM-Messungen erfolgten im intermittierenden Modus ("Tapping-Mode"). Die Scangeschwindigkeit, die von der Scangröße abhängig war, variierte zwischen 0,5 und 1 Hz. Die Probenpräparation erfolgte auf  $4\text{ cm}^2$  großen Si-Wafern, indem ein verdünnter Tropfen einer wässrigen Mikrogeldispersion mit einer bestimmten Gewichts-konzentration bei RT aufgetropft und getrocknet wurde. In Abhängigkeit von der Partikelgröße wurden Gewichtskonzentrationen zwischen 0,0006 und 0,3 Gew.% verwendet. Neben Partikelgrößen und Partikelgrößenverteilungen können Höhenprofile der Partikel erhalten werden.

#### 4.3.4. Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die Transmissionselektronenmikroskopie dient dazu, Partikelgrößen und Partikelgrößenverteilungen der Nanopartikel im Mikrogel zu analysieren. Die TEM-Aufnahmen wurden wahlweise mit einem Transmissionselektronenmikroskop der Firma Zeiss des Typs CEM 902 oder des Typs LEO 922 Omega angefertigt. Das Zeiss CEM 902 verfügt über eine laterale Auflösung von 0,3 nm und eine Beschleunigungsspannung von 80 kV, während das LEO 922 Omega eine laterale Auflösung von  $< 0,2\text{ nm}$  und eine Beschleunigungsspannung von 200 kV aufweist. Für die Probenpräparation wurden verdünnte, wässrige Mikrogellösungen mit einem Feststoffanteil  $< 0,01\text{ Gew.}\%$  hergestellt. Als Probenträger dienten Kohlenstoff-beschichtete Kupfer Grids der Firma Science Services mit einer Maschenweite von  $200\ \mu\text{m}$ . Die TEM-Grids wurden präpariert, indem  $10\ \mu\text{l}$  einer wässrigen Mikrogeldispersion auf das TEM-Grid aufgetropft und bei RT getrocknet wurden. Die Ermittlung der Größen erfolgte mit der Software ImageJ 1.42q (RSB, National Institute of Mental Health). Hierzu wurden pro Probe jeweils die Durchmesser von ca. 300 Partikeln einzeln vermessen. Die Größenverteilung, sowie der mittlere Durchmesser wurden anschließend mit Hilfe von Origin 9

(OriginLab Cooperation) durch eine statistische Auswertung über eine Gaussverteilung bestimmt.

#### 4.3.5. Zetapotential ( $\zeta$ -) Messungen

Die Zetapotentialmessungen wurden mit einem Zetasizer Nano ZS von Malvern Instruments (Herrnberg, Deutschland) durchgeführt, der mit einem 4 mW Helium-Neon (He-Ne) Laser ( $\lambda = 633$  nm), einem Streudetektor positioniert bei einem Streuwinkel von  $173^\circ$  und einem temperierbaren Probenhalter für die Küvetten ausgestattet war. Mikrogeldispersionen mit einer Konzentration von 0,01 Gew.% wurden verwendet. Die elektrophoretische Mobilität der Partikel wurde gemessen und in  $\zeta$ -Potentiale mit Hilfe der Software konvertiert unter Verwendung der Smoluchowski Gleichung ( $\zeta = \mu_e \eta / \varepsilon_0 \varepsilon$ , dabei entspricht  $\eta$  der Viskosität und  $\varepsilon_0 \varepsilon$  der Dielektrizitätskonstanten der Suspension). Die erhaltenen  $\zeta$ -Potentiale sind der Mittelwert aus drei erfolgreichen Messungen. Alle Proben wurden ohne die Zugabe von Salz präpariert und hatten einen pH-Wert von 7. Gleichzeitig wurden temperaturabhängige Messungen durchgeführt, um das Quellverhalten der Mikrogelpartikel zu untersuchen. Dazu wurden Quellkurven in einem Temperaturbereich von  $30^\circ\text{C}$  bis  $60^\circ\text{C}$  in  $2^\circ\text{C}$  Schritten aufgenommen. Die Messungen wurden für jede Temperatur dreimal wiederholt. Die Analyse der Autokorrelationsfunktionen erfolgte mit der Kumulanten-Methode [99].

#### 4.3.6. UV/VIS-Spektroskopie

Die UV/VIS-Spektren wurden angefertigt, um die Plasmonenresonanzbande der goldbeladenen Hybrid-Mikrogele zu ermitteln. Die Aufnahme der UV/VIS-Spektren erfolgte mit einem Agilent 8543 UV/VIS-Diodenarray Spektrometer, das mit einer thermostatisierbaren achtfachen Küvettenhalterung ausgestattet war. Die Spektren wurden bei RT über einen Wellenlängenbereich von 190 nm bis 1100 nm aufgenommen. In allen UV/VIS-Experimenten wurden Quarzglasküvetten von Hellma (QS-100) mit einer Schichtdicke von 1 cm und einem Volumen von 3,5 ml verwendet. Die Konzentrationen wurden so gewählt, dass die Absorbanz einen Wert  $< 3$  zeigte.

#### 4.3.7. Gaschromatographie (GC)

Die gaschromatographischen Messungen wurden mit einem Agilent 6890 N Network GC System durchgeführt, das aus einem Flammenionisationsdetektor (FID), einem 7683 Autoinjektionssystem, einem Probenhalter mit 83 Positionen und einer Lipodex E Trennsäule (25 m\*0,25 mm; Machery und Nagel) besteht. Die Anfangstemperatur wurde auf  $50^\circ\text{C}$  und die Endtemperatur auf  $200^\circ\text{C}$  festgelegt. Als Aufheizgeschwindigkeit wurden kontinuierliche  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  gewählt. Es wurde jeweils  $1 \mu\text{l}$  vom extrahierten Produkt in den Gaschromatographen eingespritzt. In der Säule erfolgte eine Auftrennung in die einzelnen Bestandteile nach ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften. Aufgrund der verschiedenen Retentionszeiten wurden diese von einem Detektor registriert. Somit entstand für jede einzelne in der Probe enthaltene Substanz ein spezifischer Peak.

Die Proben wurden dazu mit Diethylether extrahiert, wobei das entstandene Reaktionsprodukt in die organische Phase übergang, während der Katalysator größtenteils in der wässrigen Phase zurückblieb. Die organische Diethylether-Phase wurde abgenommen, mit einem Spritzenfilter (WHATMAN 10, 0,1  $\mu\text{m}$ ) filtriert und in entsprechende GC-Vials überführt. Beachtet werden musste dabei, dass keine wässrigen Bestandteile in die organische Phase gelangen, da diese die Trennsäule beschädigen.

### 4.4. Probenpräparation zur 2D-Assemblierung von Mikrogelen

#### 4.4.1. Spin-Coating

Für den Spin-Coating Prozess wurde ein Standard-Spincoater (Photo-Resist-Spinner EC101DT, Headway Research, Inc., Garland, Texas) verwendet. Dazu wurden 200  $\mu\text{l}$  einer Mikrogeldispersion mit einem bestimmten Feststoffanteil (0,5 Gew.% oder 0,1 Gew.%) zentral auf ein ruhendes Si-Substrat aufgetropft. Durch die anschließende Rotation kommt es zur Ausbildung von dicht und nicht dicht gepackten Bereichen auf dem Substrat. Der Spin-Coating Prozess wurde für 5 Minuten bei Rotationsgeschwindigkeiten von 500, 1000, 2500 und 5000 rpm durchgeführt. Zudem kam eine konstante Beschleunigung zum Einsatz.

#### 4.4.2. Drop-Casting

Beim Drop-Casting wurden 25  $\mu\text{l}$  einer Mikrogeldispersion auf ein Si-Substrat aufgebracht und getrocknet. Um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten, wurden alle Proben bei einer konstanten Temperatur von  $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$  und einer relativen Luftfeuchtigkeit  $< 20\%$  präpariert. Die getrockneten Mikrogele wurden anschließend mittels SEM untersucht. Weitere Informationen zur SEM-Probenpräparation können Abschnitt 4.3.2. entnommen werden.

#### 4.4.3. Floating

Eine wässrige kolloidale Dispersion von 2,5 Gew.% wird zunächst mit Ethanol verdünnt, um eine 50 Vol.% Mischung aus Dispersion und Ethanol zu erhalten. Das Gemisch wurde anschließend mit Hilfe eines hydrophilen Glassubstrats an die Luft-Wasser-Grenzfläche gebracht, das mit einem Neigungswinkel von  $45^{\circ}$  in die Wasserphase eintauchte. Dabei bildete sich eine Monolage an der Wasseroberfläche aus. Diese Monolage wurde auf ein festes Substrat transferiert, indem es eingetaucht und hoch gehoben wurde. Um den direkten Kristallisationsprozess zu unterstützen, wurde zur kontinuierlichen Wasserphase eine geringe Menge an Tensid hinzugegeben. Alle Glas- und Si-Substrate wurden vor Verwendung zweimal in einer 2 Gew.% Hellmanex Lösung (Hellma GmbH, Müllheim, Deutschland) für 15 Minuten mit Ultraschall behandelt und mehrfach mit MilliQ-Wasser und Ethanol gespült. Zusätzlich sollten nicht dicht gepackten Monolagen mit Hilfe ei-

nes Plasmaätzprozesses mittels einer in die Vakuumbedampfungsanlage (PlasmaFlecto10, Plasma Technology) eingebauten Plasmaionenquelle erzeugt werden. Zur Durchführung des Ätzvorgangs wurde Sauerstoff mit einer Flussrate von 6 Standardkubikzentimeter pro Minute (sccm/min) in die Vakuumkammer eingelassen. Die Plasmaionenquelle wurde mit einer BIAS-Spannung, die ein Maß für die Energie der am Substratträger auftreffenden Sauerstoff-Ionen ist, von 120 V und einem Entladestrom von 50 A betrieben. Der Ätzprozess wurde mit diesen Prozessparametern mit einer Dauer von 300 s durchgeführt.



## 5. Ergebnisse und Diskussion

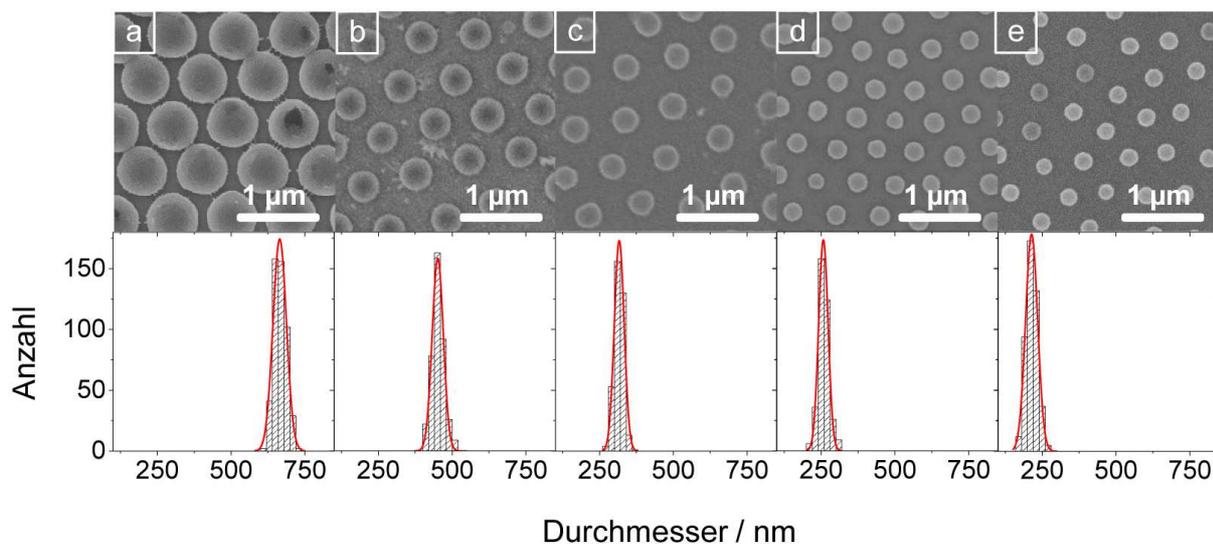
### 5.1. Maßgeschneiderte PNIPMAM-Mikrogele

Die Herstellung maßgeschneiderter Mikrogelpartikel ist für viele Anwendungen von großer Bedeutung. Da bereits zahlreiche Veröffentlichungen zu maßgeschneiderten PNIPAM-Mikrogelen existieren, wurde hier in diesem Kontext der Fokus auf die Synthese von Mikrogelen auf Basis von NIPMAM gelegt. Im Gegensatz zu PNIPAM besitzt PNIPMAM eine Volumenphasenübergangstemperatur bei 38-44 °C [104, 105, 106] in Wasser. Dieser Bereich liegt ebenfalls nahe dem biologisch relevanten Bereich. Somit sind Mikrogele auf PNIPMAM Basis ebenso wie solche auf PNIPAM Basis für potentielle biologische Anwendungen wie Wirkstofftransportsysteme interessant, wobei im Fall von PNIPMAM-Mikrogelen eine Wirkstofffreisetzung beim Abkühlen erfolgen würde.

#### 5.1.1. PNIPMAM-Mikrogele synthetisiert mit SDS

Es wurde eine Serie von schwach anionisch geladenen PNIPMAM-Mikrogelen mittels tensidgestützter Fällungspolymerisation synthetisiert. Die Synthesen wurden mit SDS als Tensid durchgeführt, wobei stets Konzentrationen unterhalb der cmc des Tensids verwendet wurden. Das anionische Tensid SDS besitzt eine cmc von 8,3 mM bei 25 °C [107] und ist eines der am meisten verwendeten Tenside in Emulsions- und Fällungspolymerisationen. Aufgrund der negativen Kopfgruppenladung des Tensidmoleküls wurden alle Polymerisationen dieser Serie mit dem anionischen Radikalinitiator Kaliumperoxodisulfat (KPS) durchgeführt, woraus schwach negativ geladene Partikel resultierten. Im Folgenden werden nun die Mikrogele-Ansätze als GEL-x-SDS deklariert, wobei x für die Konzentration an SDS in mM steht, die während der Synthese verwendet wurde. Um Informationen über die Partikelgröße, Partikelgrößenverteilung und Partikelform im kollabierten Zustand zu erhalten, wurden die Mikrogele zunächst mit verschiedenen abbildenden Methoden wie Rasterelektronenmikroskopie (SEM) und Rasterkraftmikroskopie (AFM) analysiert. Abbildung 21 zeigt repräsentative SEM-Aufnahmen für PNIPMAM-Mikrogele, die mit fünf verschiedenen SDS-Konzentrationen (0,00 mM; 0,18 mM; 1,04 mM; 1,39 mM; 2,08 mM) synthetisiert wurden. In sämtliche Aufnahmen sind die Partikel sphärisch und von geringer Polydispersität. Die SEM-Aufnahmen (oben) sowie die dazugehörigen Histogramme der Partikelgrößenverteilung (unten) zeigen eine deutliche Abnahme des Partikeldurchmessers mit zunehmender SDS-Konzentration (von links nach rechts). Die Histogramme

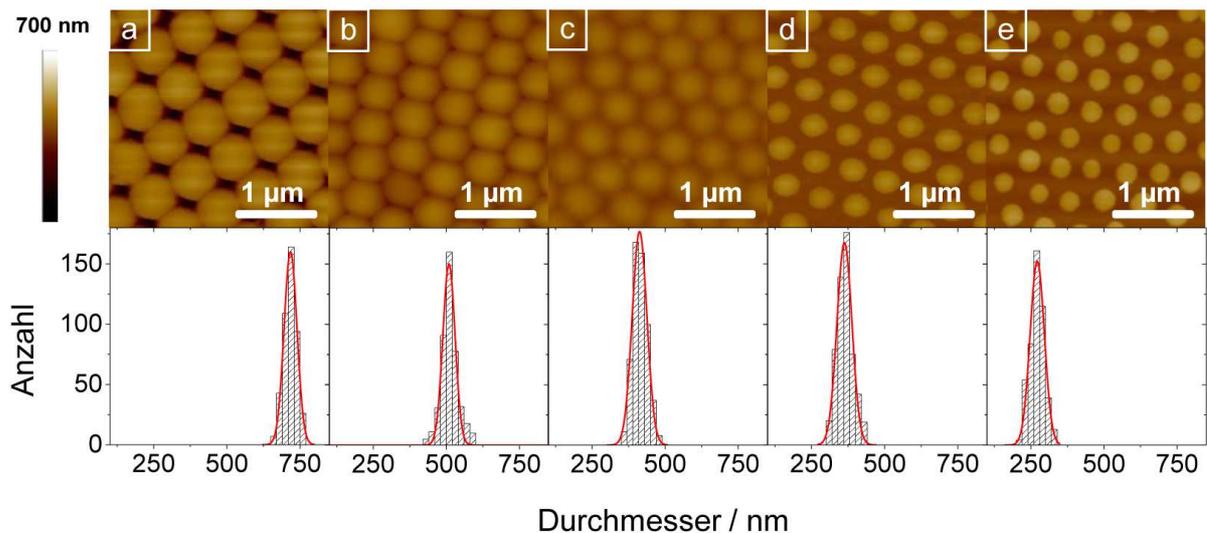
und die dazugehörigen Gauss-Fits wurden mit der Software Origin 9 angefertigt. Zuvor mussten mit Hilfe des Programms ImageJ 1.42q (Wayne Rasband, National Institute of Mental Health, USA) die Durchmesser von 300 Partikeln je Probe bestimmt werden. Anhand der engen Halbwertsbreiten der Gaussverteilungen in den Histogrammen wird die geringe Polydispersität von  $< 10\%$  ersichtlich. Außerdem zeigen die SEM-Aufnahmen Flächen mit einer hexagonalen Anordnung, was die geringe Polydispersität zusätzlich bestätigt. Die Partikeldurchmesser, die aus den SEM-Aufnahmen ermittelt wurden, variieren zwischen 667 nm (kein SDS) und 78 nm (6,93 mM SDS).



**Abb. 21:** SEM-Aufnahmen von PNIPMAM-Mikrogelen synthetisiert mit SDS (oben) und die dazugehörigen Histogramme (unten) der Partikeldurchmesser. Für die Histogramme wurden für jede Probe die Durchmesser von 300 Partikeln unter Verwendung des Programms ImageJ bestimmt. Synthese mit [a] 0,00 mM SDS:  $667 \pm 23$  nm, [b] 0,18 mM SDS:  $451 \pm 14$  nm, [c] 1,04 mM SDS:  $315 \pm 16$  nm, [d] 1,39 mM SDS:  $261 \pm 13$  nm, [e] 2,08 mM SDS:  $213 \pm 27$  nm. Die durchgezogene rote Linie in den Histogrammen repräsentiert einen Fit mit einer Gaussverteilung.

In Tabelle 4 sind die mittleren Durchmesser aus der SEM-Analyse aufgelistet. Aufgrund des Hochvakuums in der Elektronenmikroskopkammer entsprechen die Durchmesser aus den SEM-Messungen den Partikeldurchmessern der Mikrogele im nahezu vollständig kollabierten Zustand. Zusätzlich zu den SEM-Aufnahmen wurden AFM-Messungen der Mikrogele angefertigt. Alle Ergebnisse der AFM-Messungen können Tabelle 4 entnommen werden. Die Höhenprofile, die im intermittierenden Modus gemessen wurden, sind in Abbildung 22 dargestellt. Die AFM-Messungen bestätigen die sphärische Partikelform aller synthetisierten Mikrogele, deren geringe Polydispersität sowie den Trend der Partikelgrößen, der bereits aus den SEM-Aufnahmen

erhalten wurde. Die Analyse der Partikeldimensionen aus dem AFM liefert einen Durchmesser von  $719 \pm 23$  nm für das PNIPMAM-Referenzmikrogel, welches in Abwesenheit von SDS synthetisiert wurde. Für die Mikrogele, die mit verschiedenen Mengen an Tensid synthetisiert wurden, entstanden Partikeldurchmesser zwischen 90 nm und 503 nm. Ein Vergleich der aus den beiden abbildenden Methoden erhaltenen Durchmesser zeigt, dass die mittleren Partikeldurchmesser aus den AFM-Aufnahmen größer ausfallen als die mittleren Partikeldurchmesser auf Basis der SEM-Aufnahmen. Die Probenpräparation war für alle SEM- und AFM-Messungen identisch und wurde unter den gleichen äußeren Bedingungen durchgeführt. Der Unterschied der Partikeldurchmesser kann darauf zurückgeführt werden, dass die AFM-Messungen an Luft und bei Umgebungsbedingungen durchgeführt wurden, während die SEM-Messungen in einer Hochvakuumkammer erfolgten. Zusätzlich verursachen die Spitzegeometrie und Spitzengröße des AFM-Cantilevers (7-10 nm Spitzenradius) einen scheinbar größeren Durchmesser beim AFM. Dieser sogenannte Tip-Convolution-Effekt ist jedoch relativ klein im Vergleich zu der Größenänderung der Mikrogele durch Dehydratation.



**Abb. 22:** AFM-Höhenprofile (oben) und die dazugehörigen Histogramme der Partikelgrößenverteilung (unten) von Mikrogele synthetisiert mit verschiedenen SDS-Konzentrationen. Synthese mit [a] 0,00 mM SDS:  $719 \pm 23$  nm, [b] 0,18 mM SDS:  $503 \pm 22$  nm, [c] 1,04 mM SDS:  $410 \pm 21$  nm, [d] 1,39 mM SDS:  $361 \pm 17$  nm, [e] 2,08 mM SDS:  $269 \pm 24$  nm. Die durchgezogene rote Linie repräsentiert einen Fit mit einer Gaussverteilung.

Die Oberflächenladung der Mikrogele wurde durch Messen des  $\zeta$ -Potentials bei  $20^\circ\text{C}$  und bei  $60^\circ\text{C}$  bestimmt. Die Ergebnisse dieser Messungen sind Tabelle 4 zu entnehmen. Hierbei muss angemerkt werden, dass die ermittelten  $\zeta$ -Potentiale nicht der exakten Oberflächenladung der Partikel entsprechen, da sich die Interpretation der  $\zeta$ -Potentiale für diese großen und

in Wasser gequollenen Mikrogele äußerst schwierig gestaltet. Diese Werte dienen somit nur als Anhaltspunkt, um die ungefähre Größenordnung der Oberflächenladung abzuschätzen. Aufgrund des anionischen Radikalinitiators (KPS), welcher für alle SDS-gestützten Synthesen verwendet wurde, weisen alle Mikrogele schwach negative  $\zeta$ -Potentiale im gequollenen Zustand auf. Das  $\zeta$ -Potential des Referenzmikrogels (kein SDS) unterscheidet sich nicht signifikant von den ermittelten  $\zeta$ -Potentialwerten der Mikrogele der SDS-Serie. Für die gesamte Serie von PNIPMAM-Mikrogelen, die mit SDS synthetisiert wurden, konnte kein systematischer Trend des  $\zeta$ -Potentials in Abhängigkeit von der SDS-Konzentration beobachtet werden. Dies ist ein Beleg dafür, dass SDS nahezu vollständig durch die verschiedenen Aufreinigungsschritte aus den Mikrogeldispersionen entfernt werden konnte. Eine Zunahme des  $\zeta$ -Potentials mit zunehmender SDS-Konzentration würde man erwarten, wenn signifikante Mengen von adsorbiertem SDS im Mikrogel zurück geblieben wären. Für den gequollenen Zustand wurden  $\zeta$ -Potentiale zwischen -6,3 mV und -16,8 mV ermittelt. Bei 60 °C nehmen die  $\zeta$ -Potentialwerte deutlich zu. Ein durchschnittliches  $\zeta$ -Potential von  $\zeta = -28$  mV wurde für alle Mikrogele im kollabierten Zustand gemessen. Durch das Kollabieren der Partikel erhöht sich die Ladung pro Fläche.

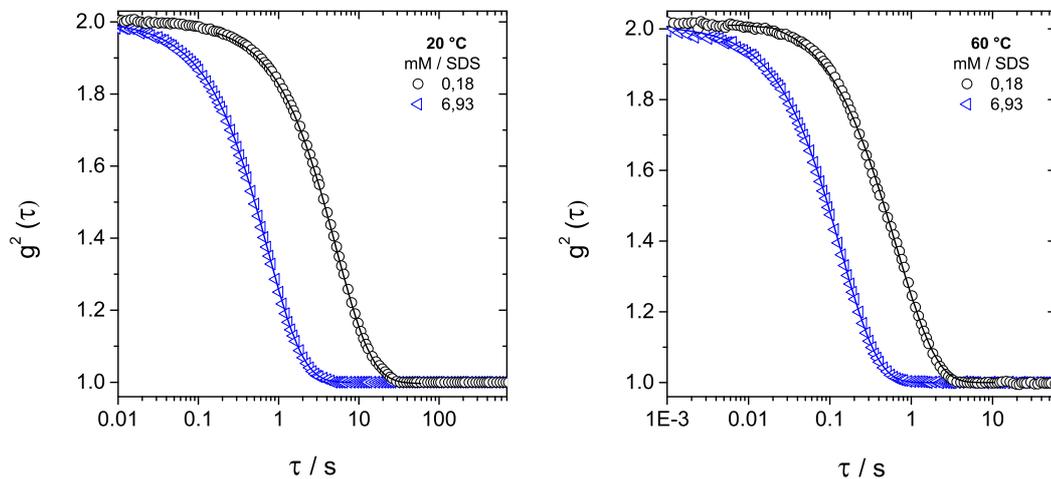
**Tab. 4:** Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse für PNIPMAM-Mikrogele synthetisiert mit SDS: Partikeldurchmesser aus den SEM- und AFM-Messungen, hydrodynamische Durchmesser  $D_h$  erhalten aus den winkelabhängigen PCS-Messungen (bei 20 °C und bei 60 °C), Volumenphasenübergangstemperatur (VPTT) ermittelt aus den temperaturabhängigen PCS-Messungen und  $\zeta$ -Potentiale (bei 20 °C und bei 60 °C).

Probe	D(SEM) nm	D(AFM) nm	D(PCS) <sup>a</sup> nm	D(PCS) <sup>b</sup> nm	VPTT °C	$\zeta$ <sup>a</sup> mV	$\zeta$ <sup>b</sup> mV
GEL-0.00-SDS	667 ± 23	719 ± 23	944 ± 47	354 ± 18	43,5	-6,7	-28,7
GEL-0.18-SDS	451 ± 14	503 ± 22	776 ± 39	307 ± 15	45,5	-6,3	-31,5
GEL-0.35-SDS	421 ± 13	489 ± 30	710 ± 36	294 ± 15	45,0	-15,4	-24,2
GEL-0.69-SDS	360 ± 26	448 ± 25	676 ± 34	260 ± 13	45,0	-16,1	-31,9
GEL-1.04-SDS	315 ± 16	410 ± 24	616 ± 31	237 ± 12	45,0	-16,8	-30,6
GEL-1.39-SDS	261 ± 13	361 ± 17	524 ± 26	201 ± 10	45,5	-12,5	-31,1
GEL-1.73-SDS	238 ± 11	311 ± 17	472 ± 24	182 ± 9	45,5	-9,6	-25,1
GEL-2.08-SDS	213 ± 27	269 ± 24	414 ± 21	159 ± 8	45,0	-16,2	-29,8
GEL-3.47-SDS	140 ± 19	207 ± 21	297 ± 15	116 ± 6	45,0	-15,3	-30,4
GEL-5.20-SDS	110 ± 30	139 ± 32	182 ± 9	82 ± 4	45,0	-12,6	-24,9
GEL-6.93-SDS	78 ± 31	90 ± 20	111 ± 6	49 ± 3	46,0	-6,6	-22,2

<sup>a</sup> Messungen bei 20 °C für den gequollenen Zustand.

<sup>b</sup> Messungen bei 60 °C für den kollabierten Zustand.

Zur weiteren Charakterisierung wurden PCS-Messungen durchgeführt, um die hydrodynamischen Dimensionen der in Wasser dispergierten Partikel zu erhalten. Um zu überprüfen, ob eine reine Translationsdiffusion vorliegt, wurden winkelabhängige PCS-Messungen der Partikel im gequollenen Zustand (20 °C) und im kollabierten Zustand (60 °C) angefertigt. Repräsentative Autokorrelationsfunktionen für PNIPMAM-Mikrogele, die mit der höchsten (6,93 mM) und niedrigsten (0,18 mM) Menge an SDS synthetisiert wurden bei 20 °C (links) für den gequollenen und bei 60 °C (rechts) für den kollabierten Zustand, sind in Abbildung 23 aufgetragen. Die Intensitäts-Zeit-Autokorrelationsfunktionen wurden als Funktion von  $q$  aufgezeichnet und mittels inverser Laplace Transformation mit dem Programm CONTIN analysiert. Die Auswertung zeigt für alle Mikrogeleproben einen monomodalen Abfall. Zudem zeigt sich, dass für eine hohe Tensidkonzentration ein früherer Abfall der Autokorrelationsfunktion beobachtet werden kann, der auf die schnellere Diffusion der kleineren Partikel zurückzuführen ist.

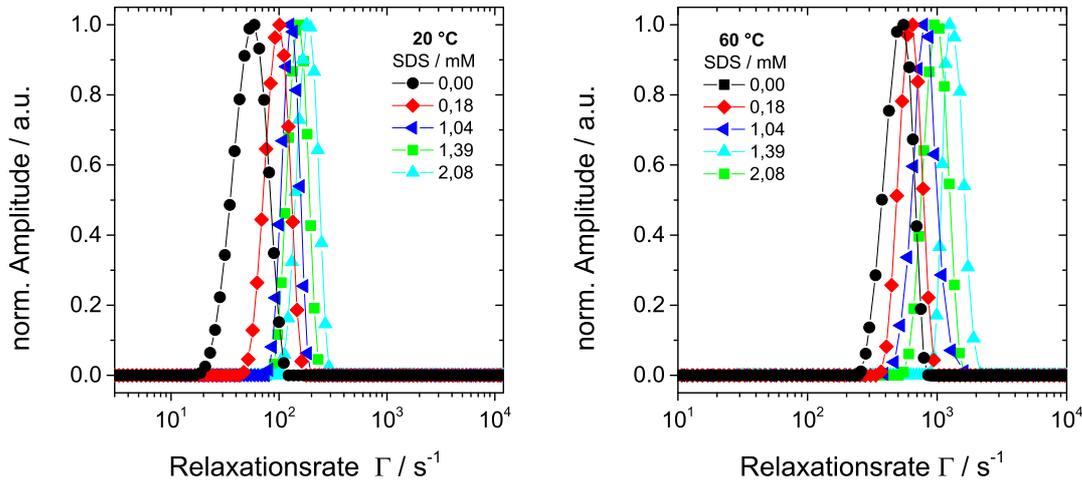


**Abb. 23:** Intensitäts-Zeit-Autokorrelationsfunktionen für ausgewählte PNIPMAM-Mikrogele synthetisiert mit SDS. Die Messungen erfolgten bei 20 °C (links) und bei 60 °C (rechts) sowie bei einem konstanten Streuwinkel von 50°.

Abbildung 24 zeigt die Auftragung der Relaxationsratenverteilung  $G(\Gamma)$  verschiedener PNIPMAM-Mikrogele synthetisiert mit SDS bei einem Streuwinkel von 50° bei 20 °C (links) und bei 60 °C (rechts). Daraus wird ebenfalls ersichtlich, dass höhere Tensidkonzentrationen zu einer höheren Relaxationsrate führen, was wiederum charakteristisch für kleine Partikel ist.

Die Ergebnisse der winkelabhängigen Messungen sind der Abbildung 25 zu entnehmen. Dabei wird der  $z$ -Mittelwert der Relaxationsraten, der aus der CONTIN-Analyse der Autokorrelationsfunktionen erhalten wurde, gegen den quadratischen Betrag des Streuvektors  $q$  aufgetragen. Alle winkelabhängigen PCS-Messungen wurden in einen Streuwinkelbereich von 30° bis 100° durchgeführt. Aus Abbildung 25 wird ersichtlich, dass alle Mikrogele ein lineares Verhalten bei der Auftragung von  $\Gamma$  vs.  $q^2$  zeigen. Alle linearen Regressionen verlaufen innerhalb des experi-

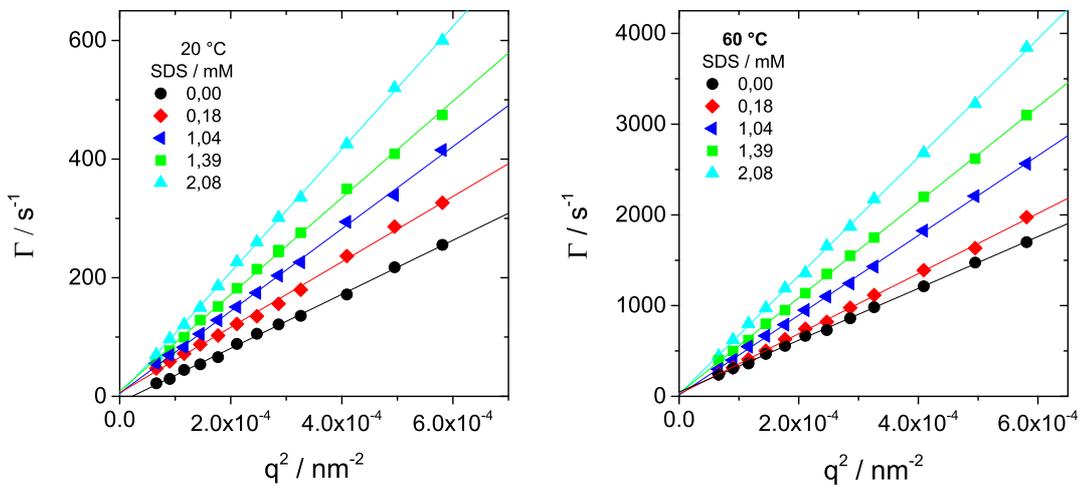
mentellen Fehlers durch den Koordinatenursprung. Daher wird eine reine Translationsdiffusion für alle Partikel beobachtet. Die Stokes-Einstein Gleichung (Gleichung 9) kann herangezogen werden, um den hydrodynamischen Radius  $D_h = 2R_h$  der Partikel zu ermitteln. Die Durchmesser ermittelt aus den winkelabhängigen PCS-Messungen für den gequollenen Zustand (20 °C) und für den kollabierten Zustand (60 °C) sind in Tabelle 4 zusammengefasst.



**Abb. 24:** Relaxationsratenverteilungen, erhalten aus der CONTIN-Analyse der Autokorrelationsfunktionen für PNIPMAM-Mikrogele synthetisiert mit SDS (0,00 mM; 0,18 mM; 1,04 mM; 1,39 mM und 2,08 mM SDS). Die Ergebnisse zeigen die Messungen bei 20 °C (links) und bei 60 °C (rechts). Der Streuwinkel betrug 50°.

Anhand der Ergebnisse aus den winkelabhängigen PCS-Messungen, die in Abbildung 25 zu sehen sind, wird ersichtlich, dass der Diffusionskoeffizient (= Steigung der linearen Regressionen, siehe Gleichung 7) mit zunehmender SDS-Konzentration in der Synthese zunimmt. Dies steht im direkten Zusammenhang mit der Abnahme der Partikelgröße mit zunehmender SDS-Konzentration - ein Trend der direkt sichtbar wird aus den hydrodynamischen Durchmessern, die in Tabelle 4 aufgelistet sind. Der größte hydrodynamische Durchmesser ( $944 \pm 47$  nm bei 20 °C und  $354 \pm 18$  nm bei 60 °C) wurde für das Referenzmikrogelel ermittelt, das ohne Tensid synthetisiert wurde. Im Vergleich dazu, weist das Mikrogelel mit der geringsten Menge Tensid (0,18 mM) einen Durchmesser von  $776 \pm 39$  nm für 20 °C und  $307 \pm 15$  nm für 60 °C auf. Somit führt die Zugabe von 0,18 mM SDS bei einer Fällungspolymerisation zu einer Reduktion der Partikelgröße um 18 %. Für die höchste SDS-Konzentration, die innerhalb dieser Studie verwendet wurde, liegt die Reduktion des Partikeldurchmessers in einer Größenordnung von 88 %. Daraus wird ersichtlich, dass durch die Zugabe von SDS in der Synthese ein breiter Bereich von unterschiedlichen Partikelgrößen realisiert werden kann. Da alle verwendeten Tensid-Konzentrationen unterhalb der cmc liegen, erfolgt die Partikelbildung über einen homogenen Nukleationsmechanismus. Zudem findet die Partikelbildung durch Fällung in wässriger Lösung statt, da bei dieser Konzentration keine

Mizellen vorhanden sind. Eine schematische Darstellung dieses Mechanismus ist in Abschnitt 2.3. zu sehen. Folgende Erklärung kann somit für die Partikelgrößenreduktion mit zunehmender Tensidmenge geliefert werden. Tensidmoleküle, die während der Fällungspolymerisation im Reaktionsmedium anwesend sind, führen zu einer Stabilisierung der Precursor-Partikel und verhindern gleichzeitig deren Aggregation im frühen Stadium der Polymerisation. Somit erfolgt ein kontinuierliches Wachstum der Precursor-Partikel ohne Aggregation. Daraus resultiert, dass für relativ hohe Tensidkonzentrationen die finale Partikelanzahl zunimmt, während die Partikelgröße abnimmt. Bei Abwesenheit von Tensidmolekülen oder im Bereich von niedrigen Tensidkonzentrationen haben die wachsenden Partikel eine höhere Tendenz zu Aggregation. Folglich werden größere Partikel gebildet und die finale Anzahl an Polymerkolloiden nimmt ab.



**Abb. 25:** Ergebnisse der winkelabhängigen PCS-Messungen bei 20 °C (links) für den gequollenen Zustand und bei 60 °C (rechts) für den kollabierten Zustand für ausgewählte PNIPMAM-Mikrogele synthetisiert mit 0,00 mM; 0,18 mM; 1,04 mM; 1,39 mM und 2,08 mM SDS. Die Messungen erfolgten in einen Streuwinkelbereich von 30° bis 100°. Die durchgezogenen Linien stellen lineare Regressionen dar. Die Fehlerbalken befinden sich in der Größenordnung der Symbole.

Die Verhältnisse der Durchmesser, die aus den SEM-, AFM- und PCS-Messungen bei 20 °C und bei 60 °C erhalten wurden, sind in Tabelle 5 aufgeführt. Für alle Mikrogele, die mit SDS synthetisiert wurden, konnten annähernd konstante Werte für  $D(\text{AFM})/D(\text{PCS}, 60\text{ °C})$  und für  $D(\text{SEM})/D(\text{PCS}, 60\text{ °C})$  erhalten werden. Im Durchschnitt sind die Durchmesser aus den AFM-Messungen  $1,75 \pm 0,11$  größer als die hydrodynamischen Durchmesser bei 60 °C. Für die Durchmesser der SEM-Messungen wurde ein durchschnittliches Verhältnis von  $1,42 \pm 0,18$  ermittelt. Angemerkt werden muss dabei, dass die größte Abweichung für das Referenzmikrogele gefunden wurde, was anhand der größten Verhältnisse für  $D(\text{AFM})/D(\text{PCS}, 60\text{ °C})$  und  $D(\text{SEM})/D(\text{PCS}, 60\text{ °C})$  belegt werden kann. Dies ist womöglich ein Hinweis darauf, dass das

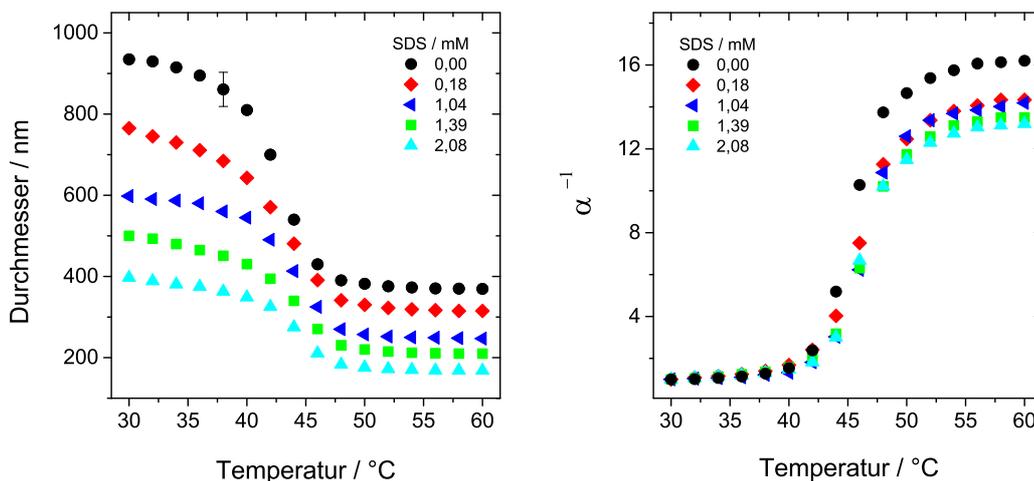
Referenzmikrogel im Vergleich zu den Mikrogelen, die mit SDS synthetisiert wurden, eine leicht veränderte Netzwerkstruktur aufweist. Dieser Unterschied soll zu einem späteren Zeitpunkt noch genauer diskutiert werden. Wie bereits erwähnt, fällt der Durchmesser aus den AFM-Messungen tendenziell größer aus als der Durchmesser aus den SEM-Messungen und ein durchschnittliches Verhältnis von  $D(\text{AFM})/D(\text{SEM})$  von  $1,25 \pm 0,12$  wurde berechnet. Zusätzlich wurden die Verhältnisse der Durchmesser aus den PCS-Messungen bei  $20^\circ\text{C}$  und bei  $60^\circ\text{C}$  berechnet. Diese Werte repräsentieren die Quellkapazität der Mikrogele, die sich in einer Zunahme der Partikelgröße aufgrund der Wasseraufnahme äußert. Hier zeigt sich eine klare Tendenz. Die Quellkapazität nimmt mit zunehmender Tensidmenge stetig ab. Um diesen Effekt weiter zu untersuchen und um das temperaturabhängige Quellverhalten der synthetisierten Mikrogele zu charakterisieren, wurden temperaturabhängige PCS-Messungen durchgeführt.

**Tab. 5:** Zusammenfassung der berechneten Verhältnisse, die aus den Durchmessern der PCS-, AFM- und SEM-Messungen erhalten wurden.

Probe	$\frac{D(\text{AFM})}{D(\text{PCS},60^\circ\text{C})}$	$\frac{D(\text{SEM})}{D(\text{PCS},60^\circ\text{C})}$	$\frac{D(\text{AFM})}{D(\text{SEM})}$	$\frac{D(\text{PCS},20^\circ\text{C})}{D(\text{PCS},60^\circ\text{C})}$
GEL-0.00-SDS	2,03	1,88	1,08	2,67
GEL-0.18-SDS	1,64	1,47	1,12	2,53
GEL-0.35-SDS	1,66	1,43	1,16	2,41
GEL-0.69-SDS	1,72	1,38	1,24	2,60
GEL-1.04-SDS	1,73	1,33	1,30	2,60
GEL-1.39-SDS	1,80	1,30	1,38	2,61
GEL-1.73-SDS	1,71	1,31	1,31	2,59
GEL-2.08-SDS	1,69	1,34	1,26	2,60
GEL-3.47-SDS	1,78	1,21	1,48	2,56
GEL-5.20-SDS	1,70	1,34	1,26	2,22
GEL-6.93-SDS	1,84	1,59	1,15	2,27
Durchschnitt	$1,75 \pm 0,11$	$1,42 \pm 0,18$	$1,25 \pm 0,12$	$2,51 \pm 0,15$

Abbildung 26 zeigt die Entwicklung des hydrodynamischen Durchmessers in einen Temperaturbereich von  $30^\circ\text{C}$  bis  $60^\circ\text{C}$  in  $2^\circ\text{C}$  Schritten (links). Wie der Abbildung 26 (links) entnommen werden kann, zeigen alle Mikrogele das typisch erwartete Volumenphasenübergangsverhalten von PNIPMAM. Alle Mikrogele besitzen eine VPTT zwischen  $43^\circ\text{C}$  und  $46^\circ\text{C}$ , wobei die niedrigste VPTT für das Referenzmikrogel ermittelt wurde, das ohne SDS synthetisiert wurde. Die höchste VPTT ergab sich für das Mikrogel Gel-6.93-SDS mit der höchsten SDS-Konzentration. Die Quellkurven bestätigen den Trend der Partikeldurchmesser, der mittels AFM und SEM

beobachtet wurde. Der Durchmesser aller Mikrogele erreicht ab einer Temperatur von  $48\text{ }^{\circ}\text{C}$  einen konstanten Wert. Ein weiteres Schrumpfen mit zunehmender Temperatur konnte nicht beobachtet werden. Abbildung 26 (rechts) zeigt die Auftragung des inversen Quellverhältnis  $\alpha^{-1}$ , berechnet aus Gleichung 1, als Funktion der Temperatur. Anhand dieser Abbildung ist deutlich zu erkennen, dass das Quellverhältnis des Referenzmikrogels deutlich vom Quellverhältnis, der mit SDS synthetisierten Mikrogele abweicht. Das ist ein Indiz dafür, dass beim Referenzmikrogel eine veränderte Netzwerkstruktur vorliegen muss. Da sich alle Synthesen hinsichtlich der verwendeten Tensidkonzentration unterscheiden, kann als mögliche Erklärung für das unterschiedliche Quellverhalten nur die Quervernetzereffizienz und die Quervernetzerverteilung in Betracht gezogen werden. In der Literatur ist bereits bekannt, dass PNIPAM basierende Mikrogele, die mit  $N,N'$ -Methylenbisacrylamid (BIS) chemisch quervernetzt sind und mittels tensidfreier Fällungspolymerisation hergestellt wurden, eine inhomogene Netzwerkstruktur aufweisen können [32, 33].



**Abb. 26:** Hydrodynamische Durchmesser  $D_h$  und inverses Quellverhältnis  $\alpha^{-1}$  als Funktion der Temperatur für ausgewählte PNIPAM-Mikrogele synthetisiert mit 0,00 mM; 0,18 mM; 1,04 mM; 1,39 mM und 2,08 mM SDS. Die temperaturabhängigen PCS-Messungen wurden in einen Temperaturbereich zwischen  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  in  $2\text{ }^{\circ}\text{C}$  Schritten mit Hilfe eines Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments GmbH) durchgeführt.

Dies zeigt sich in einem Quervernetzungsgradienten mit einem stärker vernetzten Innenbereich und einen schwächer vernetzten Außenbereich. Diese Inhomogenität wird durch die unterschiedliche Polymerisationsgeschwindigkeit vom Quervernetzer BIS und Monomer NIPAM verursacht. Andersson *et al.* konnten zeigen, dass die interne Netzwerkstruktur für PNIPAM-Mikrogele homogener wird, wenn ein Tensid während der Synthese verwendet wird [68]. Anhand der PNIPAM-SDS-Serie wird eine klare Abnahme der Quellkapazität mit zunehmender SDS-Konzentration und ein ausgeprägter Unterschied zur Quellkapazität des Referenzmikrogels

ersichtlich. Daher beeinflussen schon kleinste Mengen SDS signifikant die Netzwerkstruktur im Falle von PNIPMAM-Mikrogelen. Die aktuelle Bestimmung der Quervernetzerdichte und Quervernetzerverteilung innerhalb der Mikrogelpartikel stellt eine relativ schwierige Aufgabe dar. Kleinwinkelneutronenstreuung würde sich grundsätzlich dafür eignen, um die interne Netzwerkstruktur aufzuklären. Allerdings werden die Streuprofile für Mikrogele in der typischen Größenordnung vom Partikelformfaktor im kleinen  $q$ -Bereich dominiert [108, 109]. Daher kann nur angenommen werden, dass die Homogenität und die Quervernetzerverteilung in Abhängigkeit von der Tensidmenge variiert. Die Abnahme der Quellkapazität sowie die Abnahme der Partikelgröße mit zunehmender Tensidkonzentration deutet auf eine Zunahme der Quervernetzereffizienz mit zunehmender SDS-Konzentration hin. Für PNIPAM-Mikrogele konnte bereits gezeigt werden, dass die Quellkapazität mit zunehmendem Quervernetzergehalt abnimmt [14]. Da das Verhältnis von NIPAM zu BIS gleichbleibend für alle Synthesen (5 mol%) war, kann die eingebaute Menge an BIS als konstant angesehen werden. Daher können 2 Varianten für den Einbau von BIS in das Polymernetzwerk in Betracht gezogen werden. Bei der ersten Variante reagiert nur eine Vinyl-Gruppe, wobei BIS einfach als eine Monomereinheit innerhalb der linearen PNIPMAM-Kette eingebaut wird. In Variante 2 reagieren beide Vinyl-Gruppen. Dabei agiert BIS als Quervernetzungsmolekül, wobei ein vernetztes Knäuel innerhalb des wachsenden Netzwerks gebildet wird. Die Wahrscheinlichkeit, dass beide Vinyl-Gruppen polymerisieren und dass das BIS-Monomer als Quervernetzer dient, nimmt für abnehmende Partikelgrößen der PNIPMAM-Mikrogele zu. Das bedeutet wiederum, dass der Volumenanteil einer schwach vernetzten Schale für zunehmende SDS-Konzentrationen abnimmt. Wie bereits zuvor erwähnt ist der Beweis dieser Annahme experimentell schwierig durchzuführen und war kein Fokus der aktuellen Studie. Die Ergebnisse, die aus den AFM-, SEM- und PCS-Messungen erhalten wurden, zeigen eine starke Abhängigkeit der Partikelgröße von der Menge an SDS, das während der Synthese verwendet wurde. In Abbildung 27 (links) sind die ermittelten Durchmesser aus den verschiedenen Charakterisierungsmethoden gegen die SDS-Konzentration aufgetragen. Innerhalb des experimentellen Fehlers zeigen alle Durchmesser in einer semi-logarithmischen Auftragung eine klare lineare Abnahme mit zunehmender SDS-Konzentration. Da die Hauptaufgabe von SDS in der Synthese darin liegt, die Grenzflächenspannung zu reduzieren, ist es nützlich, die finale Mikrogeloberfläche  $A_0$  als Funktion von  $c$  (SDS) aufzutragen. Diese Auftragung ist in der rechten Abbildung 27 für Ergebnisse aus den PCS-Messungen bei 20 °C und bei 60 °C zu sehen. Für die Abhängigkeit der Partikeldurchmesser sowie die der Mikrogeloberfläche  $A_0$  von der SDS-Konzentration kann folgender linearer Zusammenhang hergestellt werden:

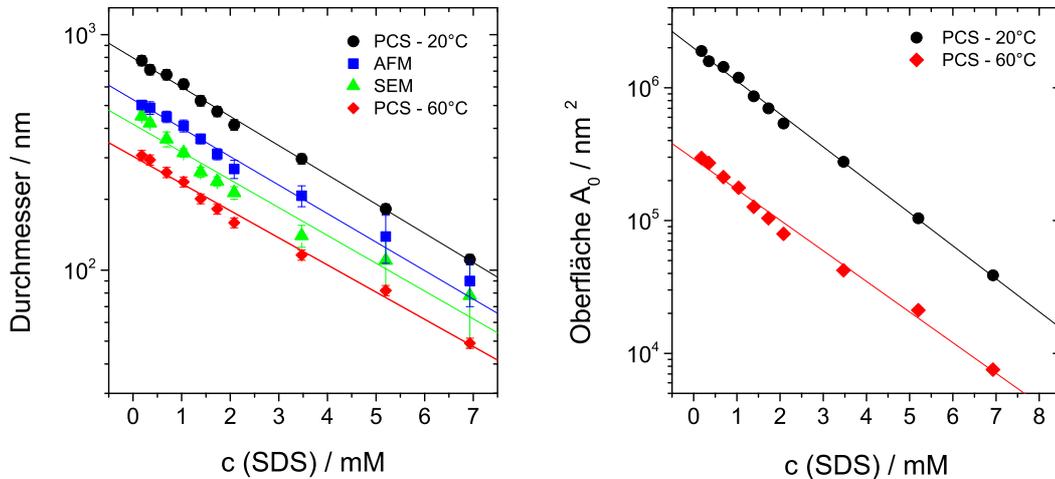
$$\log(D, A_0) = A + B \times c(\text{Tensid}) \quad (15)$$

Diese einfache Beziehung erlaubt es, alle möglichen Mikrogeldurchmesser in Abhängigkeit von der SDS-Konzentration wie folgt vorherzusagen:

$$\log(D_h(\text{kollabiert})) = 2,48 - 0,12 \times c(\text{SDS}) \quad (16)$$

$$c(\text{SDS}) = -\frac{\log(D_h(\text{kollabiert})) - 2,48}{0,12} \quad (17)$$

Dies kann nun genutzt werden um PNIPMAM-Mikrogele mit maßgeschneiderten Größen zu synthetisieren. Eine Umformung von Gleichung 16 ist besonders nützlich, da somit die SDS-Konzentration für jeden benötigten Partikeldurchmesser berechnet werden kann.



**Abb. 27:** Hydrodynamische Durchmesser  $D_h$  (links) und Mikrogeboberfläche  $A_0$  (rechts) erhalten aus PCS-, AFM- und SEM-Messungen als Funktion der Tensidkonzentration in einer semi-logarithmischen Auftragung. Die durchgezogenen Linien stellen lineare Regressionen entsprechend Gleichung 15 dar.

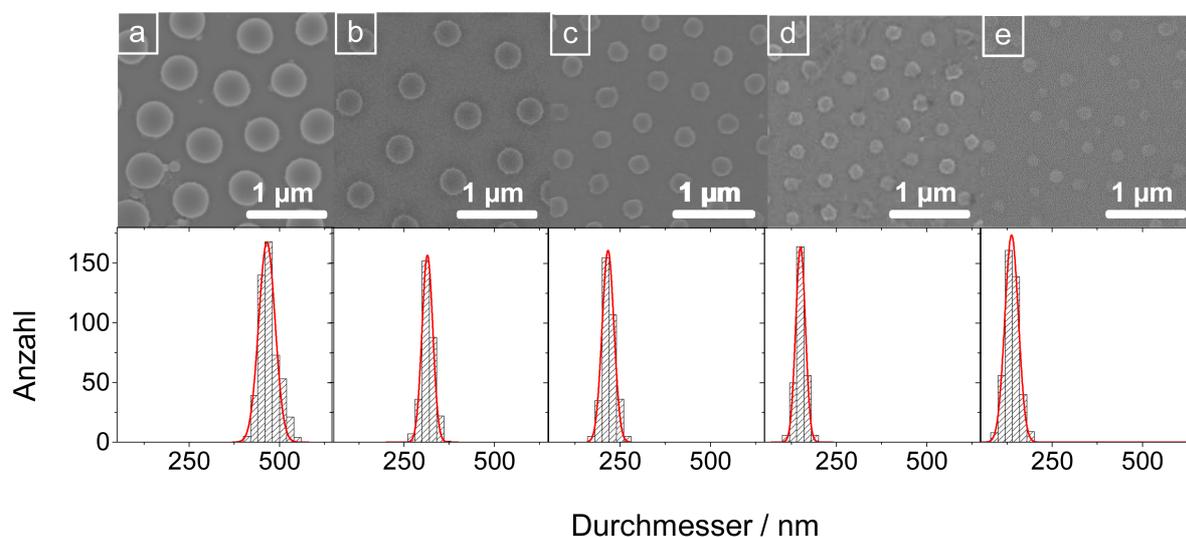
In Tabelle 6 sind die aus Abbildung 27 ermittelten Steigungen B und Achsenabschnitte A, die aus den PCS-, AFM- und SEM-Messungen erhalten wurden, tabellarisch zusammengefasst.

**Tab. 6:** Ermittelte Steigungen B und Achsenabschnitte A (siehe Gleichung 15), die aus den PCS-, AFM- und SEM-Messungen erhalten wurden.

Methode	B	A	B	A
PCS-20°C	-0,12	2,90	-0,25	6,30
SEM	-0,12	2,62	-	-
AFM	-0,12	2,72	-	-
PCS-60°C	-0,12	2,48	-0,23	5,46

### 5.1.2. PNIPMAM-Mikrogele synthetisiert mit CTAB

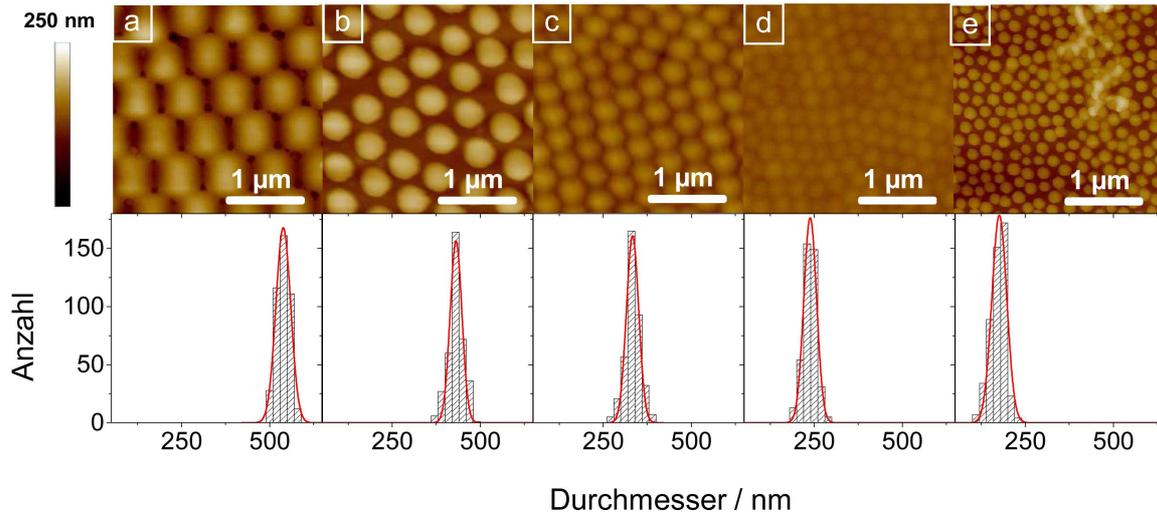
In diesem Abschnitt soll der Fokus auf PNIPMAM-Mikrogele gelegt werden, die mit dem kationischen Tensid CTAB synthetisiert wurden. Im Vergleich zu SDS, weist CTAB einen viel niedrigeren cmc-Wert (1 mM bei 25 °C [110]) auf, was auf die längere Alkylkette des CTAB-Moleküls (C16) zurückgeführt werden kann. CTAB ist effektiver beim Erniedrigen der Oberflächenspannung. Aufgrund der positiven Kopfgruppenladung des Tensidmoleküls wurden alle Polymerisationen der CTAB-Serie mit dem kationischen Radikalinitiator 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)di-hydrochlorid (V-50) durchgeführt. Analog zu der Mikrogeleserie, die mit SDS synthetisiert wurde, wurde auch hier die CTAB-Konzentration unterhalb der cmc variiert. Alle Polymerisationen wurden mit der gleichen Monomerkonzentration, dem gleichen nominellen Quervernetzergehalt (5 mol%) und der gleichen Initiatorkonzentration durchgeführt. Im Folgenden werden die Mikrogele als Gel-y-CTAB deklariert, wobei y die Konzentration an CTAB in mM repräsentiert, die bei der Synthese verwendet wurde. Abbildung 28 zeigt SEM-Aufnahmen von ausgewählten Mikrogele der PNIPMAM-CTAB-Serie. Alle Mikrogele zeigen eine sphärische Partikelform und eine enge Partikelgrößenverteilung mit geringer Polydispersität (< 10 %), was sich auch in den Histogrammen der gemessenen Partikeldurchmesser widerspiegelt.



**Abb. 28:** SEM-Aufnahmen von PNIPMAM-Mikrogele synthetisiert mit CTAB (oben) und die dazugehörigen Histogramme (unten) der Partikeldurchmesser. Für die Histogramme wurden für jede Probe die Durchmesser von 300 Partikeln unter Verwendung des Programms ImageJ bestimmt. [a] Synthese mit 0,00 mM CTAB:  $463 \pm 18$  nm, [b] 0,15 mM CTAB:  $310 \pm 15$  nm, [c] 0,27 mM CTAB:  $218 \pm 8$  nm, [d] 0,41 mM CTAB:  $151 \pm 8$  nm, [e] 0,55 mM CTAB:  $135 \pm 12$  nm. Die durchgezogene rote Linie in den Histogrammen repräsentiert einen Fit mit einer Gaussverteilung.

Zusätzlich zeigen die Mikrogele eine hexagonale Anordnung auf dem Si-Substrat, was wiederum eine Konsequenz der engen Partikelgrößenverteilung ist. Analog zu den Ergebnissen für die SDS-gestützte Mikrogel-Serie kann auch hier eine eindeutige Reduktion der Partikelgröße mit zunehmender CTAB-Konzentration beobachtet werden. Die Gauss-Fits der Partikelgröße liefern für das Referenzmikrogel, das in Abwesenheit von CTAB synthetisiert wurde, einen mittleren Durchmesser von  $463 \pm 18$  nm. Dieser Durchmesser fällt signifikant kleiner aus im Vergleich zu dem Durchmesser, der aus der SEM-Analyse für das anionische PNIPMAM-Referenzmikrogel ( $D_h = 667 \pm 23$  nm) ermittelt wurde. Jedoch können diese Werte nicht direkt miteinander verglichen werden, da sich beide Mikrogel-Systeme hinsichtlich ihrer Oberflächenladungen unterscheiden. Aufgrund dieser verschiedenen Wechselwirkungen zwischen Probe und Substratoberfläche, kommt es zu einer Änderung der Wechselwirkung zwischen Si-Substrat und Mikrogel. Dies kann starke Unterschiede im beobachteten "foot print" der Partikel erzeugen. Die Verwendung von 0,15 mM CTAB innerhalb der Synthese führt zu einem signifikant kleineren Partikeldurchmesser von  $310 \pm 15$  nm im Vergleich zu der Probe Gel-0.00-CTAB. Daraus resultiert eine Größenreduktion von 33 %. Für die maximale Menge CTAB, die innerhalb dieser Arbeit verwendet wurde (0,82 mM), konnte ein mittlerer Durchmesser von  $110 \pm 16$  nm ermittelt werden, was einer Radienreduktion von 76 % entspricht. Folglich kann CTAB sehr effizient genutzt werden, um die Partikelgröße über einen breiten Bereich gezielt einzustellen. Zusätzlich wurden zu den SEM-Messungen auch AFM-Höhenprofile gemessen und hinsichtlich ihrer Partikelgröße analysiert. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abbildung 29 dargestellt. Die Analyse der AFM-Höhenprofile liefert mittlere Partikeldurchmesser zwischen 540 nm (kein CTAB) und 125 nm (0,82 mM CTAB). Die ermittelten Partikeldurchmesser aus der AFM-Analyse weisen auch hier leicht größere Werte auf als die Partikeldurchmesser aus der SEM-Analyse. Allerdings ist der gleiche Trend der abnehmenden Partikelgröße mit zunehmender CTAB-Konzentration zu erkennen. Der Größenunterschied, der sich aus den SEM- und AFM-Messungen ergibt, ist wiederum auf das Hochvakuum in der Elektronenmikroskopkammer, das zu einem stärkeren Partikelkollaps führt und auf Abbildungsartefakte im AFM, aufgrund des finiten Spitzendurchmessers zurückzuführen. Die Ergebnisse der AFM- und SEM-Messungen sind in Tabelle 7 zusammengefasst.

Aufgrund des kationischen Charakters des V-50 Radikalinitiators, werden für die Mikrogele aus der CTAB-Serie positive Oberflächenladungen erwartet. Dies konnte durch Messen des  $\zeta$ -Potentials bei 20 °C und bei 60 °C bestätigt werden. Wie erwartet, wurden für alle Mikrogele, die mit V-50 polymerisiert wurden, positive  $\zeta$ -Potentiale erhalten. Die Tatsache, dass das gemessene  $\zeta$ -Potential des Referenzmikrogels (kein CTAB) die gleiche Größenordnung aufweist, wie die  $\zeta$ -Potentiale für PNIPMAM-Mikrogele synthetisiert mit CTAB, deutet darauf hin, dass das Tensid CTAB durch die verschiedenen Aufreinigungsschritte effizient aus der Reaktionsmischung entfernt werden konnte. Die  $\zeta$ -Potentiale bei 20 °C variieren zwischen 5,2 mV und 9,5 mV. Für 60 °C konnten  $\zeta$ -Potentiale zwischen 24,4 mV und 29,1 mV ermittelt werden. Durch das Kollabieren der Partikel erhöht sich die Ladung pro Fläche.



**Abb. 29:** AFM-Höhenprofile (oben) und die dazugehörigen Histogramme der Partikelgrößenverteilung (unten) von Mikrogelen synthetisiert mit verschiedenen CTAB-Konzentrationen. [a] Synthese mit 0,00 mM CTAB:  $540 \pm 21$  nm, [b] 0,15 mM CTAB:  $440 \pm 23$  nm, [c] 0,27 mM CTAB:  $337 \pm 16$  nm, [d] 0,41 mM CTAB:  $239 \pm 16$  nm, [e] 0,55 mM CTAB:  $185 \pm 22$  nm. Die durchgezogene rote Linie in den Histogrammen repräsentiert einen Fit mit einer Gaussverteilung.

**Tab. 7:** Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse für PNIPMAM-Mikrogele synthetisiert mit CTAB: Partikeldurchmesser aus den SEM- und AFM-Messungen, hydrodynamische Durchmesser  $D_h$  erhalten aus den winkelabhängigen PCS-Messungen (bei  $20^\circ\text{C}$  und bei  $60^\circ\text{C}$ ), Volumenphasenübergangstemperatur (VPTT) ermittelt aus den temperaturabhängigen PCS-Messungen und  $\zeta$ -Potentiale (bei  $20^\circ\text{C}$  und bei  $60^\circ\text{C}$ ).

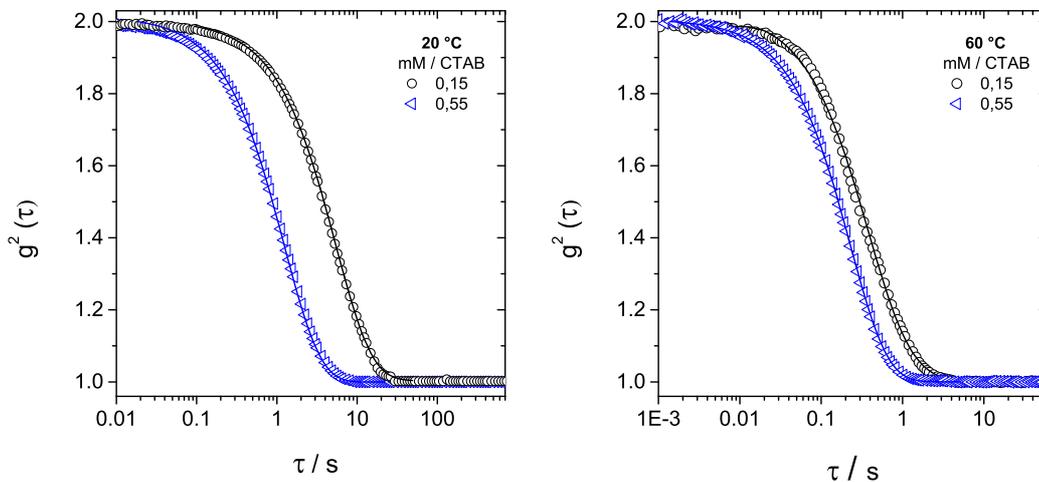
Probe	D(SEM) nm	D(AFM) nm	D(PCS) <sup>a</sup> nm	D(PCS) <sup>b</sup> nm	VPTT °C	$\zeta$ <sup>a</sup> mV	$\zeta$ <sup>b</sup> mV
GEL-0.00-CTAB	$463 \pm 18$	$540 \pm 21$	$1010 \pm 51$	$383 \pm 19$	43,5	6,2	24,4
GEL-0.15-CTAB	$310 \pm 15$	$440 \pm 23$	$578 \pm 29$	$223 \pm 11$	45,0	5,2	25,0
GEL-0.27-CTAB	$218 \pm 8$	$337 \pm 16$	$443 \pm 22$	$171 \pm 9$	45,0	9,5	29,1
GEL-0.41-CTAB	$151 \pm 8$	$239 \pm 16$	$338 \pm 17$	$131 \pm 7$	45,0	8,2	27,5
GEL-0.55-CTAB	$135 \pm 12$	$185 \pm 22$	$293 \pm 15$	$114 \pm 6$	46,0	8,9	26,7
GEL-0.69-CTAB	$124 \pm 17$	$150 \pm 18$	$212 \pm 11$	$94 \pm 5$	46,0	8,9	26,5
GEL-0.82-CTAB	$110 \pm 16$	$125 \pm 11$	$194 \pm 10$	$84 \pm 4$	46,0	6,6	24,6

<sup>a</sup> Messungen bei  $20^\circ\text{C}$  für den gequollenen Zustand.

<sup>b</sup> Messungen bei  $60^\circ\text{C}$  für den kollabierten Zustand.

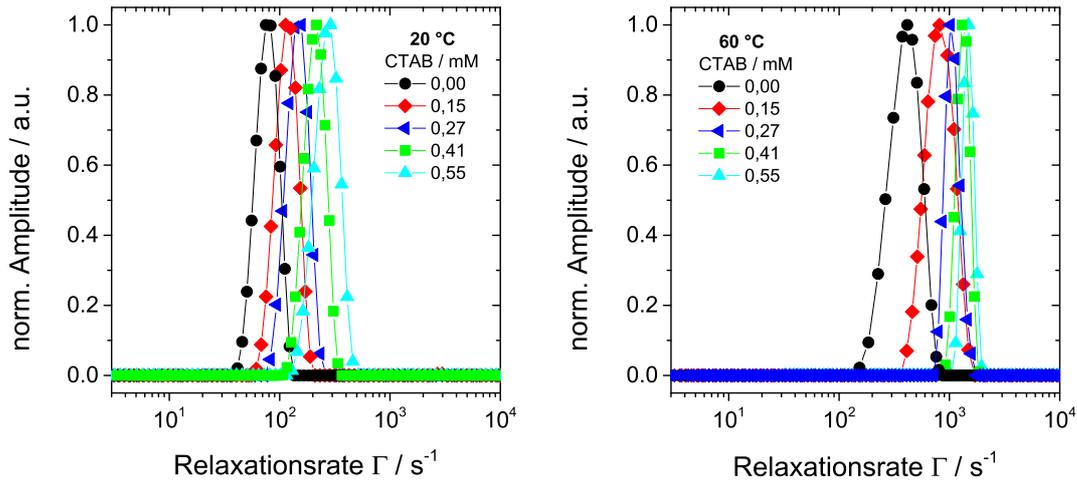
Die hydrodynamischen Dimensionen sowie das temperaturabhängige Quellverhalten der Mikrogele der PNIPMAM-CTAB-Serie wurden mittels PCS-Messungen untersucht. Zuerst wurden dazu winkelabhängige Messungen im gequollenen Zustand bei 20 °C und im vollständig kollabierten Zustand bei 60 °C (siehe Abbildung 32) durchgeführt. Repräsentative Autokorrelationsfunktionen (Abbildung 30), die aus den PCS-Messungen erhalten wurden, sowie die Relaxationsratenverteilungen als Ergebnis der CONTIN-Analyse sind in Abbildung 31 zu sehen.

Die Betrachtung der Intensitäts-Zeit-Autokorrelationsfunktionen zeigt sowohl für 20 °C als auch für 60 °C monomodale Abfälle für alle Mikrogeleproben, was wiederum für eine niedrige Polydispersität spricht. Die CONTIN-Analyse dieser Autokorrelationsfunktionen lieferte schmale Verteilungsfunktionen von  $\Gamma$ .

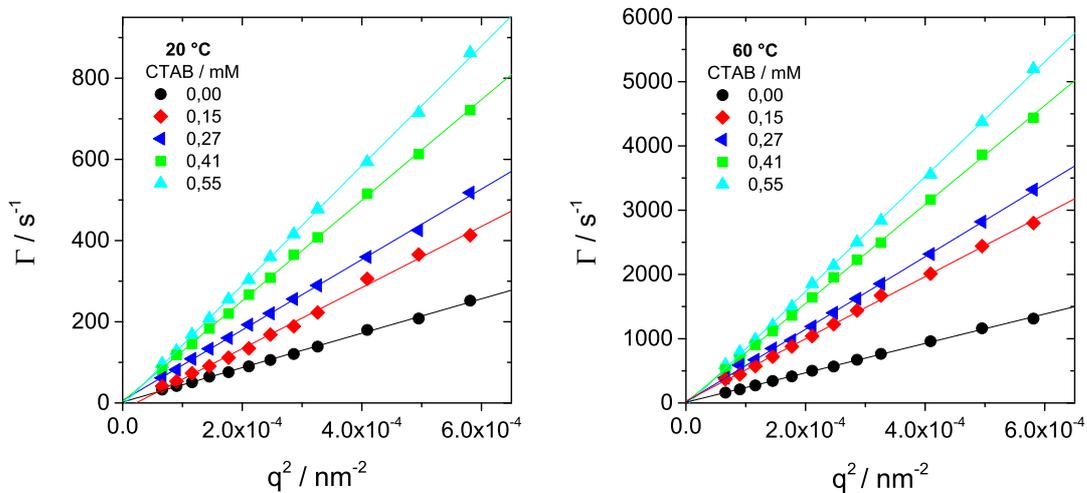


**Abb. 30:** Intensitäts-Zeit-Autokorrelationsfunktionen für PNIPMAM-Mikrogele synthetisiert mit CTAB. Die Messungen erfolgten bei einem konstanten Streuwinkel von 50° und bei Temperaturen von 20 °C (links) und 60 °C (rechts).

Ein linearer Zusammenhang bei der Auftragung der Relaxationsraten  $\Gamma$  gegen den quadratischen Betrag des Streuvektors  $q$  ergibt sich für alle Proben dieser Serie. Aus Abbildung 32 wird ersichtlich, dass eine reine Translationsdiffusion der Partikel beobachtet wird. Die Stokes-Einstein Gleichung (Gleichung 9) wurde verwendet, um den hydrodynamischen Durchmesser der Mikrogele-Kolloide zu ermitteln. Die berechneten Durchmesser  $D_h$  bei 20 °C und bei 60 °C aus den winkelabhängigen PCS-Messungen sind in Tabelle 7 aufgelistet. Für alle Mikrogele nimmt die Partikelgröße mit zunehmender Tensidkonzentration ab. Die PCS-Messungen bestätigen die Ergebnisse, die aus den SEM- und AFM-Messungen erhalten wurden. Aufgrund der unterschiedlichen Größen, die aus diesen verschiedenen Methoden erhalten wurden, wurden ihre Verhältnisse zueinander berechnet (siehe Tabelle 8). Im Durchschnitt ist der Durchmesser ermittelt aus den AFM-Messungen, um einen Faktor  $1,70 \pm 0,23$  und aus den SEM-Messungen, um einen Faktor  $1,28 \pm 0,12$  größer als der hydrodynamische Durchmesser im vollständig kollabierten Zustand.



**Abb. 31:** Relaxationsratenverteilungen, erhalten aus der CONTIN-Analyse der Autokorrelationsfunktionen für PNIPMAM-Mikrogele synthetisiert mit CTAB (0,00 mM; 0,15 mM; 0,27 mM; 0,41 mM und 0,55 mM CTAB). Die Ergebnisse der Messungen sind für 20 °C (links) und für 60 °C (rechts) abgebildet, wobei die Messungen bei einem Streuwinkel von 50° erfolgten.



**Abb. 32:** Ergebnisse der winkelabhängigen PCS-Messungen bei 20 °C (links) für den gequollenen Zustand und bei 60 °C (rechts) für den kollabierten Zustand für ausgewählte PNIPMAM-Mikrogele synthetisiert mit 0,00 mM CTAB; 0,15 mM CTAB; 0,27 mM CTAB; 0,41 mM CTAB und 0,55 mM CTAB. Alle Messungen wurden in einen Streuwinkelbereich zwischen 30° und 100° durchgeführt. Die durchgezogenen Linien stellen lineare Regressionen dar. Die Fehlerbalken sind in der Größenordnung der Symbole.

Im Vergleich zu den Ergebnissen der SDS-gestützten Mikrogele-Synthesen (siehe Tabelle 5) sind diese Ergebnisse im Rahmen des experimentellen Fehlers in guter Übereinstimmung. Im Durchschnitt sind die ermittelten Durchmesser aus dem AFM-Messungen um einen Faktor 1,33

$\pm 0,18$  größer als die Durchmesser aus der SEM-Analyse. Im Vergleich zu dem Wert, der für die Mikrogele ermittelt wurde, die mit SDS synthetisiert wurden, fällt dieser Wert größer aus. Im Rahmen des Fehlers sind jedoch beide Werte miteinander vergleichbar. Zusätzlich wurde auch hier das Verhältnis der Durchmesser aus den PCS-Messungen bei  $20^\circ\text{C}$  und bei  $60^\circ\text{C}$  ermittelt, was als ein Maß für die Quellkapazität der Partikel gesehen werden kann. Die ermittelten Verhältnisse sind in Tabelle 8 zusammengefasst und zeigen die gleiche Tendenz wie im Fall der Mikrogele der SDS-Serie.

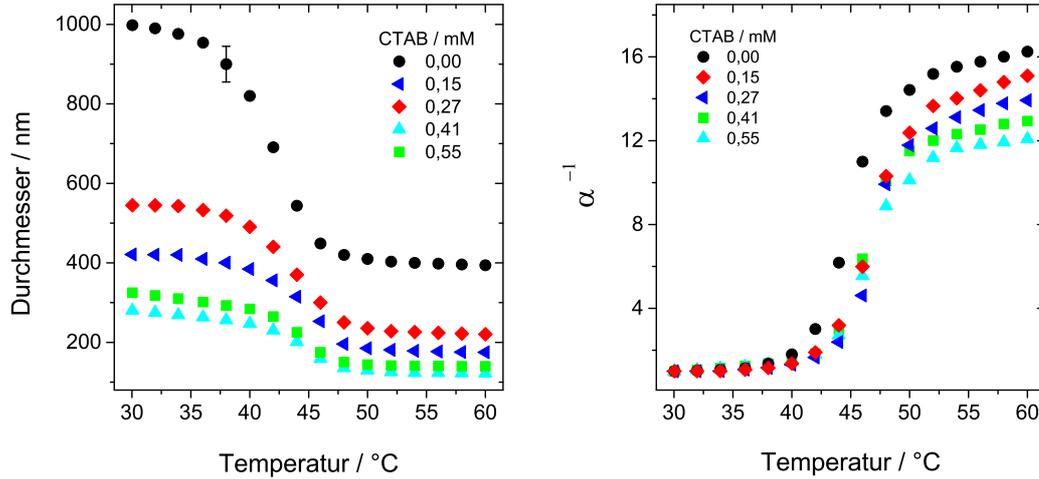
**Tab. 8:** Zusammenfassung der berechneten Verhältnisse aus den Durchmessern, die aus den PCS-, AFM- und SEM-Messungen erhalten wurden.

Probe	$\frac{D(AFM)}{D(PCS,60^\circ C)}$	$\frac{D(SEM)}{D(PCS,60^\circ C)}$	$\frac{D(AFM)}{D(SEM)}$	$\frac{D(PCS,20^\circ C)}{D(PCS,60^\circ C)}$
GEL-0.00-CTAB	1,41	1,21	1,17	2,64
GEL-0.15-CTAB	1,97	1,39	1,42	2,59
GEL-0.27-CTAB	1,92	1,27	1,55	2,59
GEL-0.41-CTAB	1,82	1,15	1,58	2,58
GEL-0.55-CTAB	1,62	1,18	1,37	2,57
GEL-0.69-CTAB	1,60	1,32	1,21	2,26
GEL-0.82-CTAB	1,49	1,31	1,14	2,31
Durchschnitt	$1,70 \pm 0,23$	$1,28 \pm 0,12$	$1,33 \pm 0,18$	$2,51 \pm 0,17$

Die Quellkapazität nimmt mit zunehmender CTAB-Konzentration ab. Für kleine CTAB-Konzentrationen (0,15-0,55 mM) fällt die Quellkapazität geringfügig niedriger aus als für das Referenzmikrogele, das in Abwesenheit von CTAB synthetisiert wurde. Im Gegensatz dazu wird das Quellverhalten von Mikrogele, die mit hohen CTAB-Konzentrationen (0,69-0,82 mM) synthetisiert wurden, mehr beeinflusst, was an den kleineren Werten der Quellkapazität ersichtlich wird. Dies deutet auf eine homogenere Netzwerkstruktur der Mikrogelepartikel hin, was eventuell auf das verwendete Tensid (CTAB) während der Synthese zurückgeführt werden kann.

Die thermoresponsiven Eigenschaften der Mikrogele wurden mit Hilfe von temperaturabhängigen PCS-Messungen untersucht. Abbildung 33 (links) zeigt die Entwicklung des hydrodynamischen Durchmessers  $D_h$  als Funktion der Temperatur. Das typische Volumenphasenübergangsverhalten zwischen  $43,5^\circ\text{C}$  und  $46^\circ\text{C}$  wird für alle Mikrogele der PNIPMAM-CTAB-Serie beobachtet. Wie bereits für die Mikrogele der PNIPMAM-SDS-Serie gezeigt, erhöht sich die VPTT geringfügig mit zunehmender CTAB-Konzentration in der Synthese. Die Quellkapazität dieser Mikrogele ist in Abbildung 33 (rechts) in Form des inversen Quellverhältnisses  $\alpha^{-1}$  als Funktion der Temperatur dargestellt. Diese Werte wurden entsprechend Gleichung 1 berechnet. Daraus wird ersichtlich,

dass die Quellkapazität mit zunehmender Menge an CTAB abnimmt. Daher kann geschlossen werden, dass die interne Mikrogelnetzwerkstruktur durch die Gegenwart von CTAB beeinflusst wird, was zu einer homogeneren Struktur und zu einer höheren Quervernetzereffizienz für höhere Mengen an CTAB führt. Dieser Effekt wurde ebenfalls für die Mikrogele der SDS-Serie beobachtet und im früheren Abschnitt 5.1.1. diskutiert.



**Abb. 33:** Hydrodynamische Durchmesser  $D_h$  und inverses Quellverhältnis  $\alpha^{-1}$  als Funktion der Temperatur für ausgewählte PNIPMAM-Mikrogele hergestellt mit 0,00 mM CTAB; 0,15 mM CTAB; 0,27 mM CTAB; 0,41 mM CTAB und 0,55 mM CTAB. Die temperaturabhängigen PCS-Messungen wurden in einen Temperaturbereich zwischen 30 °C und 60 °C in 2 °C Schritten mit einem Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments GmbH) durchgeführt.

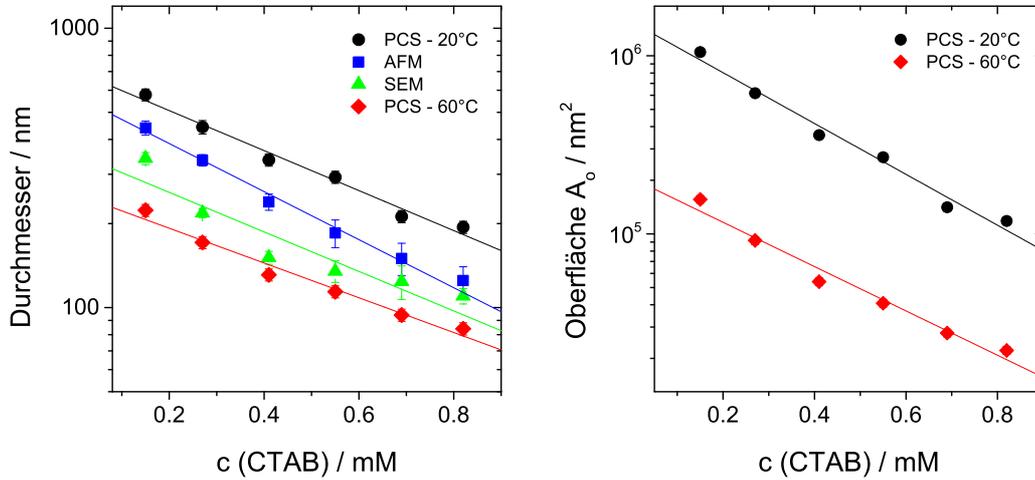
Die Abhängigkeit der hydrodynamischen Durchmesser, erhalten aus den PCS-, AFM- und SEM-Messungen, von der verwendeten CTAB-Konzentration ist in Abbildung 34 dargestellt. Analog zu den Ergebnissen für die Mikrogelgrößen aus den SDS-gestützten Synthesen (Abbildung 27) hängen die Durchmesser der CTAB-gestützten Mikrogelsynthesen ebenfalls exponentiell von der CTAB-Konzentration ab. Die Fits der Daten sind Fits entsprechend Gleichung 18.

Für CTAB konnte folgende Beziehung zwischen dem hydrodynamischen Durchmesser im vollständig kollabierten Zustand und der CTAB-Konzentration  $c$  (CTAB) erhalten werden :

$$\log (D_h(\text{kollabiert})) = 2,41 - 0,62 \times c (\text{CTAB}) \quad (18)$$

$$c (\text{CTAB}) = -\frac{\log (D_h(\text{kollabiert})) - 2,41}{0,62} \quad (19)$$

Dies kann nun genutzt werden um PNIPMAM-Mikrogele mit maßgeschneiderten Dimensionen zu synthetisieren, wobei es nützlich ist die Gleichung 18 umzuformen, sodass die CTAB-Konzentration für jeden benötigten Partikelgrößendurchmesser berechnet werden kann.



**Abb. 34:** Hydrodynamische Durchmesser  $D_h$  (links) und Mikrogeboberfläche  $A_0$  (rechts) erhalten aus den PCS-, AFM- und SEM-Messungen als Funktion der Tensidkonzentration in einer semi-logarithmischen Auftragung. Die durchgezogenen Linien entsprechen den jeweiligen linearen Regressionen entsprechend Gleichung 15.

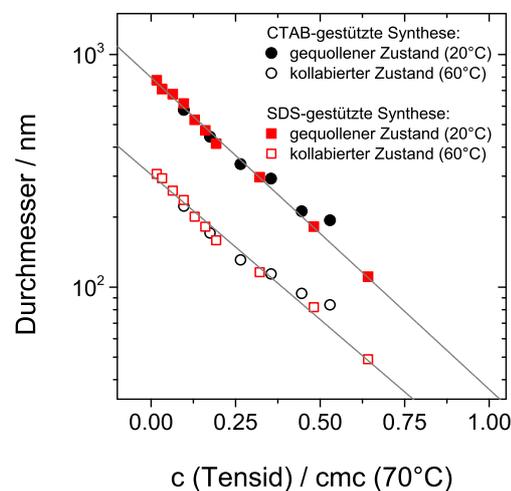
In Tabelle 9 sind die ermittelten Steigungen B und Achsenabschnitte A aus Abbildung 34 erhalten aus den PCS-, AFM- und SEM-Messungen tabellarisch zusammengefasst.

**Tab. 9:** Ermittelte Steigungen B und Achsenabschnitte A, die aus den PCS-, AFM- und SEM-Messungen erhalten wurden.

Method	B	A	B	A
PCS-20 °C	-0,72	2,85	-1,43	6,19
SEM	-0,71	2,55	-	-
AFM	-0,86	2,76	-	-
PCS-60 °C	-0,62	2,41	-1,24	5,31

### 5.1.3. Vergleich der Mikrogelseries PNIPMAM-SDS und PNIPMAM-CTAB

Im folgenden Abschnitt werden nun die Ergebnisse aus den SDS- und CTAB-gestützten Syntheserien direkt miteinander verglichen. Für beide Tenside wurde bei der Fällungspolymerisation eine exponentielle Abhängigkeit zwischen Partikelgröße und Tensidkonzentration gefunden. Der Trend der abnehmenden Partikelgröße mit zunehmender Tensidkonzentration konnte für beide Serien mit Hilfe von SEM-, AFM- und PCS-Messungen bestätigt werden. Da CTAB einen kleineren cmc-Wert als SDS besitzt, beeinflusst CTAB die Partikelgröße bereits bei viel kleineren Tensidkonzentrationen als SDS. Abbildung 35 vergleicht die hydrodynamischen Durchmesser im gequollenen Zustand (20 °C) und kollabierten Zustand (60 °C) als Funktion der Tensidkonzentration, die normiert wurde auf den cmc-Wert des jeweiligen Tensids bei Synthesebedingungen (70 °C).



**Abb. 35:** Vergleich der hydrodynamischen Durchmesser  $D_h$ , erhalten aus den PCS-Messungen bei 20 °C und bei 60 °C, als Funktion der normierten Tensidkonzentration für PNIPMAM-Mikrogele synthetisiert mit SDS und CTAB. Die normierte Tensidkonzentration stellt den Quotient aus Tensidkonzentration und cmc-Wert des jeweiligen Tensids bei Synthesebedingungen von 70 °C dar. Die durchgezogenen Linien repräsentieren lineare Regressionen. Die cmc-Werte für SDS bei 70 °C wurden der Literatur [107] entnommen. Ein cmc-Wert für CTAB bei 64 °C wurde als Referenzwert herangezogen [110].

Da die Polymerisation bei 70 °C durchgeführt wurde, sind die cmc-Werte bei dieser Temperatur relevant. Anhand Abbildung 35 wird ersichtlich, dass die Datenpunkte beider Temperaturen auf eine Masterkurve zusammenfallen, wenn die Tensidkonzentration durch den jeweiligen cmc-Wert bei 70 °C dividiert wird. Die Normierung der Tensidkonzentration auf den cmc-Wert bei Synthesebedingungen zeigt für beide Tensidarten einen ähnlichen Einfluss auf die Partikelgröße.

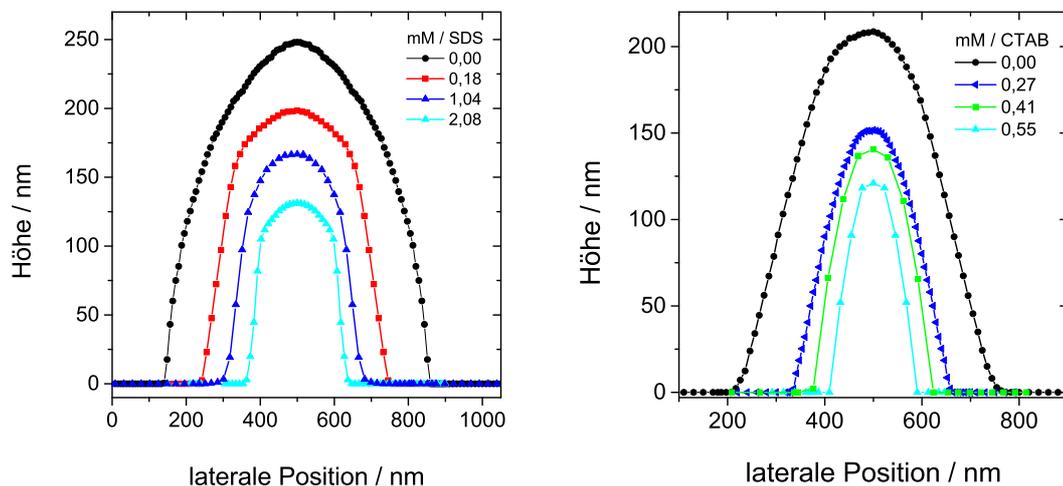
Für den kollabierten Zustand kann nun exemplarisch folgender linearer Zusammenhang geschrieben werden:

$$c(Tensid)/cmc = -\frac{\log(D_h(\text{kollabiert})) - 2,48}{1,25} \quad (20)$$

Für den gequollenen Zustand ergibt sich folgender linearer Zusammenhang:

$$c(Tensid)/cmc = -\frac{\log(D_h(\text{gequollen})) - 2,90}{1,34} \quad (21)$$

Das bedeutet, dass es nun möglich ist den Einfluss von ionischen Tensiden auf den Partikeldurchmesser vorherzusagen. Die temperaturabhängigen Messungen zeigen bei beiden Systemen das typische Volumenphasenübergangsverhalten mit Volumenphasenübergangstemperaturen zwischen 44 °C und 46 °C. Für beide Systeme konnte eine leichte Zunahme der VPTT sowie eine Abnahme der Quellkapazität mit zunehmender Tensidkonzentration beobachtet werden. Dies kann vermutlich auf eine homogenere Netzwerkstruktur und Quervernetzereffizienz zurückgeführt werden. Diese Vermutung wird durch die Querschnittsanalyse der AFM-Höhenprofile für die PNIPMAM-SDS und PNIPMAM-CTAB-Serie unterstützt. Die Ergebnisse der Querschnittsanalyse sind in Abbildung 36 dargestellt und die Ergebnisse dieser Analyse können den Tabellen 10 und 11 entnommen werden. Die ermittelten Verhältnisse aus der Höhenangabe und den lateralen Dimensionen aus den Tabellen 10 und 11 können als Indiz für eine veränderte Netzwerkstruktur herangezogen werden.



**Abb. 36:** Querschnittsanalyse aus den AFM-Höhenprofilen. Links: SDS-gestützte Synthese. Rechts: CTAB-gestützte Synthese.

**Tab. 10:** Zusammenfassung der Ergebnisse, die aus der Querschnittsanalyse für ausgewählte PNIPMAM-Mikrogele synthetisiert mit SDS erhalten wurden.

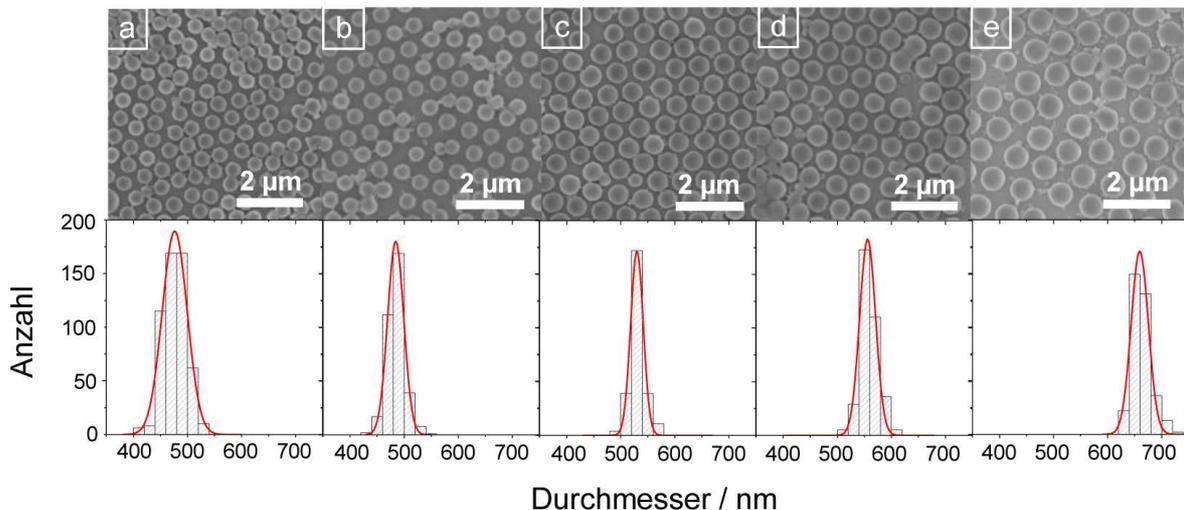
Probe	Höhe / nm	laterale Position / nm	Verhältnis (Höhe / laterale Position)
GEL-0.00-SDS	248	730	0,33
GEL-0.18-SDS	199	520	0,38
GEL-1.04-SDS	167	400	0,42
GEL-2.08-SDS	131	280	0,47

**Tab. 11:** Zusammenfassung der Ergebnisse, die aus der Querschnittsanalyse für ausgewählte PNIPMAM-Mikrogele synthetisiert mit CTAB erhalten wurden.

Probe	Höhe nm	laterale Position nm	Verhältnis (Höhe / laterale Position)
GEL-0.00-CTAB	209	540	0,39
GEL-0.27-CTAB	152	330	0,46
GEL-0.41-CTAB	141	250	0,56
GEL-0.55-CTAB	121	180	0,67

### 5.1.4. PNIPMAM-Mikrogele synthetisiert mit $\beta$ -C<sub>8</sub>G<sub>1</sub>

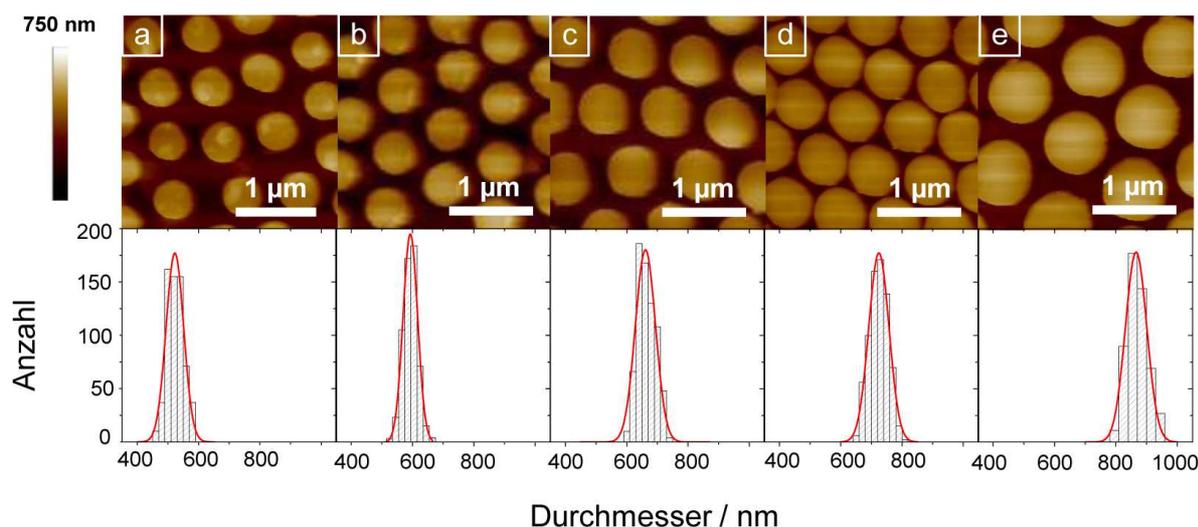
In einer dritten Serie wurden schwach negativ geladene PNIPMAM-Mikrogele mittels tensidgestützter Fällungspolymerisation unter Verwendung des Zuckertensids  $\beta$ -C<sub>8</sub>G<sub>1</sub> synthetisiert. Das Zuckertensid  $\beta$ -C<sub>8</sub>G<sub>1</sub> mit einer neutralen Kopfgruppe besitzt einen cmc-Wert von 25-30 mM bei 25 °C [111]. Alle Polymerisationen dieser Serie wurden mit dem anionischen Radikalinitiator Ammoniumperoxodisulfat (APS) durchgeführt, woraus schwach negativ geladene Partikel resultierten. Nachfolgend werden nun die Mikrogele-Ansätze als GEL-z-C<sub>8</sub>G<sub>1</sub> bezeichnet, wobei z für die Konzentration an  $\beta$ -C<sub>8</sub>G<sub>1</sub> in mM steht, die während der Synthese verwendet wurde. Die Charakterisierung erfolgte analog zu den Mikrogele, die mit SDS und CTAB synthetisiert wurden. Zunächst wurden rasterelektronenmikroskopische und rasterkraftmikroskopische Aufnahmen angefertigt, um Informationen über die Partikelgröße, Partikelgrößenverteilung und Partikelform im kollabierten Zustand zu erhalten. In Abbildung 37 sind repräsentative SEM-Aufnahmen für PNIPMAM-Mikrogele veranschaulicht, die mit fünf verschiedenen  $\beta$ -C<sub>8</sub>G<sub>1</sub>-Konzentrationen (6,80 mM; 10,0 mM; 17,0 mM; 24,0 mM, 27,4 mM) synthetisiert wurden. Alle Aufnahmen bestätigen die sphärische Partikelform mit einer geringen Polydispersität.



**Abb. 37:** SEM-Aufnahmen von PNIPMAM-Mikrogele synthetisiert mit  $\beta$ -C<sub>8</sub>G<sub>1</sub> (oben) und die dazugehörigen Histogramme (unten) der Partikeldurchmesser. Für die Histogramme wurden für jede Probe die Durchmesser von 300 Partikeln unter Verwendung des Programms ImageJ bestimmt. [a] Synthese mit 6,80 mM  $\beta$ -C<sub>8</sub>G<sub>1</sub>:  $476 \pm 23$  nm, [b] 10,0 mM  $\beta$ -C<sub>8</sub>G<sub>1</sub>:  $484 \pm 15$  nm, [c] 17,0 mM  $\beta$ -C<sub>8</sub>G<sub>1</sub>:  $530 \pm 12$  nm, [d] 24,0 mM  $\beta$ -C<sub>8</sub>G<sub>1</sub>:  $556 \pm 15$  nm, [e] 27,4 mM  $\beta$ -C<sub>8</sub>G<sub>1</sub>:  $659 \pm 16$  nm. Die Histogramme wurden mit einer Gaußschen Normalverteilung gefittet (rot).

Die SEM-Aufnahmen (oben) sowie die dazugehörigen Histogramme der Partikelgrößenverteilung (unten) zeigen eine deutliche Zunahme des Partikeldurchmessers mit zunehmender  $\beta\text{-C}_8\text{G}_1$ -Konzentration (von links nach rechts). Dieses Verhalten entspricht dem entgegengesetzten Verhalten der SDS- und CTAB-basierenden Mikrogelserien. Eine mögliche Ursache stellt die Affinität der Tensidmoleküle zum Polymer dar, weshalb wahrscheinlich keine effiziente Aufreinigung möglich war und sich vermutlich noch Tensidmoleküle im Mikrogelnetzwerk befinden. Die Partikeldurchmesser, die aus den SEM-Aufnahmen ermittelt wurden, variieren zwischen 476 nm (6,8 mM  $\beta\text{-C}_8\text{G}_1$ ) und 659 nm (27,4 mM  $\beta\text{-C}_8\text{G}_1$ ). In Tabelle 12 sind die mittleren Durchmesser aus der SEM-Analyse aufgelistet. Aufgrund des Hochvakuums in der Elektronenmikroskopkammer entsprechen die Durchmesser aus den SEM-Messungen den Partikeldurchmesser der Mikrogele im nahezu vollständig kollabierten Zustand.

Zusätzlich wurden zu den SEM-Aufnahmen, AFM-Messungen der Mikrogele angefertigt. Sämtliche Ergebnisse der AFM-Messungen können Tabelle 12 entnommen werden. In Abbildung 38 sind die Topographien, die im intermittierenden Modus gemessen wurden, dargestellt.



**Abb. 38:** AFM-Topographien (oben) und die dazugehörigen Histogramme der Partikelgrößenverteilung (unten) von Mikrogele synthetisiert mit verschiedenen  $\beta\text{-C}_8\text{G}_1$ -Konzentrationen. [a] Synthese mit 6,80 mM  $\beta\text{-C}_8\text{G}_1$ :  $523 \pm 29$  nm, [b] 10,0 mM  $\beta\text{-C}_8\text{G}_1$ :  $593 \pm 24$  nm, [c] 17,0 mM  $\beta\text{-C}_8\text{G}_1$ :  $661 \pm 33$  nm, [d] 24,0 mM  $\beta\text{-C}_8\text{G}_1$ :  $725 \pm 33$  nm, [e] 27,4 mM  $\beta\text{-C}_8\text{G}_1$ :  $866 \pm 35$  nm. Die Histogramme wurden mit einer Gaußschen Normalverteilung gefittet (rot).

Die AFM-Messungen bestätigen die sphärische Partikelform aller synthetisierten Mikrogele, deren geringe Polydispersität sowie den Trend der Partikelgrößen, der bereits aus den SEM-Aufnahmen erhalten wurde. Die Analyse der Partikeldimensionen aus dem AFM liefert einen Durchmesser von  $665 \pm 28$  nm für das PNIPMAM-Referenzmikrogel, welches in Abwesenheit von  $\beta\text{-C}_8\text{G}_1$

synthetisiert wurde. Das Referenzmikrogel synthetisiert mit APS weist die ähnlichen Dimensionen wie das Referenzmikrogel synthetisiert mit KPS auf, was verdeutlicht, dass der Initiator nur einen marginalen Einfluss auf die Partikelgröße ausübt. Partikeldurchmesser zwischen 523 nm und 866 nm entstanden für Mikrogele, die mit verschiedenen Mengen an  $\beta$ -C<sub>8</sub>G<sub>1</sub>-Tensid (6,8 bis 27,4 mM) synthetisiert wurden. Der direkte Vergleich der Durchmesser aus den beiden abbildenden Methoden zeigt, dass die mittleren Partikeldurchmesser aus den AFM-Aufnahmen größer ausfallen als die mittleren Partikeldurchmesser aus den SEM-Aufnahmen. Eine identische Probenpräparation unter den gleichen äußeren Bedingungen wurde für alle SEM- und AFM-Messungen durchgeführt. Der Unterschied der Partikeldurchmesser kann hier ebenfalls darauf zurückgeführt werden, dass die AFM-Messungen an Luft und bei Umgebungsbedingungen durchgeführt wurden, während die SEM-Messungen in einer Hochvakuumkammer erfolgten.

**Tab. 12:** Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse für PNIPMAM-Mikrogele synthetisiert mit dem Zuckertensid  $\beta$ -C<sub>8</sub>G<sub>1</sub>: Partikeldurchmesser aus den SEM- und AFM-Messungen, hydrodynamische Durchmesser  $D_h$  erhalten aus den winkelabhängigen PCS-Messungen (bei 20 °C und bei 60 °C) und  $\zeta$ -Potentiale (bei 20 °C und bei 60 °C).

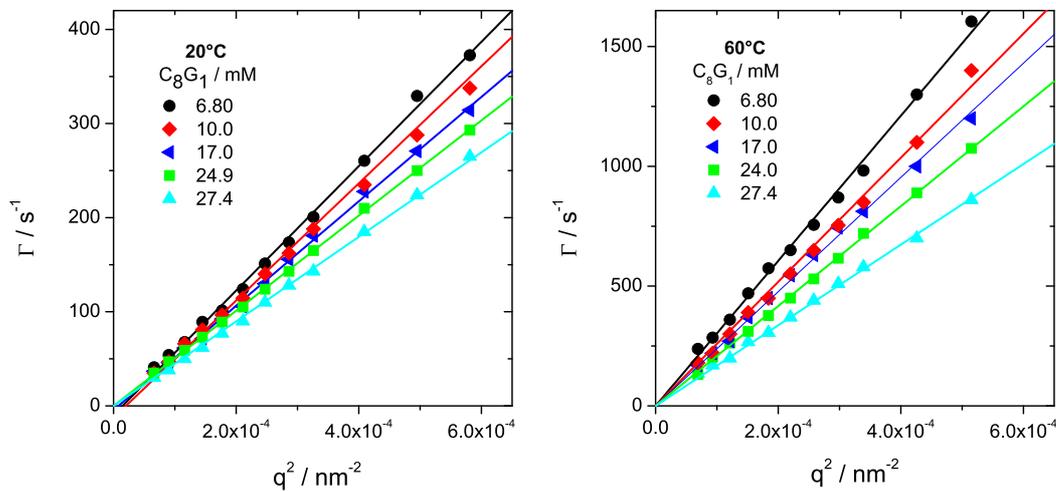
Probe	D(SEM) nm	D(AFM) nm	D(PCS) <sup>a</sup> nm	D(PCS) <sup>b</sup> nm	$\zeta$ <sup>a</sup> mV	$\zeta$ <sup>b</sup> mV
GEL-0.00-C <sub>8</sub> G <sub>1</sub>	527 ± 16	665 ± 28	758 ± 38	328 ± 16	-5,25	-34,1
GEL-6.80-C <sub>8</sub> G <sub>1</sub>	476 ± 23	523 ± 29	670 ± 33	256 ± 13	-9,4	-29,4
GEL-10.00-C <sub>8</sub> G <sub>1</sub>	484 ± 15	593 ± 24	712 ± 36	300 ± 15	-5,0	-28,6
GEL-17.00-C <sub>8</sub> G <sub>1</sub>	530 ± 12	661 ± 33	798 ± 40	324 ± 16	-12,5	-34,9
GEL-24.00-C <sub>8</sub> G <sub>1</sub>	556 ± 15	725 ± 33	850 ± 43	370 ± 19	-14,3	-25,1
GEL-27.40-C <sub>8</sub> G <sub>1</sub>	659 ± 16	866 ± 35	962 ± 48	464 ± 23	-12,7	-28,0

<sup>a</sup> Messungen bei 20 °C für den gequollenen Zustand.

<sup>b</sup> Messungen bei 60 °C für den kollabierten Zustand.

Für die weitere Charakterisierung wurden PCS-Messungen herangezogen, um die hydrodynamischen Dimensionen der dispergierten Partikel zu erhalten. Dazu wurden winkelabhängige PCS-Messungen der Partikel im gequollenen Zustand (20 °C) und im kollabierten Zustand (60 °C) angefertigt, um zu überprüfen, ob eine reine Translationsdiffusion vorliegt. Die Autokorrelationsfunktionen sämtlicher synthetisierter Proben wurden anschließend mittels inverser Laplace Transformation analysiert. Die Auswertung der Autokorrelationsfunktion liefert für alle Mikrogelproben einen monomodalen Abfall. Zudem zeigt sich für eine hohe Tensidkonzentration ein späterer Abfall der Autokorrelationsfunktion, der auf eine langsamere Diffusion der größeren Partikel zurückzuführen ist. Die Ergebnisse der winkelabhängigen Messungen, die

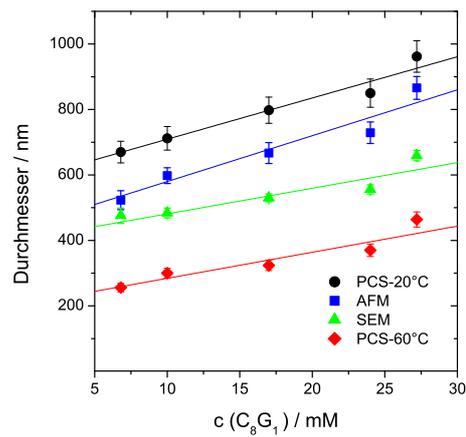
in einem Streuwinkelbereich von  $30^\circ$  bis  $90^\circ$  durchgeführt wurden, sind der Abbildung 39 zu entnehmen. Hierbei wird der  $z$ -Mittelwert der Relaxationsraten, der aus der CONTIN-Analyse der Autokorrelationsfunktionen erhalten wurde, gegen das Quadrat des Betrags des Streuvektors  $q$  aufgetragen. Anhand Abbildung 39 wird ersichtlich, dass alle Mikrogele ein lineares Verhalten bei der Auftragung von  $\Gamma$  vs.  $q^2$  zeigen. Zudem verlaufen alle linearen Regressionen innerhalb des experimentellen Fehlers durch den Koordinatenursprung. Folglich wird eine reine Translationsdiffusion für alle Partikel beobachtet. Die Stokes-Einstein Gleichung (Gleichung 9) wurde herangezogen, um den hydrodynamischen Radius  $D_h = 2R_h$  der Partikel zu ermitteln. Die Durchmesser ermittelt aus den winkelabhängigen PCS-Messungen für den gequollenen Zustand ( $20^\circ\text{C}$ ) und für den kollabierten Zustand ( $60^\circ\text{C}$ ) sind in Tabelle 12 zusammengefasst. Das Quellverhältnis  $\alpha$  wurde aus den winkelabhängigen Messungen bei  $20^\circ\text{C}$  und  $60^\circ\text{C}$  ermittelt.



**Abb. 39:** Ergebnisse der winkelabhängigen PCS-Messungen mit linearer Regression bei  $20^\circ\text{C}$  (links) für den gequollenen Zustand und bei  $60^\circ\text{C}$  (rechts) für den kollabierten Zustand für ausgewählte PNIPMAM-Mikrogele synthetisiert mit 6,80 mM; 10,0 mM; 17,0 mM; 24,0 mM und 27,4 mM  $\beta\text{-C}_8\text{G}_1$ . Die Messungen erfolgten in einen Streuwinkelbereich von  $30^\circ$  bis  $90^\circ$ . Die Fehlerbalken entsprechen in etwa der Größe der Symbole.

Aufgrund des anionischen Charakters des APS Radikalinitiators, werden für die Mikrogele aus der  $\beta\text{-C}_8\text{G}_1$ -Serie negative Oberflächenladungen erwartet. Dies konnte durch Messen des  $\zeta$ -Potentials bei  $20^\circ\text{C}$  und bei  $60^\circ\text{C}$  bestätigt werden. Die  $\zeta$ -Potentiale bei  $20^\circ\text{C}$  variieren zwischen  $-5,0$  mV und  $-14,3$  mV. Für  $60^\circ\text{C}$  konnten  $\zeta$ -Potentiale zwischen  $-25,1$  mV und  $-34,9$  mV ermittelt werden. Die ermittelten  $\zeta$ -Potentiale geben allerdings keinen Rückschluss darauf, ob das Zuckertensid durch die verschiedenen Aufreinigungsschritte erfolgreich aus dem Mikrogelnetzwerk entfernt werden konnte, da das verwendete Zuckertensid keinerlei Ladung besitzt.

In Abbildung 40 sind die ermittelten Durchmesser der AFM-, SEM- und PCS-Messungen in Abhängigkeit von der verwendeten Tensidkonzentration graphisch dargestellt.



**Abb. 40:** Hydrodynamische Durchmesser  $D_h$  erhalten aus PCS-, AFM- und SEM-Messungen als Funktion der Tensidkonzentration. Die durchgezogenen Linien stellen lineare Regressionen entsprechend Gleichung 22 dar.

Eine Normierung der cmc auf 70 °C ist hier nicht notwendig, da nicht-ionische Zuckertenside nur eine geringe Änderung der cmc mit zunehmender Temperatur zeigen [112]. Für die Abhängigkeit der Partikeldurchmesser von der  $\beta$ -C<sub>8</sub>G<sub>1</sub>-Konzentration kann folgender linearer Zusammenhang hergestellt werden:

$$D = A + B \times c(\text{Tensid}) \quad (22)$$

In Tabelle 13 sind die ermittelten Steigungen B und Achsenabschnitte A aus Abbildung 40 erhalten aus den PCS-, AFM- und SEM-Messungen tabellarisch zusammengefasst.

**Tab. 13:** Ermittelte Steigungen B und Achsenabschnitte A (siehe Gleichung 22), die aus den PCS-, AFM- und SEM-Messungen erhalten wurden.

Methode	B	A
PCS-20 °C	12,60	583,25
SEM	7,84	402,76
AFM	14,01	439,81
PCS-60 °C	-7,97	204,59

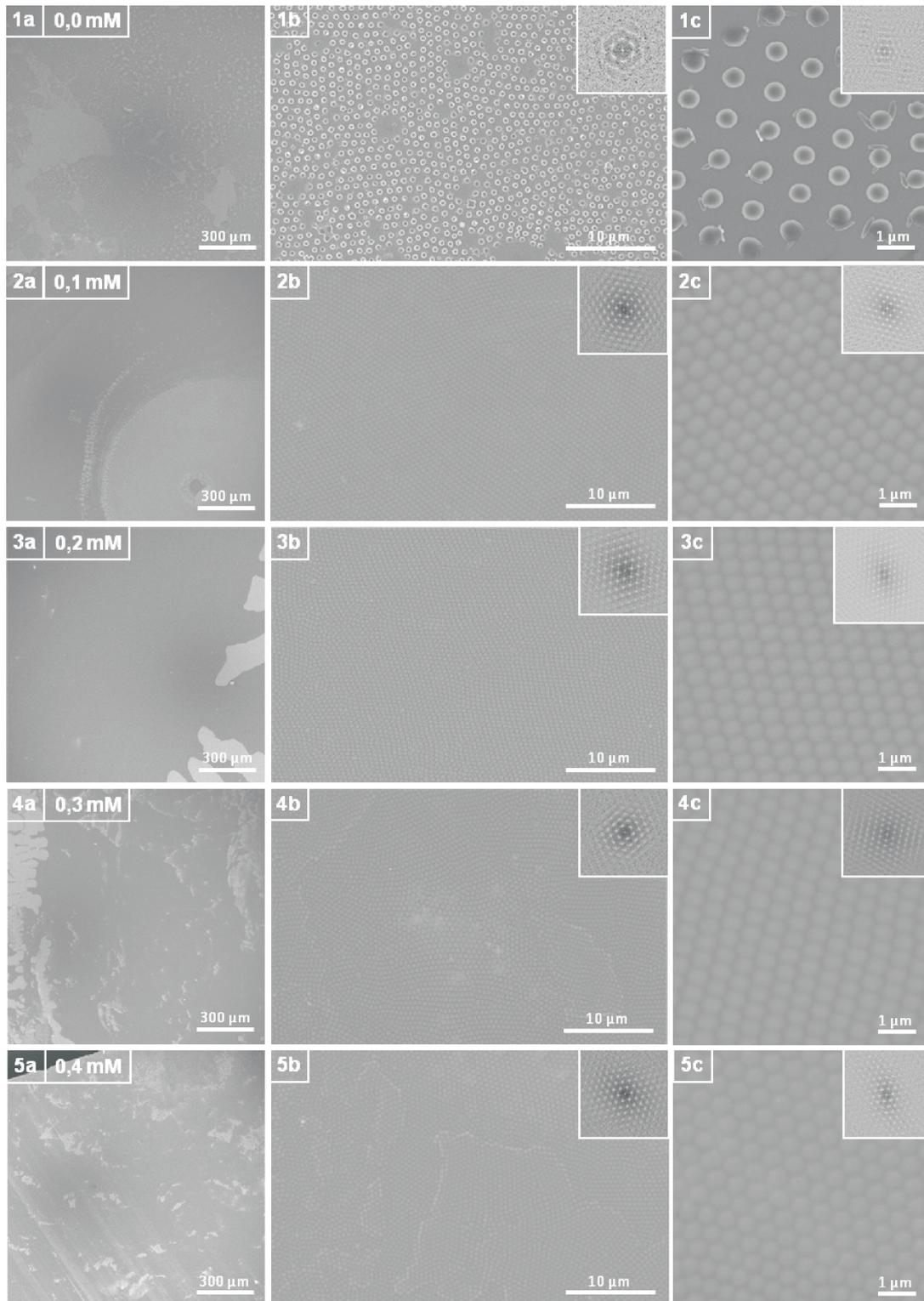


## 5.2. 2D-Assemblierung von Mikrogelen

Das zweite Kapitel der Arbeit beschäftigt sich mit der Abscheidung und der Anordnung von anionischen und kationischen Mikrogelpartikeln auf Oberflächen. Hierzu soll anhand von verschiedenen Methoden (Floating, Drop-Casting und Spin-Coating) gezeigt werden, welche dieser Methoden besonders gut zur Herstellung von geordneten, dicht und nicht dicht gepackten Monolagen aus Mikrogelpartikeln geeignet ist. Dazu wurde eine Studie angefertigt, in der verschiedene Parameter systematisch variiert wurden. Beim Floating wurde die verwendete Tensidkonzentration und die Partikelkonzentration variiert und beim Spin-Coating die verwendete Partikelkonzentration und die Rotationsgeschwindigkeit des Si-Wafers. Beim Drop-Casting wurde ausschließlich die Partikelkonzentration verändert. Die folgende Abschnitte beschreiben die mit den verschiedenen Methoden erhaltenen Ergebnisse.

### 5.2.1. Floating

Anhand von anionischen und kationischen Mikrogelpartikeln wurde die Tauglichkeit der Floating Methode [92, 91] zur Herstellung von großflächig geordneten 2D-kolloidalen Anordnungen auf einem Si-Substrat überprüft. Eine detaillierte Beschreibung zum Ablauf des Floatingprozesses ist dem Abschnitt 3.1.3. zu entnehmen. In Abbildung 41 sind in einer Versuchsreihe repräsentative SEM-Aufnahmen von gefloateten Monolagen eines anionischen PNIPMAM-Mikrogels mit einer Partikelgröße von  $540 \pm 30$  nm dargestellt. Bei dieser Versuchsreihe wurde für die Monolagenpräparation die verwendete Tensidkonzentration zwischen 0 mM und 0,4 mM systematisch variiert. Die verwendete Tensidkonzentration betrug 0 mM in Teilabbildung 1 a-c, 0,1 mM in Teilabbildung 2 a-c, 0,2 mM in Teilabbildung 3 a-c, 0,3 mM in Teilabbildung 4 a-c und 0,4 mM in Teilabbildung 5 a-c. Es wurden stets 5  $\mu$ l einer 2,5 Gew.% ethanolhaltigen Mikrogeldispersion für den Spreitungsvorgang beim Floatingprozess verwendet. Abbildung 41 1 a-c zeigt eine nicht dicht gepackte Monolage der gefloateten anionischen PNIPMAM-Mikrogelpartikel, die durch Kristallisation an der reinen Wasserfläche entstanden sind. Da bei dieser Versuchsreihe kein SDS verwendet wurde, sind viele lose gepackte Partikel, aufgrund der fehlenden Tensidbarriere an der Wasser-Luft-Grenzfläche zu erkennen. Der Zusatz von Tensidmolekülen sorgt für eine Generierung einer Tensidbarriere an der Wasser-Luft-Grenzfläche, die gleichzeitig die Oberflächenspannung der kontinuierlichen Phase senkt und eine leichtere Grenzflächenanlagerung der Partikel gewährleistet. Dicht gepackte Monolagen können folglich nur durch eine Tensidzugabe zur kontinuierlichen wässrigen Phase realisiert werden. Für negativ geladene Mikrogelpartikel müssen für den Floatingprozess daher anionische Tenside wie SDS und für positiv geladene Mikrogelpartikel kationische Tenside wie CTAB der kontinuierlichen wässrigen Phase zugesetzt werden.



**Abb. 41:** SEM-Aufnahmen in verschiedenen Vergrößerungsstufen für die Versuchsreihe zur Floating Methode eines anionischen PNIPAM-Mikrogels mit einer Partikelgröße von  $540 \pm 30$  nm. Durchführung einer systematischen Variation der SDS-Tensidkonzentration: 0 mM (1 a-c), 0,1 mM (2 a-c), 0,2 mM (3 a-c), 0,3 mM (4 a-c), 0,4 mM (5 a-c). Alle Proben wurden vorher mit einer 1,5 nm dünnen Platin-Schicht besputtert.

Tenside lagern sich bevorzugt an der Wasser-Luft-Grenzfläche an und sorgen so für eine Herabsetzung der Grenzflächenspannung. Somit stellen sie gleichzeitig eine weiche Barriere für die Kolloide dar, die durch Floating an die Grenzfläche gebracht wurden. Diese Barriere ermöglicht den Packungsprozess der individuellen kolloidalen Partikel zu einer hexagonalen Anordnung. Kolloide, die die drei Phasen Kontaktlinie (Luft (g), kontinuierliche Phase (l), Substrat (s)) erreichen, lösen sich an der Grenzfläche von der Substratfläche ab und floaten auf der kontinuierlichen wässrigen Phase. Dabei drücken die Kolloide gegen die schwimmende Tensidschicht, wodurch die Partikel dichter zusammengedrückt werden und die Ausbildung eines 2D-Kristalls begünstigt wird. Dunsmuir *et al.* beschrieben dieses Phänomen als “piston oil“ Effekt [113]. Es konnte gezeigt werden, dass Monolagen, die in Gegenwart von Tensidmolekülen gefloatet wurden, eine höhere mechanische Stabilität aufweisen und weniger leicht an den Ecken brechen. Diese hohe Stabilität ermöglicht wiederum einen Transfer auf feste Substrate. Zusätzlich kann es zur Adsorption von freien Tensidmolekülen an der Partikeloberfläche kommen, wodurch zusätzliche Ladung eingebracht wird. Dies führt zu einer Erhöhung der elektrostatischen Repulsion, die den van-der-Waals und Kapillaranziehungskräften entgegengesetzt gerichtet ist und erzeugt einen höheren Ordnungsgrad in der Monolage. Da die auf die Partikel wirkenden Kapillarkräfte proportional zur Oberflächen- oder Grenzflächenspannung sind, führt die Zugabe von oberflächenaktiven Substanzen zu einer signifikanten Verringerung der Kapillaranziehungskräfte. Die reduzierten Anziehungskräfte erhöhen die Zeit, die für die Kolloide notwendig ist, um ihr Minimum an freier Energieposition zu finden und somit erhöht sich die Ordnung der Monolage. Aus den Teilabbildungen 2, 3 und 4 a-c in Abbildung 41 ist deutlich zu erkennen, dass es durch den Zusatz von Tensidmolekülen zur kontinuierlichen wässrigen Phase zu einer Ausbildung von dicht gepackten 2D-Monolagen kommt. Der Zusatz von Tensidmolekülen in der kontinuierlichen Phase bewirkt, dass sich ein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen Tensidmolekülen an der Wasseroberfläche und Tensidmolekülen in der Lösung einstellt, was sich in einer Reduktion der Oberflächenspannung bemerkbar macht. Zu erkennen ist dieses an einer dynamischen Abnahme der Oberflächen- bzw. Grenzflächenspannung bis zu einem bestimmten Gleichgewichtswert. Die amphiphilen Moleküle orientieren sich an der Wasser-Luft-Grenzfläche so, dass ihr hydrophiler Kopf ins Wasser ragt und durch Hydratation in der Wasserphase verankert wird, während die Alkylketten des hydrophoben Rests aus der Wasserphase heraus ragen. Die treibende Kraft für die Spreitung ist der Spreitungsdruck  $\pi_S$ , der sich aus der Differenz der Oberflächenspannung des filmtragenden Substrats ( $\sigma_1$ ) und der Summe der Oberflächenspannung der spreitenden Flüssigkeit ( $\sigma_2$ ) und der Grenzflächenspannung der neu entstandenen Fläche ( $\gamma_{12}$ ) zusammensetzt. Die Gleichung hierfür lautet wie folgt:

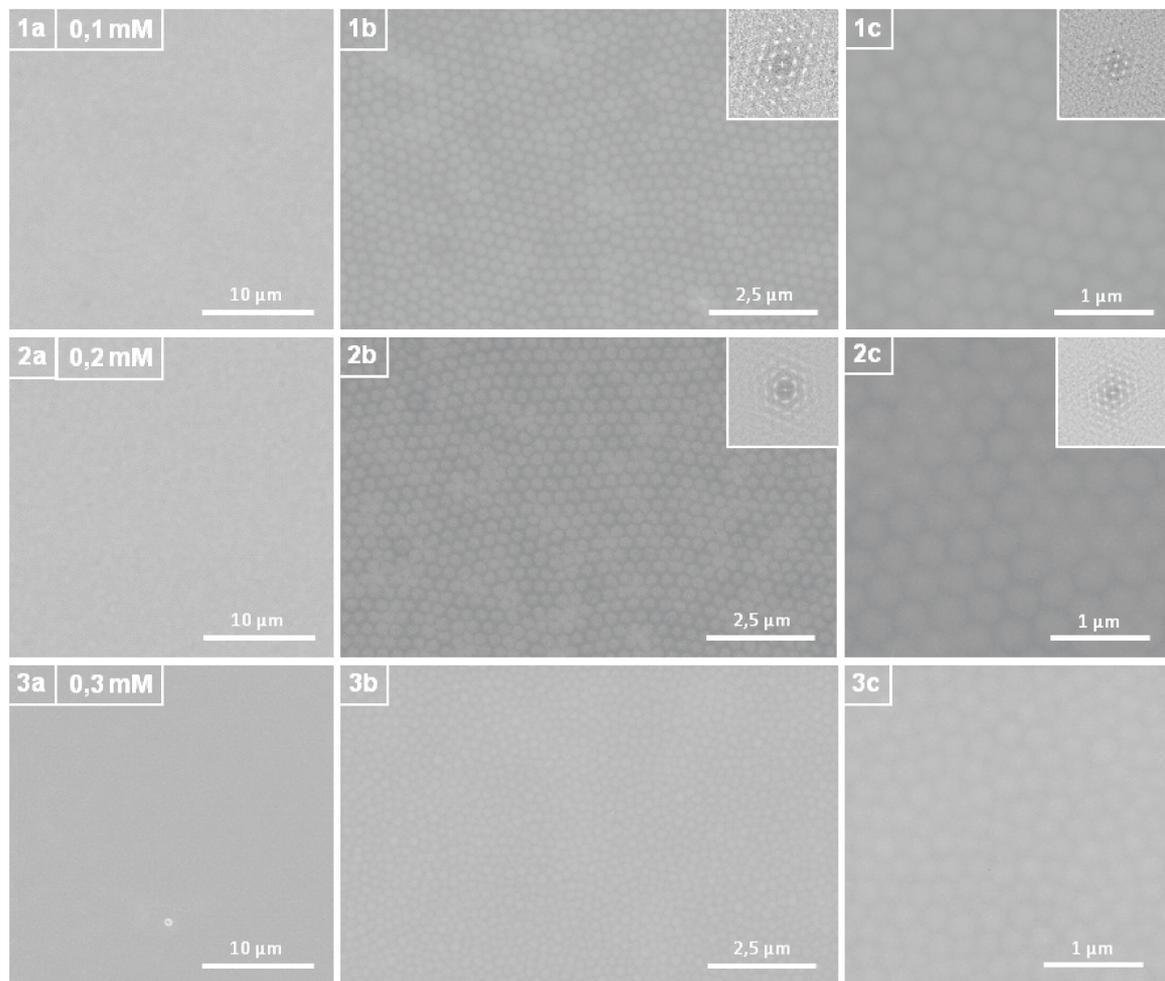
$$\pi_S = \sigma_1 - (\sigma_2 + \gamma_{12}) \quad (23)$$

Das Spreiten wird dadurch gewährleistet, dass das filmtragende Substrat eine möglichst hohe Oberflächenspannung (z.B. Wasser mit ca. 72 mN/m) und die spreitende Substanz eine möglichst niedrige Oberflächenspannung besitzt. Folglich findet eine Spreitung immer nur dann statt, wenn der Spreitungsdruck positiv ist. Ist der Spreitungsdruck negativ, bleibt der Tropfen als Linse liegen. Die zu spreitende Lösung, bestehend aus PNIPMAM-Mikrogelpartikeln, besitzt eine geringere Oberflächenspannung als die kontinuierliche wässrige Phase, da hier eine 50:50 Mischung aus Ethanol und Wasser gewählt wurde, was zu einer Erniedrigung der Oberflächenspannung führt. Die Wassermoleküle aus der kontinuierlichen Phase wechselwirken mit den hydrophilen Kopfgruppen der spreitenden Substanz über Wasserstoffbrücken und verankern so die Monoschichten auf der Oberfläche. Die Dispersionskräfte zwischen den Alkylketten des hydrophoben Rests bestimmen die Feinstruktur der Monoschicht. Während die Lösung spreitet, verdampft das Lösungsmittel, wobei starke attraktive Kapillarkräfte zwischen den Partikeln entstehen und die kolloidalen Partikel zu einer Assemblierung in eine geordnete Struktur zwingen und so einen Film ausbilden. Dem wirken langreichweitige Abstoßungskräfte entgegen, die eine zusätzliche Erhöhung der Ordnung in der Monolage bewirken.

Aus Teilabbildung 2 a-c in Abbildung 41 ist deutlich zu erkennen, dass die Verwendung einer 0,1 mM SDS Lösung zur Ausbildung einer großflächigen, defektfreien dicht gepackten Monolage aus PNIPMAM-Mikrogelpartikeln führt. Eine ausgeprägte kurzreichweitige und langreichweitige Ordnung ist eindeutig erkennbar. Die langreichweitige Ordnung zeigt sich in einer kleineren Vergrößerung (Teilabbildung 2b) bei der Kristalldomänen mit Dimensionen von über  $46 \mu\text{m} \times 32 \mu\text{m}$  erhalten wurden, was einer Fläche von  $1472 \mu\text{m}^2$  entspricht. Die Partikel der Monolage sind in Kontakt mit 6 dicht gepackten Nachbarn, was bedeutet, dass sie in einer hexagonal dichtesten Packung (hcp) angeordnet sind. Die schnellen Fourier-Transformations Muster (engl.: fast fourier transformation, FFT), die aus dem SEM-Aufnahmen erhalten wurden und im Inneren der Bilder dargestellt sind, sind ein zusätzliches Indiz für die hcp Packungsdichte. Die Erhöhung der SDS-Konzentration auf 0,2 mM (Teilabbildung 3 a-c) zeigt immer noch Monolagen mit einem hohen Ordnungsgrad.

Bei der Verwendung von 0,3 mM und 0,4 mM SDS-Lösung (Teilabbildung 4 a-c, 5 a-c) kommt es neben der Ausbildung von Monolagen auch zu einer Ausbildung von Doppellagen. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass bei diesen beiden Tensidkonzentrationen die Oberflächenspannung der kontinuierlichen wässrigen Phase soweit herabgesetzt ist, dass ihr Einfluss über die Oberflächenspannung des filmtragenden Substrats dominiert. Folglich wird der Spreitungsdruck negativ und der Tropfen bleibt als Linse auf der Oberfläche zurück und ein Spreiten der Lösung kann somit nicht mehr stattfinden.

Die Floating Methode wurde zusätzlich an kleineren anionischen PNIPMAM-Mikrogelpartikeln mit einer Partikelgröße von  $220 \pm 30$  nm überprüft. Hierbei wurde der Floatingprozess mit einer 0,1, 0,2 und 0,3 mM SDS-Tensidlösung durchgeführt. Da die Partikelanzahl bei gleichem Feststoffanteil bei kleinen Partikeln deutlich höher ist als bei größeren Partikeln, muss die verwendete Partikelkonzentration entsprechend angepasst werden. Daher wurde hier eine 1,25 Gew.% ethanolhaltige Mikrogellösung verwendet. Abbildung 42 zeigt die SEM-Aufnahmen mit unterschiedlichen Vergrößerungen zur Floatingversuchsreihe eines anionischen PNIPMAM-Mikrogels mit einer Größe von  $220 \pm 30$  nm.



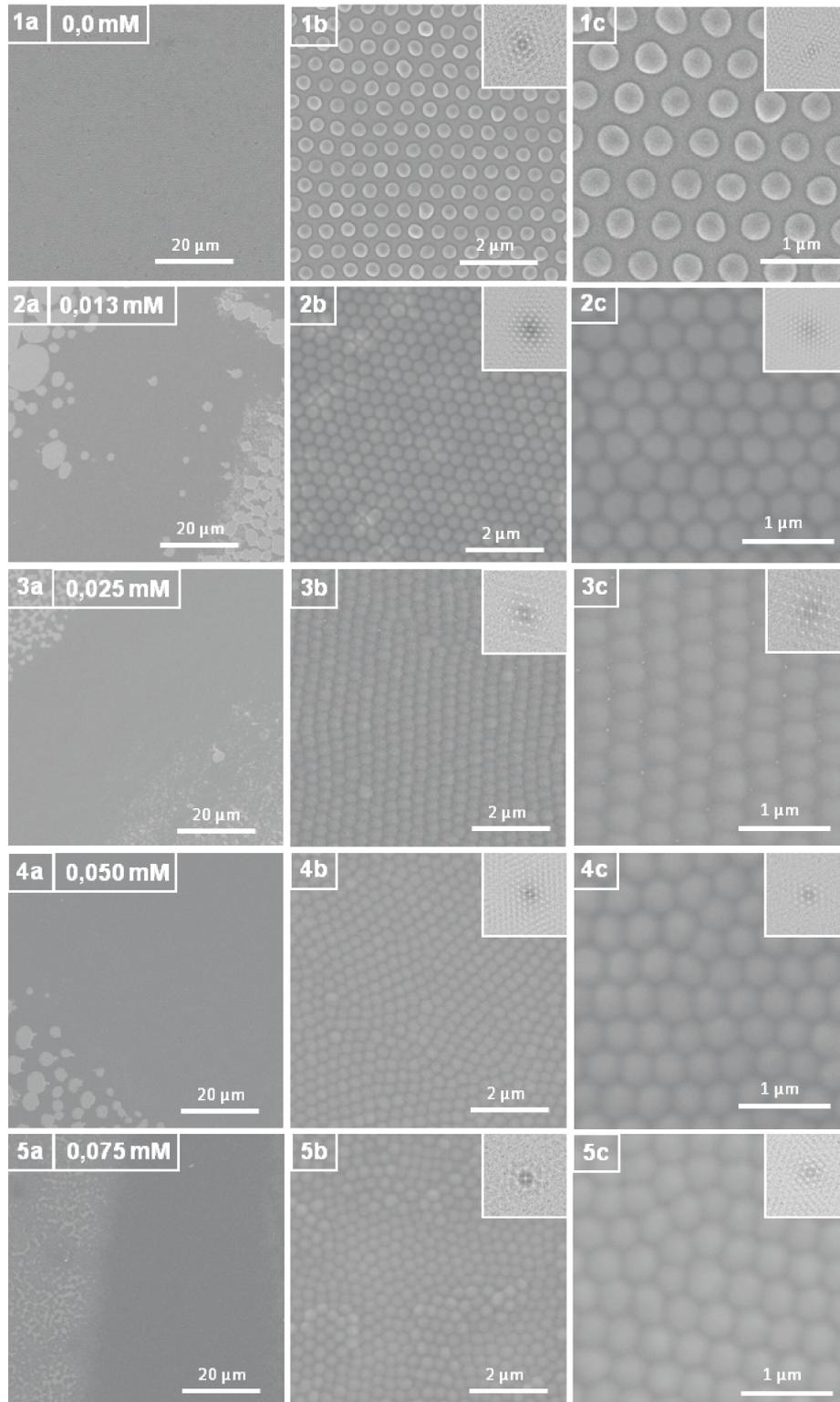
**Abb. 42:** SEM-Aufnahmen in verschiedenen Vergrößerungsstufen für die Versuchsreihe zur Floating Methode eines anionischen PNIPMAM-Mikrogels mit einer Partikelgröße von  $220 \pm 30$  nm. Durchführung einer systematischen Variation der SDS-Tensidkonzentration in der kontinuierlichen wässrigen Phase: 0,1 mM (1 a-c), 0,2 mM (2 a-c), 0,3 mM (3 a-c). Alle Proben wurden vorher mit einer 1,5 nm dünnen Platinschicht besputtert.

Diese Versuchsreihe bestätigt den Trend der bereits aus der Floatingversuchsreihe von anionischen PNIPAM-Mikrogelpartikeln mit einer Größe von  $540 \pm 30$  nm erhalten wurde. Der Zusatz einer 0,1 bis 0,2 mM SDS-Tensidlösung zur kontinuierlichen wässrigen Phase ist auch hier ideal geeignet für die Ausbildung von großflächigen, defektfreien dicht gepackten 2D-Monolagen. Bei der Verwendung einer 0,3 mM SDS-Tensidlösung kommt es wieder verstärkt zur Ausbildung von Mono- und Doppellagen. Zudem bestätigen auch hier wieder die FFT-Muster, ermittelt aus den SEM-Aufnahmen, die hexagonale Packung.

Des Weiteren wurde die Floating Methode anhand von kationischen PNIPAM-Mikrogelpartikeln mit einer Größe von  $350 \pm 25$  nm überprüft. Hierbei wurde das kationische Tensid CTAB verwendet. Die Konzentration der ethanolhaltigen Mikrogeldispersion betrug 2,5 Gew. %.

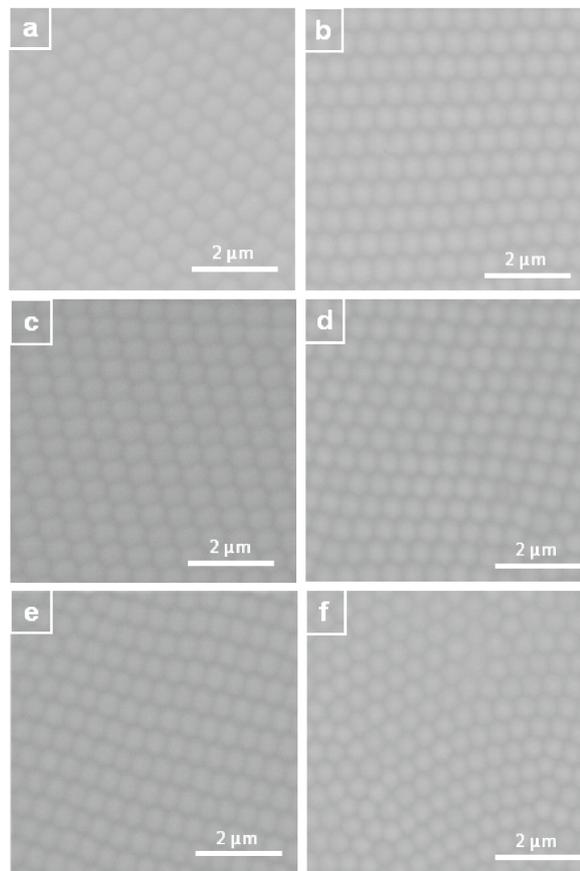
Abbildung 43 zeigt die erhaltenen SEM-Aufnahmen in verschiedenen Vergrößerungsstufen für die kationischen PNIPAM-Mikrogelpartikel, die mit einer 0 mM (Teilabb. 1 a-c), einer 0,013 mM (Teilabb. 2 a-c), einer 0,025 mM (Teilabb. 3 a-c), einer 0,05 mM (Teilabb. 4 a-c) und einer 0,075 mM (Teilabb. 5 a-c) CTAB-Tensidlösung gefloatet wurden.

Anhand Abbildung 43 wird ersichtlich, dass die Floating Methode auch für kationische Mikrogele verwendet werden kann, um dicht gepackte kolloidale Monolagen zu erhalten. Hier ist der gleiche Trend wie für die anionischen Mikrogelpartikel zu erkennen. Ab einer bestimmten Tensidkonzentration kommt es zur verstärkten Ausbildung von Doppellagen (Teilabb. 4 a-c und 5 a-c). Somit sind CTAB-Tensidkonzentrationen unter 0,05 mM besonders gut geeignet, um großflächige kolloidale Monolagen zu erhalten. Allerdings zeigt sich bei dieser Versuchsreihe, dass die Beschaffenheit des Substrats einen entscheidenden Einfluss auf den Ordnungsgrad der Partikel hat. Eine zu starke Wechselwirkung zwischen dem Substrat und den Partikeln führt dazu, dass die Partikel regelrecht auf dem Substrat kleben und die Ausbildung von hoch geordneten Bereichen verhindert wird. Folglich muss eine gewisse Mobilität der Partikel auf dem Substrat gegeben sein, um großflächige Monolagen mit einem hohen Ordnungsgrad zu erhalten. Des Weiteren müssen für diese Versuchsreihe die Versuchsparameter noch optimiert werden, da bei allen gefloateten Proben große Bereiche von lose gepackten Partikeln wie in Abb. 1 a-c auftraten. Die größte erhaltene Fläche von lose gepackten Partikeln mit einer Abmessung von  $231 \times 164 \mu\text{m}$  wurde von einer Probe erhalten, die mit einer 0,038 mM CTAB-Tensidlösung gefloatet wurde.



**Abb. 43:** SEM-Aufnahmen in verschiedenen Vergrößerungsstufen für die Versuchsreihe zur Floating Methode eines kationischen PNIPAM-Mikrogels mit einer Partikelgröße von  $350 \pm 25$  nm. Durchführung einer systematischen Variation der CTAB-Tensidkonzentration in der kontinuierlichen wässrigen Phase: 0 mM (1 a-c), 0,013 mM (2 a-c), 0,025 mM (3 a-c), 0,05 mM (4 a-c) und 0,075 mM (5 a-c). Alle Proben wurden vorher mit einer 1,5 nm dünnen Platin-Schicht besputtert.

Zusätzlich wurde mit den 540 nm großen anionischen PNIPMAM-Mikrogelpartikeln, die mit 0,1, 0,2 und 0,3 mM SDS-Tensidlösung gefloatet wurden, eine Plasmabehandlung durchgeführt, um nicht dicht gepackte Monolagen zu erhalten. Zudem sollte die Stabilität dieser Anordnungen in Bezug auf eine Plasmabehandlung untersucht werden. Eine derartige Versuchsreihe wurde bereits von Vogel *et al.* [91] anhand von PS- und PMMA-Partikeln durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe sind in Abbildung 44 dargestellt. Die Bilder auf der linken Seite a, c, e) in Abbildung 44 zeigen jeweils die SEM-Aufnahmen der unbehandelten Monolagen. Die Bilder auf der rechten Seite in Abbildung 44 b, d, f repräsentieren die mit sauerstoffplasmabehandelten Monolagen.



**Abb. 44:** Plasmabehandlung des anionischen PNIPMAM-Mikrogels mit einer Größe von  $540 \pm 30$  nm, gefloatet mit einer 0,1 (a, b), 0,2 (c, d) und 0,3 mM SDS-Lösung (e, f), Prozessparameter - Plasmagas: Sauerstoff, Sauerstoffflussrate: 6 sscm, Prozesszeit: 2,5 Minuten. Abbildungen links (a, c, e): unbehandelt, Abbildungen rechts (b, d, f): plasmabehandelt.

In der detaillierten Untersuchung des Ätzprozesses wurde der Einfluss der Ätzbedingungen auf das Schrumpfen der Partikel untersucht. Dabei wurden Plasmaleistung, Plasmazusammensetzung, Plasmaflussrate und verschiedene Polymer- und Substratmaterialien variiert. Abbildung 44 zeigt die Versuchsreihe zur Plasmabehandlung der anionischen PNIPMAM-Mikrogelpartikel. Die Plas-

mabehandlung erfolgte mit Sauerstoff als Plasmagas. Sauerstoffplasma wurde gewählt, da dieses gegenüber Argonplasma eine zweifach höhere Ätzrate besitzt. Bei allen Untersuchungen betrug die Sauerstoffflussrate 6 sscm bei einer Prozesszeit von 2,5 Minuten.

Anhand dieser drei Versuchsreihen erkennt man deutlich, dass die Plasmabehandlung zu keiner wesentlichen Größenänderung der Partikel geführt hat. Folglich sind die hergestellten Anordnungen aus PNIPMAM-Mikrogelpartikeln viel beständiger und stabiler als herkömmliche PMMA-Partikel. Da PNIPMAM ein relativ weiches Polymer darstellt, müsste hier der Ätzvorgang relativ schnell stattfinden. Die Beständigkeit gegen eine Plasmabehandlung könnte auf die Quervernetzungsstellen im Mikrogel zurückgeführt werden, die dazu führen, dass keine größere Größenänderung stattfindet. Daher müssten längere Ätzraten gewählt werden, um einen stärkeren Effekt zu erzielen.

### 5.2.2. Drop-Casting

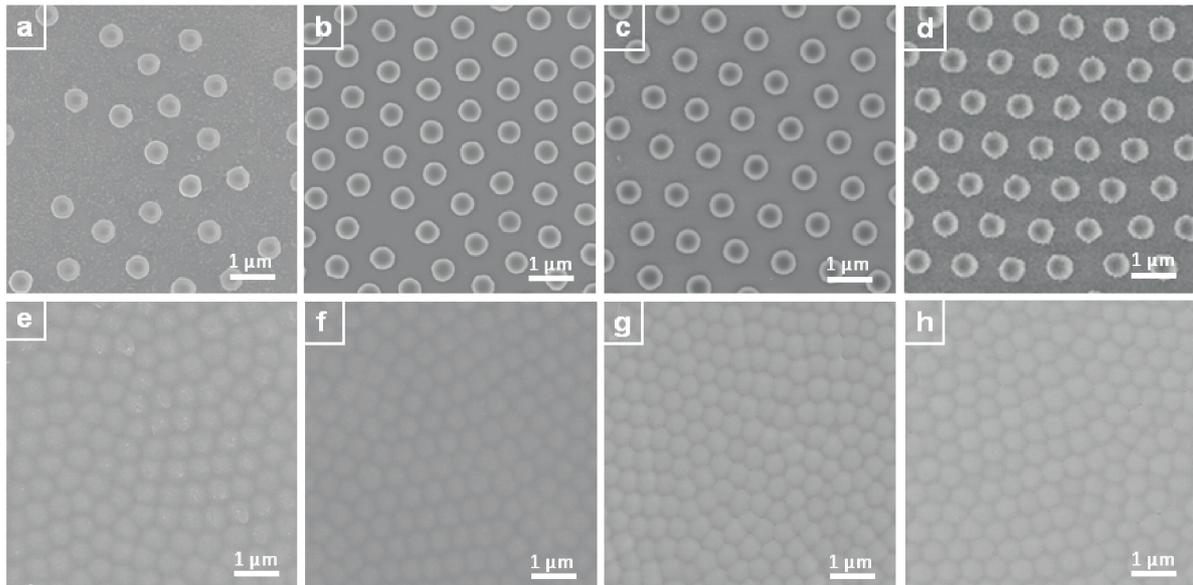
Das Eintrocknen eines Lösungstropfens auf einem festen Substrat stellt eine weit verbreitete und einfache Methode dar, um eine Assemblierung von 1D- oder 2D-Strukturen mit kontrollierten Dimensionen und Topologien zu erhalten. Bei dem verwendeten Lösungstropfen handelt es sich typischerweise um eine Suspension von Proteinen, Latex-, Metall- oder Polymerpartikeln in Wasser. Da diese Strukturen kinetisch gesehen in einem Nicht-Gleichgewichtszustand gefangen sind, hängen sie empfindlich von der Verdampfungsrate ab. Wenn ein Tropfen einer Flüssigkeit auf einer festen Oberfläche trocknet, scheiden sich die suspendierten Partikel in einem ringförmigen Muster ab. Dieses Phänomen ist besser bekannt als Kaffering-Effekt [95, 96, 97, 98]. Während des Trocknungsprozesses heften sich über eine Kontaktlinie die Tropfenränder an das Substrat an und ein nach außen gerichteter Kapillarfluss sorgt für die Ausbildung einer kugelhaubenähnlichen Form des verdampfenden Tropfens an der Luft-Wasser-Grenzfläche. Der nach außen gerichtete Kapillarfluss, der durch die größere Verdampfungsrate am Tropfenrand bedingt ist, bringt die suspendierten Partikel vom Tropfenzentrum zum Tropfenrand solange die Verdampfung stattfindet. Nach der Verdampfung bleiben die suspendierten Partikel hoch konzentriert entlang des ursprünglichen Tropfenrands. Der durch Verdampfung verursachte Adsorptions- und Desorptionsprozess wechselt alternierend mit der Lösungsmittelverdampfung, wodurch sich konzentrische Ringe mit stochastischer Verteilung nach der kompletten Verdampfung der Lösung ausbilden. Die Bildung dieser Kafferingstrukturen ist ein häufig beobachtetes Phänomen. Die physikalischen Mechanismen dahinter sind relativ komplex und sind bis heute noch nicht richtig aufgeklärt. Deegan *et al.* [114, 115, 116] gehörten zu den ersten die ein plausibles physikalisches Modell lieferten, das zeigt, dass der Kapillarfluss der durch Tropfenverdampfung an einer angehefteten Kontaktlinie erzeugt wird, der Hauptgrund für die Ausbildung des Kaffering-Phänomens ist. Die Physik von induzierten Kapillarflüssen innerhalb von Flüssigkeitströpfchen wurde ferner von Fischer [117], Hu und Larson [118, 119] untersucht, die das genaue Strömungsfeld innerhalb eines verdampfenden Tropfens mit der Schmierungstheorie und mit numerischen Methoden

beschrieben. Außerdem wurden die Bedingungen für eine effektive Kontaktlinienanheftung von Sangani *et al.* [120] untersucht, der zeigen konnte, dass die Kontaktlinienanheftung von der Partikelgröße und der Partikelkonzentration abhängig ist. Hu und Larson [121] verbesserten das Model von Deegan *et al.*, indem sie den Einfluss des Marangoni-Effekts aufgrund eines thermischen Gradienten entlang der Meniskusoberfläche berücksichtigten. Shen, Ho und Wong [122] konnten anhand einer Studie bei der die relative Luftfeuchtigkeit, Partikelkonzentration und Partikelgröße variiert wurde, experimentell zeigen, dass eine untere kritische Grenze der Tropfengröße ( $D_c$ ) für die erfolgreiche Bildung von Kaffeeringstrukturen existiert. Die untere kritische Grenze der Tropfengröße hängt dabei von zwei intrinsischen physikalischen Zeitskalen ab, wobei es sich zum einen um die diffusive Partikelbewegung ( $\tau_{Partikel}$ ) und zum anderen um die Verdampfungsrate der Lösung ( $\tau_{Verdampfung}$ ) innerhalb des Tropfens handelt. Bei einem Verhältnis von  $\tau_{Partikel}$  zu  $\tau_{Verdampfung} < 1$  kommt es zur Ausbildung von Kaffeeringstrukturen, während ein Verhältnis  $> 1$  nicht zur Ausbildung von Kaffeeringstrukturen führt, sondern zu einer homogenen Strukturierung der suspendierten Partikel auf der hydrophilen Oberfläche, da hier eine nicht effiziente Verdampfungsrate vorliegt. Das Verständnis über den Transportmechanismus von Mikro- und Nanopartikeln innerhalb der verdampfenden Flüssigkeitstropfen ist für viele technologische Anwendungen von großer Bedeutung wie z.B. für die nanostrukturierte Selbstanordnung, für die Trennung und Aufkonzentrierung von Partikeln und Biomolekülen, für funktionale Partikelbeschichtungen und Strukturierungen mittels Lithografie. Diese Möglichkeiten eröffnen viele interessante Wege für die Entwicklung von neuen elektronischen Schaltungen und biologischen Übertragungssystemen.

Der Trocknungsmechanismus von PNIPAM-Mikrogelen wurde von Horigome und Suzuki bereits im Detail mittels Digitalkamera und optischer Mikroskopie sowie SEM untersucht [85]. In dieser Studie wurde der Zusammenhang zwischen dem Trocknungsmechanismus und dem daraus resultierenden Mikrogelfilm durch Änderung der Mikrogelkonzentration dargestellt.

Basierend auf den Vorarbeiten von Horigome und Suzuki wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit, diese durchgeführte Studie auf anionische und kationische PNIPAM/PNIPMAM-Mikrogele unterschiedlicher Größen übertragen. Es wurde eine Versuchsreihe zur Drop-Casting Methode unter Verwendung von anionischen PNIPMAM-Mikrogelpartikeln angefertigt. Hierbei wurde der Einfluss der Mikrogelpartikelkonzentration auf die Struktur von dünnen Mikrogelfilmen untersucht. Sämtliche Versuchsreihen wurden mit einer konstanten Temperatur von  $25^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$  und einer relativen Luftfeuchtigkeit  $< 20\%$  durchgeführt, um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten. Abbildung 45 zeigt eine Serie von getrockneten, dünnen anionischen PNIPMAM-Mikrogelpartikeln mit einer Größe von  $540 \pm 30$  nm, die durch unterschiedliche Konzentrationen der Dispersion auf dem Substrat erhalten wurden. Die optischen Erscheinungen der dünnen Mikrogelfilme änderten sich mit einer zunehmenden Partikelkonzentration der Dispersion. Bei hohen Konzentrationen wurden durch den Trocknungsprozess transparente bzw. weiße Filme erhalten. Mit abnehmenden Konzentrationen zeigten sich opaleszierende Strukturen der Filme

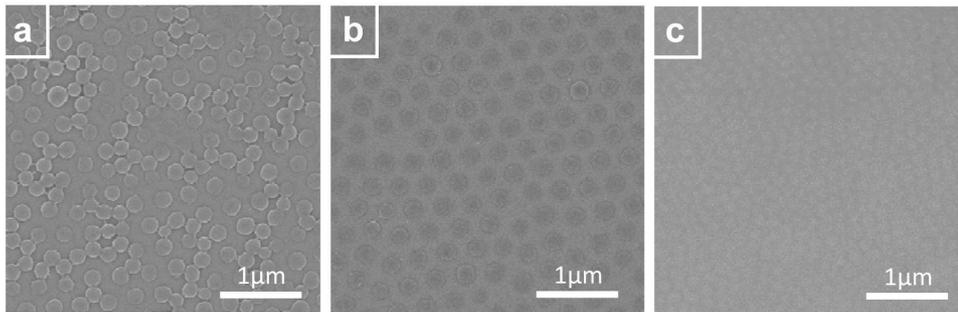
(0,0006 Gew.% - 0,1 Gew.%). Bei Konzentrationen darunter wurden ebenfalls wieder transparente Filme erhalten. Zudem ist bei hohen Partikelkonzentrationen nicht mehr eindeutig die sphärische Partikelform erkennbar (Abb. 45 e-h), da die Partikel sehr zusammengedrückt und leicht verfilmt sind. Nicht dicht gepackte Monolagen und sphärische Partikel mit eindeutig erkennbarem Durchmesser konnten hingegen bei geringen Partikelkonzentrationen beobachtet werden (Abb. 45 a-d).



**Abb. 45:** Versuchsreihe zur Drop-Casting Methode anhand einer Serie eines anionischen PNIPMAM-Mikrogels mit einer Größe von  $540 \pm 30$  nm mit unterschiedlichen Partikelkonzentrationen: a) 0,0001 Gew.%, b) 0,0006 Gew.%, c) 0,001 Gew.%, d) 0,01 Gew.%, e) 0,05 Gew.%, f) 0,1 Gew.%, g) 0,5 Gew.%, h) 1 Gew.%. Alle Proben wurden vorher mit einer 1,5 nm dünnen Platin-Schicht besputtert.

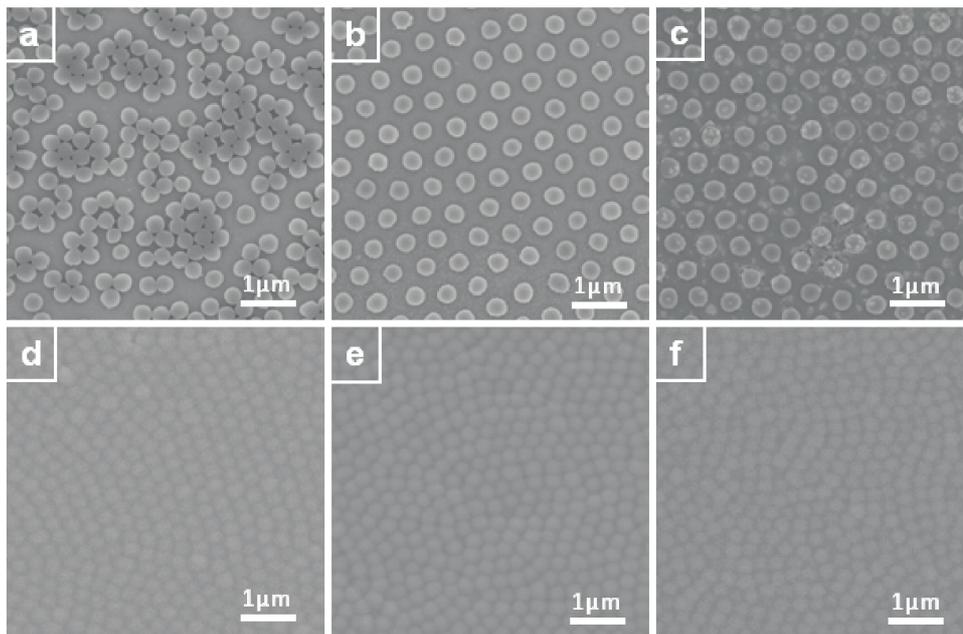
Die Übertragbarkeit dieser Studie auf kleinere Mikrogelpartikel wurde überprüft. Dazu wurden anionische PNIPMAM-Mikrogelpartikel mit einer Größe von  $220 \pm 30$  nm herangezogen. In Abbildung 46 sind die SEM-Aufnahmen der Drop-Casting Versuchsreihe dargestellt. Es wurde jeweils eine Konzentration aus den drei entscheidenden Konzentrationsbereichen ausgewählt.

Abbildung 46 zeigt deutlich, dass die Drop-Casting Methode auch für die Strukturierung kleiner Partikel herangezogen werden kann. In Abbildung 46 a sind lose, diffus verteilte Partikel zu erkennen. Abbildung 46 b spiegelt den Konzentrationsbereich wieder, bei dem Flächen mit geordneten, nicht dicht gepackten Partikeln zu erkennen sind. Extrem dicht gepackte Monolagen und Mehrschichtstrukturen zeigen sich in Abbildung 46 c.



**Abb. 46:** Drop-Casting anhand einer Serie eines anionischen PNIPAM-Mikrogels mit einer Größe von  $220 \pm 30$  nm mit unterschiedlichen Partikelkonzentrationen: a) 0,0001 Gew.%, b) 0,005 Gew.%, c) 0,01 Gew.%. Alle Proben wurden vorher mit einer 1,5 nm dünnen Platin-Schicht besputtert.

Die Drop-Casting Methode wurde zusätzlich an kationischen PNIPAM-Mikrogelpartikeln mit einer Größe von  $350 \pm 25$  nm überprüft. Abbildung 47 zeigt die Ergebnisse der Drop-Casting Methode für Konzentrationen zwischen 0,0001 und 0,5 Gew.%.



**Abb. 47:** Drop-Casting anhand einer Serie eines kationischen PNIPAM-Mikrogels mit einer Größe von  $350 \pm 25$  nm mit unterschiedlichen Partikelkonzentrationen: a) 0,0001 Gew.%, b) 0,005 Gew.%, c) 0,01 Gew.%, d) 0,05 Gew.%, e) 0,1 Gew.%, f) 0,5 Gew.%. Alle Proben wurden vorher mit einer 1,5 nm dünnen Platin-Schicht besputtert.

Anhand Abbildung 47 wird auch der bei den anionischen Mikrogelpartikeln beobachtete Trend sichtbar. Bei geringen Mikrogelkonzentrationen liegen auch hier lose, diffus verteilte Partikel vor,

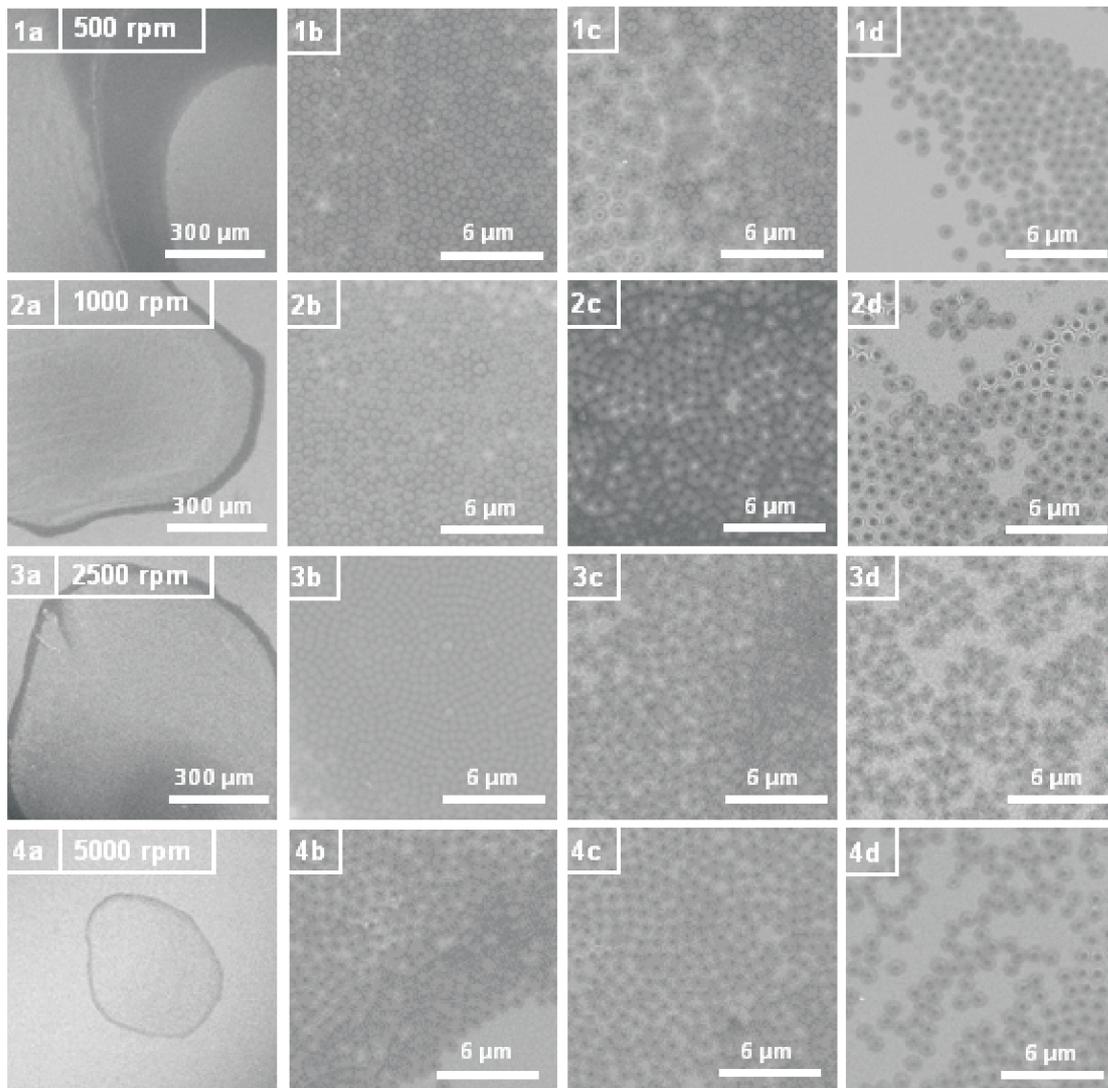
während mit zunehmenden Konzentrationen die Packungsdichte der Partikel steigt. In dem mittleren Konzentrationsbereich kommt es wieder zu Ausbildung von Flächen mit stark geordneten Partikeln.

### 5.2.3. Spin-Coating

Spin-Coating stellt eine extrem schnelle und simple Methode zur Herstellung von dicht und nicht dicht gepackten kolloidalen Monolagen dar. Die Spin-Coating Methode wurde von Jiang und McFarland zur Herstellung von nicht dicht gepackten kolloidalen Kristallmonolagen angewandt [123]. Durch die Verwendung eines anspruchsvollen Spin-Coating-Protokolls mit jeweils drei verschiedenen Rotationsgeschwindigkeiten und unterschiedlichen Rotationszeiten wurden in der Arbeit von von Jiang und McFarland Silica-Partikel im Submikronbereich in einer Triacrylat-Monomer-Lösung gespinncoated und anschließend photopolymerisiert, um 2D-kolloidale Kristall-Polymer-Nanokomposite zu erhalten. Durch die Entfernung der Polymermatrix mit Sauerstoffplasma wurden Wafer mit großen Bereichen von nicht dicht gepackten kolloidalen Kristallen mit einer hohen kristallinen Qualität erhalten. Es konnte gezeigt werden, dass geringe Spin-/Rotationsgeschwindigkeiten und zunehmende Rampenzeiten zu einer abnehmenden Ordnung der Monolagen führen. Viele bisherige Studien beschäftigen sich primär mit dem Spin-Coating Prozess von großen kolloidalen Partikeln. Dabei wurden Beziehungen zwischen verschiedenen Spin-Coating Parametern wie verwendete Partikelkonzentration, die resultierende Bedeckung des Substrats und der Ordnungsgrad der Monolage untersucht. Ogi *et al.* [88] beschäftigte sich mit der Herstellung von großflächigen Silica-Monolagen auf einem Saphir-Substrat mittels Spin-Coating. Colson *et al.* erhielt ca.  $200 \mu\text{m}^2$  große defektfreie Monolagen von PS-Nanokügelchen mit einem hohen Ordnungsgrad [124]. Chen *et al.* beschäftigten sich ebenfalls mit der kontrollierten Herstellung von 2D-kolloidalen Kristallfilmen aus PS-Nanokügelchen verschiedener Durchmesser unter Verwendung der Spin-Coating Methode [87].

Spin-Coating wurde als 3. Methode herangezogen, um zu überprüfen, ob großflächige Monolagen von anionischen PNIPMAM-Mikrogelpartikeln mit dieser Methode hergestellt werden können. Die ablaufenden Prozesse beim Spin-Coating sind in Abschnitt 3.1.1. näher beschrieben. In dieser Versuchsreihe wurde nur eine Partikelgröße verwendet. Es handelte sich dabei, um anionische PNIPMAM-Mikrogelpartikel mit einer Größe von  $540 \pm 30 \text{ nm}$  im nahezu vollständig kollabierten Zustand. Zudem wurden zwei unterschiedliche Mikrogelkonzentrationen (0,1 Gew.% und 0,5 Gew.%) verwendet. Die Rotationsgeschwindigkeit wurde bei dieser Versuchsreihe systematisch variiert, um den Einfluss auf die Bedeckung des Substrats zu untersuchen. Folglich wurden PNIPMAM-Monolagen durch Spin-Coating bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 500, 1000, 2500 und 5000 rpm hergestellt. Des Weiteren wurde eine konstante Rotationsbeschleunigung gewählt. Die Rotationsgeschwindigkeit und Rotationsbeschleunigung können relativ einfach durch die Anpassung der Parameter am Spin-Coater kontrolliert werden, was den herstellungskontrollierten Prozess und die Reproduzierbarkeit verbessert. Eine detaillierte Studie zur Variation der

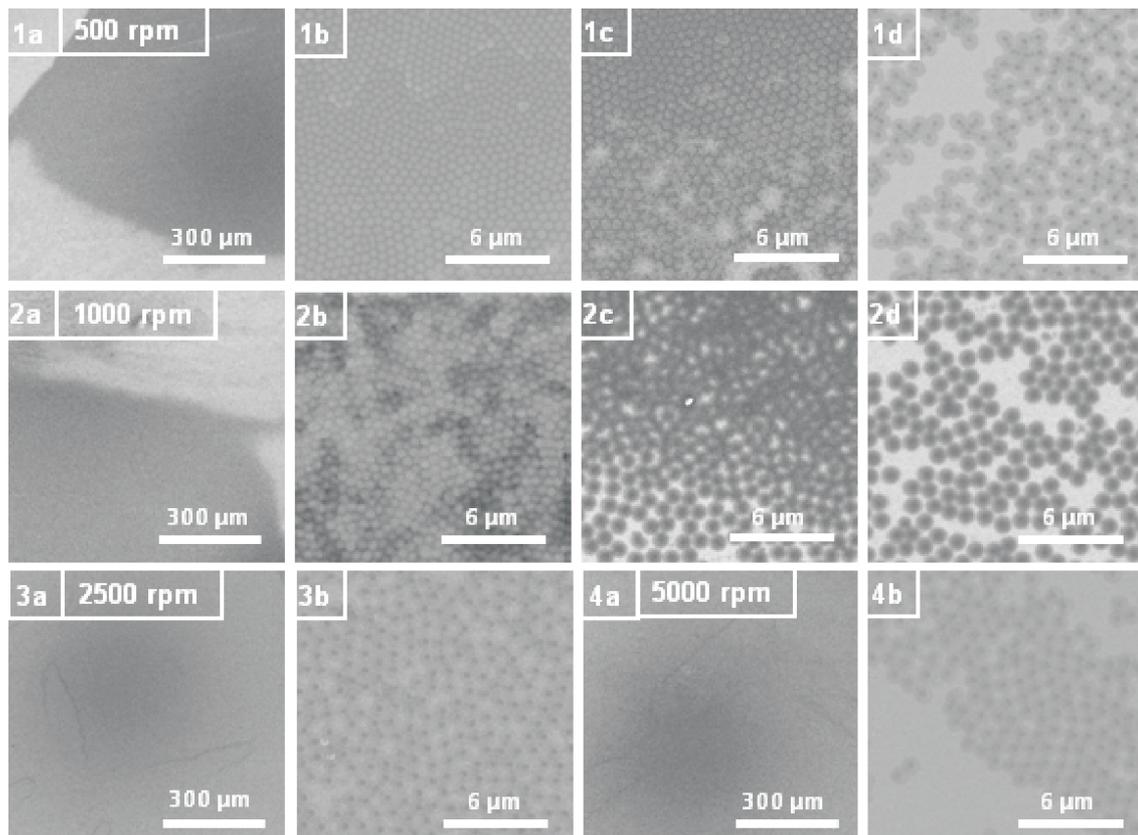
Rotationsgeschwindigkeit bei einer konstanten Rotationsbeschleunigung unter Verwendung von anionischen PNIPMAM-Mikrogelpartikeln (0,1 Gew.%) wurde angefertigt. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe, die aus den angefertigten SEM-Aufnahmen resultierten, sind in Abbildung 48 zusammengefasst.



**Abb. 48:** Ergebnis des Spin-Coatings eines anionischen PNIPMAM-Mikrogels mit einer Größe von  $540 \pm 30$  nm bei unterschiedlichen Rotationsgeschwindigkeiten und bei konstanter Rotationsbeschleunigung mit einer Partikelkonzentration von 0,1 Gew.%: a) 500 rpm, b) 1000 rpm, c) 2500 rpm und d) 5000 rpm. Alle Proben wurden vorher mit einer 1,5 nm dünnen Platin-Schicht besputtert.

Anhand Abbildung 48 ist deutlich zu erkennen, dass viele unterschiedliche Bereiche von dicht und nicht dicht gepackten Bereichen auf dem Substrat erhalten wurden. Bei kleinen Rotationsgeschwindigkeiten befinden sich viele Partikel im Zentrum und an den Rändern des Wafers.

Im Zentrum sind viele Multilagen und an den Rändern eher Monolagen erkennbar. Die dicht gepackten Bereiche zeigen keinerlei langreichweitige Ordnung. Zudem werden mit zunehmender Rotationsgeschwindigkeit immer mehr Partikel vom Substrat geschleudert, so dass nur noch diffus verteilte Partikel auf dem Substrat vorliegen. Als zweiter Parameter wurde die Partikelkonzentration variiert. Es wurde eine 0,5 Gew.% PNIPMAM-Mikrogeldispersion verwendet. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe sind der Abbildung 49 zu entnehmen.



**Abb. 49:** Ergebnis des Spin-Coatings eines anionischen PNIPMAM-Mikrogels mit einer Größe von  $540 \pm 30$  nm bei unterschiedlichen Rotationsgeschwindigkeiten und bei konstanter Rotationsbeschleunigung mit einer Partikelkonzentration von 0,5 Gew.‰: a) 500 rpm, b) 1000 rpm, c) 2500 rpm und d) 5000 rpm. Alle Proben wurden vorher mit einer 1,5 nm dünnen Platin-Schicht besputtert.

Es zeigt sich bei der Verwendung der 0,5 Gew.‰ Mikrogellösung der gleiche Trend wie für die 0,1 Gew.‰ Lösung. Die Oberflächenbedeckung im Zentrum des Substrats weist überwiegend eine Mehrschichtstruktur auf. Zudem ist auch hier die Oberflächenbedeckung sehr unregelmäßig. Mit zunehmender Rotationsgeschwindigkeit verringert sich die Partikelanzahl auf dem Substrat drastisch. Somit sind Rotationsgeschwindigkeiten über 2500 rpm eher ungeeignet, um kolloidale Monolagen auf einem Substrat zu erzeugen.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Ausbildung von großen, geordneten, einkristallinen Domänen durch die starken Rotationskräfte und deren radialem Gradienten stark beeinträchtigt wird. Zudem hängt der Spin-Coating Prozess von verschiedenen Herstellungsparametern wie Substratbeschaffenheit, Substratbenetzung, Rotationsgeschwindigkeit, Rotationszeit, Rotationsbeschleunigung, der Partikelkonzentration und der Oberflächenfunktionalität ab, die für jede Partikelsorte eingestellt werden müssen. Daher müssen sorgfältige Parameteranpassungen für jede Partikelsorte vorgenommen werden. Durch die Vielzahl an Parametern wird dieser simple und einfache Herstellungsprozess jedoch sehr komplex und aufwändig.

## 5.3. Kompositpartikel aus anorganischen Nanopartikeln und kolloidalen Trägersystemen

### 5.3.1. Einführung

Im dritten Teil der Arbeit soll die Verwendbarkeit der synthetisierten Mikrogelpartikel als Trägersystem für Nanopartikel überprüft werden. Derartige Kompositpartikel aus anorganischen Nanopartikeln und kolloidalen Trägersystemen sollen für katalytische Anwendungen Verwendung finden. Daher wurde die katalytische Aktivität der mit Nanopartikeln beladenen Mikrogelpartikel anhand von Oxidationskatalysen untersucht.

Katalytische Reaktionen sind von großer Bedeutung für die chemische Industrie. Schätzungsweise werden heute weltweit 85 - 90 % aller Chemieanlagen mit einem Katalysator betrieben. Der derzeitige Wissensstand zur homogenen, heterogenen und zur Biokatalyse ist in zahlreichen Lehrbüchern ausführlich beschrieben [125, 126, 127, 128]. Der Begriff Katalyse wurde im Jahr 1836 vom schwedischen Chemiker Jöns Jakob Berzelius geprägt und bezeichnet die Änderung der Kinetik einer chemischen Reaktion mit Hilfe eines Katalysators, meist mit dem Ziel die Reaktion zu initiieren, sie zu beschleunigen oder die Selektivität in eine favorisierte Richtung zu lenken. Wilhelm Ostwald trug im Jahr 1900 entscheidend zum physikalisch-chemischen Verständnis über das Wesen der Katalyse bei und erkannte, dass Katalysatoren eine Erhöhung der Geschwindigkeit chemischer Reaktionen bewirken ohne jedoch die Lage des thermodynamischen Gleichgewichts dieser Reaktion zu verschieben. Daher stellt die Katalyse ein rein kinetisches Phänomen dar. Außerdem erkannte Ostwald, dass ein Katalysator aktiv an der chemischen Reaktion teilnimmt, auch wenn er nicht in der stöchiometrischen Bruttoreaktionsgleichung erscheint. Für seine Leistung auf dem Gebiet der Katalysatorforschung erhielt Ostwald 1909 den Chemie-Nobelpreis. Aufgrund dieser neuen Erkenntnisse, war der Weg für die Entdeckung neuer Katalysatoren geebnet. Durch die bahnbrechenden Entdeckungen neuer Katalysatoren im gesamten 20. Jahrhundert wurden völlig neuartige Verfahren in der chemischen Industrie ermöglicht. Die Innovationen und Erfolge in der Katalyse dauern an, so dass für die kommenden Jahrzehnte mit weiteren neuen katalytischen Verfahren zu rechnen ist [129]. Folglich ist die Entwicklung neuer und effizienter Katalysatoren sehr entscheidend. Daher bestand ein Ziel dieser Arbeit darin neue Katalysatorsysteme zu entwickeln, die den Anforderungen der chemischen Industrie gerecht werden.

In dieser Arbeit kamen als Katalysatorsysteme kolloidale Trägermaterialien aus anionischen und kationischen Mikrogelpartikeln zum Einsatz, die mit Gold-Nanopartikeln beladen wurden. Für die Anwendung als Katalysator muss das Konzept der „Grünen Chemie“ berücksichtigt werden, welches für die chemische Industrie höchste Priorität hat. Der Katalysator muss daher bestimmte Anforderungen erfüllen, um den wirtschaftlichen Aspekt gerecht zu werden. Hierzu zählen milde Reaktionsbedingungen, einfache Entfernung des Katalysators und geringes Leaching der Metall-Nanopartikel im Produkt. Daher werden Trägersysteme benötigt, die sich leicht vom Re-

aktionsprodukt abtrennen lassen, beispielsweise durch Filtration oder Zentrifugation. Zudem sollten sie eine Langzeitstabilität aufweisen, einfach in der Handhabung sein und die metallischen Nanopartikel vor Koagulation schützen. Zusätzlich sollte das Trägersystem während der Katalysatorrückgewinnung hinreichend stabil sein.

Mikrogel stabilisierte Metall-Nanopartikel können als quasi-homogene Katalysatoren gesehen werden, die die Vorteile von homogener und heterogener Katalyse, wie hohe Aktivität und einfache Abtrennung für eine Wiederverwendung vereinen. Mikrogele eignen sich besonders gut als Trägersysteme, da sie eine reversible temperaturabhängige Größenänderung aufweisen können. Dabei verhindern die Mikrogele durch eine Immobilisation der Nanopartikel deren Aggregation und sorgen für kolloidale Stabilität. Zudem lassen sich derartige Trägermaterialien über einfache Herstellungsverfahren synthetisieren, wobei Partikelgrößen maßgeschneidert auf das jeweilige Anwendungsgebiet abgestimmt werden können. Durch den Einbau von funktionellen Gruppen können zusätzlich Trägersysteme realisiert werden, die sensitiv auf unterschiedliche Reize wie z.B. Temperatur, pH-Wert oder Ionenstärke reagieren. In der Literatur gibt es einige Beispiele, die zeigen, dass Mikrogelepartikel als Trägermaterialien für Nanopartikel verwendet werden können. So wurden Mikrogelepartikel bereits mit metallischen Nanopartikeln wie Au [130], Ag [131, 25], Pt und Pd [56], mit magnetischen Nanopartikeln wie  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [42] und mit Halbleiternanopartikeln wie CdSe [132] und ZnO [133] beladen. Allerdings gibt es derzeit nur wenige Beispiele die deren katalytische Aktivität zeigen. Zudem sind viele katalytische Reaktionen mit diesen Trägersystemen nur in wässrigen Lösungen durchführbar. Die meisten katalytischen Reaktionen erfordern allerdings ein Lösungsmittel, weshalb für organische Lösungsmittel geeignete Trägermaterialien gefunden werden müssen. Nachfolgend werden nun einige Arbeiten vorgestellt, die sich mit der katalytischen Reaktivität von Hybrid-Mikrogelepartikeln beschäftigen.

Biffis *et al.* [134, 135] gehörten zu den ersten, die die katalytische Aktivität von Mikrogele-stabilisierten Au Nanoclustern mittels aerober Oxidation von benzyllischen und aliphatischen Alkoholen in Wasser unter milden Bedingungen (50 – 70 °C, 1-3 bar Sauerstoffdruck) untersuchten. Ballauff und Kempe *et al.* [56] zeigten, dass positiv geladene thermoresponsive Kern-Schale Mikrogele bestehend aus Polystyrol-Kern und PNIPAM-Schale als Nanoreaktoren für die Immobilisation von Metall-Nanopartikeln genutzt werden können. Dabei wurde festgestellt, dass die Kompositpartikel robuste Katalysatoren darstellen, deren Reaktivität durch die Volumenphasenübergangstemperatur eingestellt werden kann. Dementsprechend führt eine höhere Reaktionstemperatur zu einem größeren TOF (engl.: Turnover Frequency)-Wert. Der TOF-Wert ist ein Maß für die Effizienz eines Katalysators und beschreibt wie oft der katalytische Zyklus pro Zeiteinheit durchlaufen wird. Allerdings führt eine höhere Temperatur zu einer geringeren Selektivität und zu einem verstärkten Auftreten von Nebenprodukten. Diese Kern-Schale Mikrogelepartikel sind für organische Lösungsmittel ungeeignet, da der PS-Kern vom Lösungsmittel angegriffen wird. Wang *et al.* [136] demonstrierten die katalytische Aktivität eines mit Gold-Nanopartikeln beladenen Poly(*N*-isopropylacrylamid)-co-poly[2-Methacrylsäure 3-(bis-carboxymethylamino)-2-

hydroxypropylester] (PNIPAM-co-PMACHE) Hydrogels, bei dem ein Chelatligand namens Imidodiessigsäure (IDA) im PMACHE Segment enthalten ist. Die katalytische Aktivität wurde anhand einer aeroben Alkoholoxidation untersucht, wobei festgestellt wurde, dass die katalytische Aktivität, stark von der Größe der eingekapselten Gold-Nanopartikel abhängig ist. Dementsprechend wurde ein abnehmender TOF-Wert mit zunehmender Größe der eingekapselten Au-Nanopartikel beobachtet. Die höchste katalytische Aktivität wurde für 2,6 nm kleine Nanopartikel erhalten. Schubert *et al.* [137] bewiesen die potentielle Anwendbarkeit von Silber-Nanopartikel beladenen Poly[*N*-isopropylacrylamid-(maleiierten carboxymethylchitosan)] (PNCS) Mikrogelen, welche als Katalysator für die Reduktion von 4-Nitrophenol eingesetzt wurden. Weiterhin zeigten Liu *et al.* [131] anhand von Hybridmikrogelen, bestehend aus PNIPAM und Silber-Nanopartikeln deren katalytische Reaktivität mit 4-Nitrophenol. Der Verlauf der katalytischen Reaktion wurde mittels UV/VIS-Spektren verfolgt, die zu verschiedenen Zeiten aufgenommen wurden. Lu *et al.* [25] konnten ebenfalls unter Verwendung von Silber-Nanopartikel beladenen Kern-Schale Mikrogelpartikeln die Reduktion von 4-Nitrophenol zu 4-Aminopenol demonstrieren.

Die Hydrierung von 4-Nitrophenol zu 4-Aminophenol stellt eine attraktive Testreaktion für hydrieraktive Metall-Trägerkatalysatoren dar und spielt eine bedeutende Rolle in der chemischen Industrie. Besonders vorteilhaft sind bei dieser Testreaktion die kurzen Reaktionszeiten ( $< 1$  h), die niedrigen Reaktionstemperaturen ( $22^{\circ}\text{C}$ ), die benötigt werden, sowie der sehr geringe experimentelle Aufwand (Umgebungsdruck und Wasser als Lösungsmittel). Der Reaktionsfortschritt kann mittels UV/VIS-Spektroskopie verfolgt werden. Problematisch ist bei dieser Testreaktion die unzureichende Möglichkeit zur effizienten Durchmischung der Reaktionslösung, da die katalytische Testung in UV/VIS-Küvetten als Reaktionsgefäß erfolgt.

Der Fokus dieser Arbeit sollte daher auf Oxidationskatalysen liegen, da mit diesen Reaktionen reproduzierbarere Ergebnisse erzielt werden können im Vergleich zu den Reduktionsreaktionen mit 4-Nitrophenol.

### 5.3.2. Ergebnisse

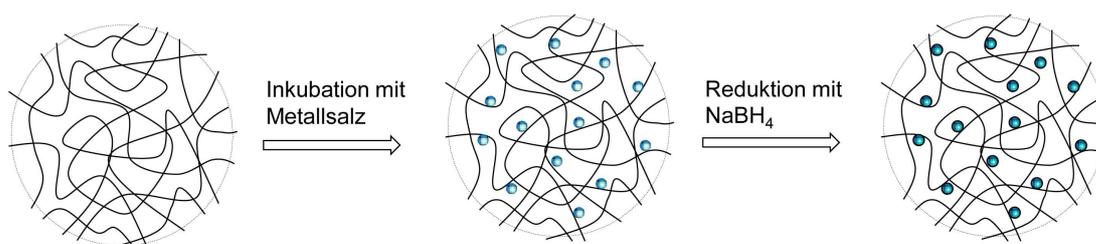
In einer ersten Versuchsreihe wurden als Trägersysteme positiv und negativ geladene PNIPAM-Mikrogele mit einem Quervernetzergehalt von 5 mol% verwendet, die anschließend mit Gold-Nanopartikeln in verschiedenen Konzentrationen beladen wurden. Die Ladungen im Mikrogel wurden hierbei nur durch den bei der Synthese verwendeten anionischen Initiator ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) und kationischen Initiator (V-50) hervorgerufen. Bei PNIPAM handelt es sich um ein thermoresponsives Polymer dessen Volumenphasenübergangstemperatur bei  $32^{\circ}\text{C}$  in Wasser liegt.

### 5.3.2.1. Synthese

Die Synthese der kationischen und anionischen PNIPAM-Mikrogele erfolgte mittels tensidfreier Fällungspolymerisation (siehe 4.2.1.1.). Zur Herstellung von Mikrogelepartikeln mit einer Quervernetzungsdichte von 5 mol% wurden unter Inertgasatmosphäre 1,132 g NIPAM und 0,078 g BIS in 100 ml Wasser gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend unter kontinuierlichem Rühren auf 80 °C erhitzt. Um die Polymerisation zu initiieren, wurde bei den anionischen PNIPAM-Mikrogelen eine Lösung aus 1 mg KPS in 1 ml Wasser zügig zum Reaktionsgemisch hinzugegeben. Für die kationischen PNIPAM-Mikrogele wurde analog V-50 als Initiator verwendet. Die Polymerisation erfolgte für 6 h bei 80 °C. Danach wurde das Reaktionsgemisch auf RT abgekühlt und die Aufreinigungsprozedur, die im Abschnitt 4.2.2. erläutert ist, durchgeführt. Nach dem Aufreinigen wurden die Mikrogele gefriergetrocknet.

### 5.3.2.2. Beladung der Mikrogele mit Nanopartikeln

Für die *in situ*-Nanopartikelsynthese wurden 10 ml einer wässrigen 0,1 Gew.-%-igen Mikrogele dispersion mit der entsprechenden Metallsalzlösung (0,001 M, 0,05 M und 0,1 M) versetzt und anschließend mit dem Reduktionsmittel  $\text{NaBH}_4$  reduziert. Abbildung 50 zeigt schematisch den Beladungsvorgang im Mikrogel. Die verwendete Stammkonzentration an  $\text{NaBH}_4$  betrug stets 0,227 mol/l. Die verwendeten Volumina lagen zwischen 25  $\mu\text{l}$  und 232  $\mu\text{l}$ . Im kollabierten Zustand wurde für die kationischen Mikrogelepartikel eine Partikelgröße von 232 nm und für die anionischen Mikrogelepartikel eine Partikelgröße von 210 nm ermittelt.



**Abb. 50:** Schematische Darstellung des Beladungsvorgangs mit Mikrogelepartikeln als Trägersystem.

Die verwendeten Volumina und Konzentrationen zur Beladung und zur Reduktion von kationischen und anionischen Mikrogelepartikeln sind den nachfolgenden Tabellen 14 und 15 zu entnehmen. Unterschiedliche Volumina und Konzentrationen an Goldstammlösung wurden verwendet, um die optimale Größe und Beladung der Nanopartikel im Mikrogele Netzwerk zu erhalten.

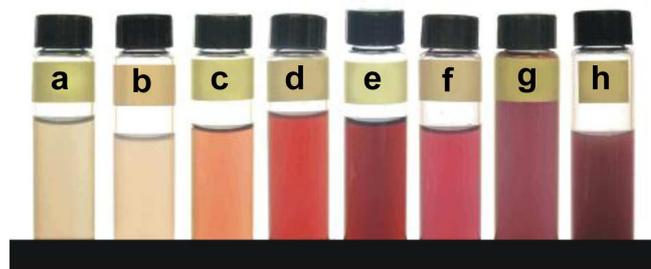
**Tab. 14:** Eingesetzte Volumina zur Beladung von 10 ml einer schwach positiv geladenen 0,1 Gew.-%-igen PNIPAM-Mikrogeldispersion mit Metallsalzlösungen von 0,001 M, 0,05 M und 0,1 M. Die Stammkonzentration des Reduktionsmittels betrug stets 0,227 mol/l.

Probenbezeichnung	HAuCl <sub>4</sub> / M	V (HAuCl <sub>4</sub> ) / $\mu$ l	V (NaBH <sub>4</sub> ) / $\mu$ l
PNIPAM@0,001M-1	0,001	29	25
PNIPAM@0,001M-2	0,001	58	50
PNIPAM@0,05M-1	0,050	29	25
PNIPAM@0,05M-2	0,050	58	50
PNIPAM@0,05M-3	0,050	116	100
PNIPAM@0,05M-4	0,050	232	200
PNIPAM@0,1M-1	0,100	29	25
PNIPAM@0,1M-2	0,100	58	50
PNIPAM@0,1M-3	0,100	58	100

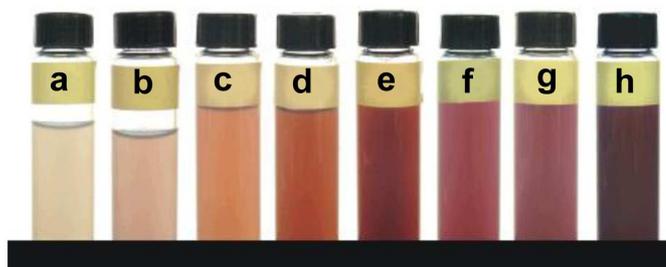
**Tab. 15:** Eingesetzte Volumina zur Beladung von 10 ml einer schwach negativ geladenen 0,1 Gew.-%-igen PNIPAM-Mikrogeldispersion mit Metallsalzlösungen von 0,001 M, 0,05 M und 0,1 M. Die Stammkonzentration des Reduktionsmittels betrug stets 0,227 mol/l.

Probenbezeichnung	HAuCl <sub>4</sub> / M	V (HAuCl <sub>4</sub> ) / $\mu$ l	V (NaBH <sub>4</sub> ) / $\mu$ l
PNIPAM@0,001M-1	0,001	29	25
PNIPAM@0,001M-2	0,001	58	50
PNIPAM@0,05M-1	0,050	29	25
PNIPAM@0,05M-2	0,050	58	50
PNIPAM@0,05M-3	0,050	116	100
PNIPAM@0,1M-1	0,100	29	25
PNIPAM@0,1M-2	0,100	58	50
PNIPAM@0,1M-3	0,100	58	100

In Abbildung 51 und Abbildung 52 sind die erhaltenen farbigen Dispersionen der beladenen kationischen und anionischen PNIPAM-Mikrogele dargestellt, die unter Verwendung unterschiedlicher Volumina an Goldstammlösungen und Reduktionsmittel erhalten wurden.



**Abb. 51:** Farbige Dispersionen der goldbeladenen kationischen PNIPAM-Mikrogele. Eine 0,001 M, 0,05 M und eine 0,1 M Goldstammlösung wurden zur Beladung einer 0,1 Gew.% Mikrogeldispersion verwendet. a) PNIPAM@0,001M-1, b) PNIPAM@0,001M-2, c) PNIPAM@0,05M-1, d) PNIPAM@0,05M-2, e) PNIPAM@0,05M-3, f) PNIPAM@0,1M-1, g) PNIPAM@0,1M-2, h) PNIPAM@0,1M-3.



**Abb. 52:** Farbige Dispersionen der goldbeladenen anionischen PNIPAM-Mikrogele. Eine 0,001 M, 0,05 M und eine 0,1 M Goldstammlösung wurden zur Beladung einer 0,1 Gew.% Mikrogeldispersion verwendet. a) PNIPAM@0,001M-1, b) PNIPAM@0,001M-2, c) PNIPAM@0,05M-1, d) PNIPAM@0,05M-2, e) PNIPAM@0,05M-3, f) PNIPAM@0,1M-1, g) PNIPAM@0,1M-2, h) PNIPAM@0,1M-3.

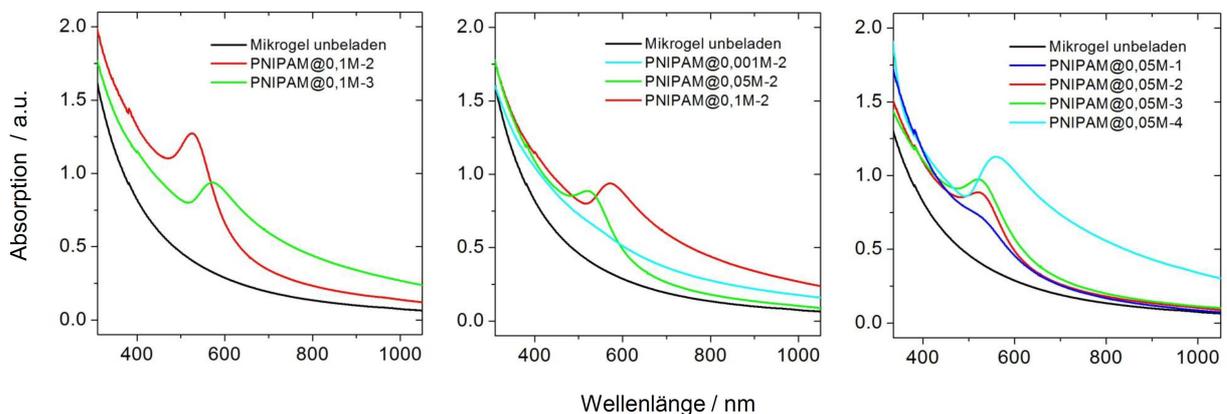
Die Abbildung 51 zeigt die erhaltenen farbigen Dispersionen der beladenen kationischen PNIPAM-Mikrogele, die durch Verwendung einer 0,001 M (a, b), 0,05 M (c, d, e) und 0,1 M (f, g, h) Goldstammlösung erhalten wurden. Hierbei wurde das zugegebene Volumen an Goldstammlösung variiert. Bei der Verwendung einer 0,001 M Goldstammlösungen betrug das hinzugegebene Volumen an Goldstammlösung 29  $\mu\text{l}$  (a) und 58  $\mu\text{l}$  (b). Bei einer 0,05 M Goldstammlösung wurden 29  $\mu\text{l}$  (c), 58  $\mu\text{l}$  (d) und 116  $\mu\text{l}$  (e) verwendet. Für eine 0,1 M Goldstammlösung wurden die analogen Volumina wie zuvor hinzugegeben (f, g, h). Anhand der farbigen Dispersionen zeigen sich deutlich die unterschiedlichen Beladungen sowie die unterschiedlichen Partikelgrößen der Nanopartikel im Polymernetzwerk, die durch den Reduktionsschritt entstanden sind. Während die Verwendung einer 0,001 M Goldstammlösung schwach hell-rosafarbene Dispersionen erzeugt, führt die Verwendung einer 0,1 M Goldstammlösung zu intensiv dunkelrosa bis violett gefärbten Dispersionen.

Die Verwendung einer 0,05 M Goldstammlösung führt zu intensiv gefärbten roten Dispersionen. Abbildung 52 zeigt die erhaltenen farbigen Dispersionen der beladenen anionischen PNIPAM-Mikrogele, die durch Verwendung einer 0,001 M (a, b), 0,05 M (c, d, e) und 0,1 M (f, g, h) Goldstammlösung erhalten wurden. Hier zeigt sich ein ähnliches Farbverhalten wie für die goldbeladenen kationischen PNIPAM-Mikrogele.

### 5.3.2.3. Charakterisierung

Für die Charakterisierung dieser Hybridsysteme wurden UV/VIS-Messungen herangezogen und TEM-Aufnahmen angefertigt. UV/VIS-Spektroskopie wurde für die Untersuchung der optischen Eigenschaften der Trägermaterialien eingesetzt. Es ist bekannt, dass die UV/VIS-Spektroskopie genutzt werden kann, um das Aggregationsverhalten von Gold-Nanopartikeln zu untersuchen. Zum Beispiel besitzen homogen dispergierte 5-20 nm große Au-Nanopartikel ein Absorptionspeak bei  $\lambda = 520$  nm. Mit einer abnehmenden Partikelgröße kommt es zu einer hypsochromen Verschiebung der charakteristischen Absorptionsbande. Eine hypsochrome Verschiebung bedeutet, dass eine Verschiebung in den kurzwelligeren, energiereichen Bereich (blau-Bereich) stattfindet. Wenn die Größe der Gold-Nanopartikel unter eine Größe von 2 nm fällt, kann kein scharfer Absorptionspeak innerhalb des UV/VIS-Bereich mehr beobachtet werden [138].

Die erhalten UV/VIS-Spektren der mit Gold-Nanopartikeln beladenen kationischen PNIPAM-Mikrogele sind in Abbildung 53 dargestellt.



**Abb. 53:** UV/VIS-Spektren ausgewählter goldbeladener kationischer PNIPAM-Mikrogele. Untersuchungen zum Konzentrationseinfluss des Reduktionsmittels auf die Nanopartikelgröße (Abb. links), zum Einfluss der verwendeten Goldstammlösung (0,001 M, 0,05 M und 0,1 M) auf die Nanopartikelgröße (Abb. mitte) und zum Einfluss unterschiedlicher Volumina einer 0,05 M Goldstammlösungen auf die Beladung und die resultierende Nanopartikelgröße (Abb. rechts).

Nachfolgend wurde der Konzentrationseinfluss des Reduktionsmittels auf die Nanopartikelgröße

anhand von goldbeladenen kationischen PNIPAM-Mikrogelen systematisch untersucht. Abbildung 53 (links) zeigt die erhaltenen UV/VIS-Spektren des unbeladenen Mikrogels sowie der beladenen Mikrogele. Für den Beladungsvorgang wurde eine 0,1 Gew.% Mikrogeldispersion jeweils mit 58  $\mu\text{l}$  einer 0,1 M Goldstammlösung versetzt und anschließend mit 50  $\mu\text{l}$  und 100  $\mu\text{l}$  NaBH<sub>4</sub> Lösung mit einer Stammkonzentration von 0,227 mol/l reduziert. Anhand dieser Abbildung ist ein deutlicher Einfluss der Reduktionsmittelkonzentration auf die finale Partikelgröße zu sehen. Mit einer zunehmenden Konzentration des Reduktionsmittels werden die Partikel größer, was sich in einer bathochromen Verschiebung der Plasmonenresonanzbande in den längerwelligeren, energieärmeren Bereich bemerkbar macht. Das Maximum der Absorptionsbande verschiebt sich von  $\lambda = 526 \text{ nm}$  zu  $\lambda = 575 \text{ nm}$ .

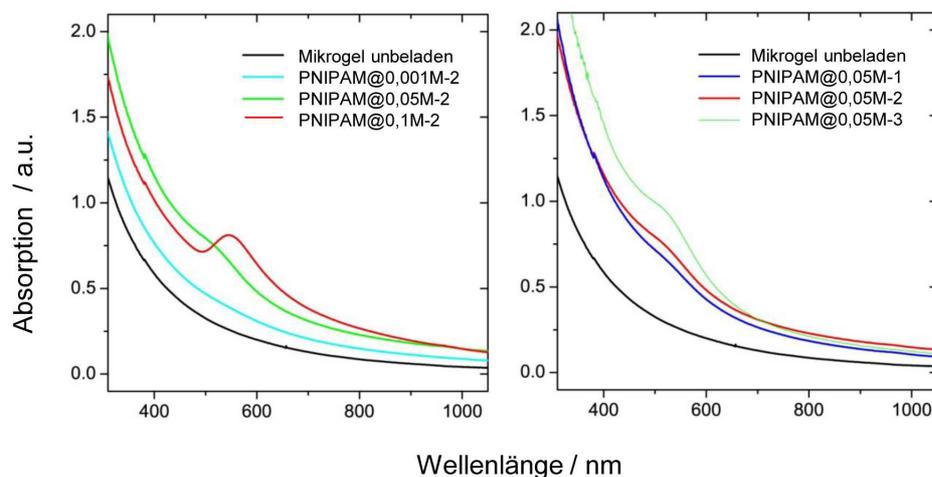
In einer zweiten Versuchsreihe wurde der Einfluss der verwendeten Goldstammlösung auf die Nanopartikelgröße untersucht. Dazu wurde eine 0,001 M, 0,05 M und 0,1 M Goldstammlösung verwendet. Abbildung 53 (mitte) zeigt die erhaltenen UV/VIS-Spektren. Dazu wurde eine 0,1 Gew.% Mikrogeldispersion jeweils mit 58  $\mu\text{l}$  einer 0,001 M, 0,05 M und 0,1 M Goldstammlösung versetzt und mit 50  $\mu\text{l}$  Reduktionsmittel reduziert. Bei der Verwendung einer 0,001 M Goldstammlösung entstehen sehr kleine Nanopartikel im Mikrogelnetzwerk. Aufgrund der geringen Nanopartikelgröße ist kein Absorptionspeak im Spektrum ersichtlich. Die Verwendung einer 0,05 M Goldstammlösung führt zu etwas größeren Nanopartikeln sowie zu einer stärkeren Beladung, da ein ausgeprägterer Absorptionspeak bei einer Wellenlänge von 521 nm beobachtet werden kann. Für eine 0,1 M Goldstammlösung wurden relativ große Nanopartikel mit einem Absorptionspeak bei einer Wellenlänge von 576 nm erhalten. Daraus wird ersichtlich, dass die Konzentration der Goldstammlösung einen wesentlichen Einfluss auf die Nanopartikelgröße hat. Die generierten Nanopartikel werden mit einer zunehmenden Konzentration der Goldstammlösung größer. Folglich ist eine 0,1 M Goldstammlösung eher ungünstig für eine katalytische Anwendung, da große Nanopartikel eine relativ kleine Oberfläche besitzen. Für die Katalyse ist es wichtig kleine Nanopartikel mit einer großen Oberfläche zu generieren, um eine hohe katalytische Aktivität zu gewährleisten.

Außerdem wurde der Einfluss unterschiedlicher Volumina einer 0,05 M Goldstammlösungen auf die Beladung und die resultierende Nanopartikelgröße untersucht. Die erhaltenen UV/VIS-Spektren sind in Abbildung 53 (rechts) dargestellt. Dazu wurde eine 0,1 Gew.% Mikrogeldispersion mit 29  $\mu\text{l}$ , 58  $\mu\text{l}$ , 116  $\mu\text{l}$  und 232  $\mu\text{l}$  einer 0,05 M Goldstammlösung beladen und anschließend mit der entsprechenden Menge NaBH<sub>4</sub> Lösung reduziert. Anhand dieser UV/VIS-Messungen zeigt sich, dass zunehmende Volumina einer 0,05 M Goldstammlösung zu größeren Nanopartikeln im Mikrogelnetzwerk führen. Die Verwendung von 29  $\mu\text{l}$  einer 0,05 M Goldstammlösung führt zu kleinen Nanopartikeln mit einem Absorptionsmaximum bei  $\lambda = 519 \text{ nm}$ . Ein Absorptionsmaximum bei einer Wellenlänge von 524 nm, 526 nm und 560 nm wird für Beladungen mit 58  $\mu\text{l}$ , 116  $\mu\text{l}$  und 232  $\mu\text{l}$  einer 0,05 M Goldstammlösung erhalten.

Zudem wurden Versuchsreihen zu anionischen PNIPAM-Mikrogelpartikeln angefertigt. Diese

sind in Abbildung 54 dargestellt. Der Einfluss der Reduktionsmittelkonzentration wurde nicht weiter untersucht, da bereits bei den kationischen PNIPAM-Mikrogelen gezeigt werden konnte, dass sich eine zu hohe Reduktionsmittelkonzentration ungünstig auf die finale Nanopartikelgröße im Mikrogelnetzwerk auswirkt. In der ersten Versuchsreihe wurde der Einfluss der verwendeten Goldstammlösung auf die Nanopartikelgröße untersucht. Dazu wurde eine 0,001 M, 0,05 M und 0,1 M Goldstammlösung verwendet. Abbildung 54 (links) zeigt die erhaltenen UV/VIS-Spektren. Hierfür wurde eine 0,1 Gew.% Mikrogeldispersion jeweils mit 58  $\mu\text{l}$  einer 0,001 M, 0,05 M und 0,1 M Goldstammlösung versetzt und mit 50  $\mu\text{l}$  Reduktionsmittel reduziert. Auch hier bestätigt sich die Tendenz, die bereits bei den mit Gold-Nanopartikeln beladenen kationischen Mikrogelpartikeln erhalten wurde. Dabei verschiebt sich das Maximum der Plasmonenresonanzbande mit höheren Konzentrationen zu größeren Wellenlängen, was wiederum für größere Nanopartikel spricht. Zudem zeigt sich für die mit Gold-Nanopartikeln beladenen anionischen PNIPAM-Mikrogelpartikel eine nicht ganz so stark ausgeprägte Absorptionsbande wie für die goldbeladenen kationischen PNIPAM-Mikrogelpartikel. Möglicherweise kann dieses auf eine insgesamt schwächere Beladung zurückgeführt werden.

In einer zweiten Versuchsreihe wurde der Einfluss unterschiedlicher Volumina einer 0,05 M Goldstammlösung auf die Beladung und die resultierende Nanopartikelgröße untersucht. Die erhaltenen UV/VIS-Spektren sind in Abbildung 54 (rechts) dargestellt.

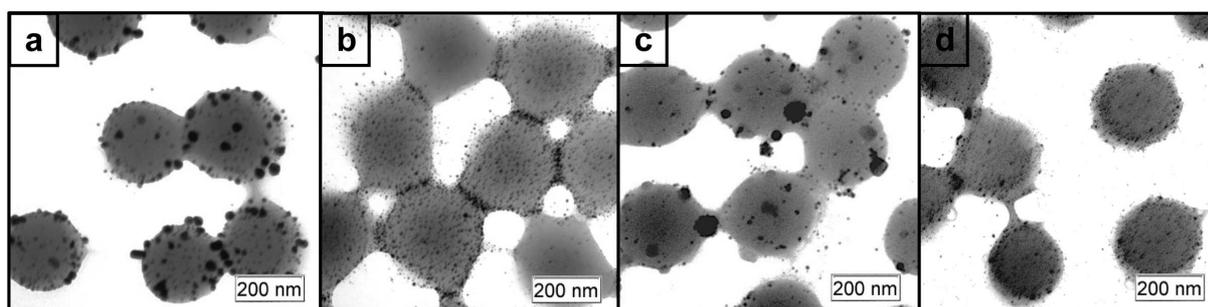


**Abb. 54:** UV/VIS-Spektren ausgewählter goldbeladener anionischer PNIPAM-Mikrogele. Untersuchungen des Einfluss der verwendeten Goldstammlösung (0,001 M, 0,05 M und 0,1 M) auf die Nanopartikelgröße (Abb. links) und Einfluss unterschiedlicher Volumina einer 0,05 M Goldstammlösungen auf die Beladung und die resultierende Nanopartikelgröße (Abb. rechts).

Dabei wurde eine 0,1 Gew.% Mikrogeldispersion mit 29  $\mu\text{l}$ , 58  $\mu\text{l}$  und 116  $\mu\text{l}$  einer 0,05 M Goldstammlösung beladen und anschließend mit der entsprechenden Menge  $\text{NaBH}_4$  Lösung

reduziert. Anhand dieser UV/VIS-Messungen zeigt sich, dass zunehmende Volumina einer 0,05 M Goldstammlösung zu einer Ausbildung von größeren Nanopartikeln im Mikrogelnetzwerk führen. Auch hier wird der Trend bestätigt, der sich bereits bei den mit Gold-Nanopartikeln beladenen kationischen Mikrogelen gezeigt hat. Die Verwendung von 29  $\mu\text{l}$  einer 0,05 M Goldstammlösung führt auch hier zu kleinen Nanopartikeln mit einem Maximum der Plasmonenbande bei  $\lambda = 514$  nm. Ein Absorptionsmaximum bei einer Wellenlänge von 517 nm und 520 nm wird für Beladungen mit 58  $\mu\text{l}$  und 116  $\mu\text{l}$  einer 0,05 M Goldstammlösung erhalten.

Zusätzlich wurden TEM-Aufnahmen für die Charakterisierung herangezogen, um die Verteilung und die Größe der Nanopartikel im Mikrogel beurteilen zu können. Abbildung 55 zeigt die TEM-Aufnahmen von ausgewählten goldbeladenen kationischen (a, b) und anionischen (c, d) PNIPAM-Mikrogelen. Anhand dieser Abbildung ist deutlich zu erkennen, dass die Verwendung einer 0,1 M Goldstammlösung (a) zu schwach beladenen Mikrogelsystemen mit relativ großen Nanopartikeln führt. Die Verwendung einer 0,05 M Goldstammlösung (b) führt zu einer stärkeren Beladung mit kleineren und feinverteilteren Nanopartikeln. Der gleiche Trend wird für die goldbeladenen anionischen PNIPAM-Mikrogelpartikel erhalten (Abbildung 55 (c) und (d)). Die Ergebnisse der TEM-Aufnahmen stimmen mit den Erkenntnissen aus den UV/VIS-Messungen überein.

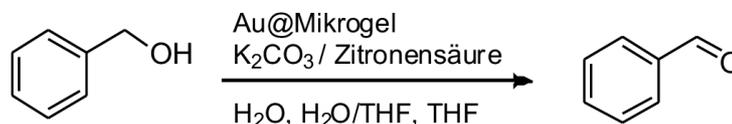


**Abb. 55:** TEM-Aufnahmen von goldbeladenen kationischen Mikrogelpartikeln mit einer 0,1 M (a) und 0,05 M (b) Goldstammlösung und von goldbeladenen anionischen Mikrogelpartikeln mit einer 0,1 M (c) und 0,05 M (d) Goldstammlösung.

### 5.3.2.4. Katalyse

In den ersten Vortests zur Katalyse wurde die katalytische Aktivität eines kationischen stark beladenen Au-PNIPAM-Mikrogels (PNIPAM@0,05M-2) mittels Oxidation von Alkoholen untersucht. Die Oxidation von Alkoholen zum entsprechenden Aldehyd oder Keton stellt eine wichtige Reaktion in der organischen Synthese dar. Diese Reaktion kann unter aeroben Bedingungen durchgeführt werden und der Umsatz der Reaktion kann mittels Gaschromatographie (GC) bestimmt werden. Abbildung 56 zeigt die Oxidationsreaktion von Benzylalkohol zu Benzaldehyd

unter Verwendung von Mikrogel-Metall-Nanokompositpartikeln als Katalysator. Alle Reaktionen wurden bei Raumtemperatur unter aeroben Bedingungen durchgeführt. Diese Reaktionsbedingungen sind sehr mild und es wird kein Phasentransferkatalysator benötigt.



**Abb. 56:** Oxidationskatalyse von Benzylalkohol zu Benzaldehyd.

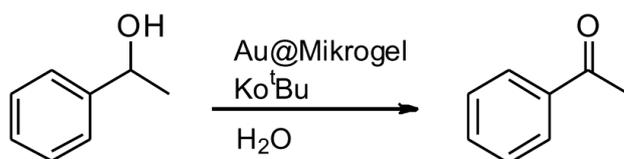
Bei den durchgeführten Katalysereaktionen wurden jeweils 103  $\mu\text{l}$  Alkohol (z.B. Benzylalkohol) mit 414 mg Base (Kaliumcarbonat) bzw. 574 mg Säure (Zitronensäure) in Anwesenheit von Luftsauerstoff mit einer bestimmten Menge an Katalysator (0,5 ml [Goldstammlösung 0,05 M - 116  $\mu\text{l}$   $\text{HAuCl}_4$ , 100  $\mu\text{l}$   $\text{NaBH}_4$ ] + 5 ml  $\text{H}_2\text{O}$ ) umgesetzt. Als Reaktionsmedium wurde Wasser, Wasser-THF und THF (4 ml) verwendet. Nach 24 h Rühren bei Raumtemperatur wurde der Umsatz des Eduktes mittels GC analysiert, wobei das entstehende Produkt (Aldehyd/Keton) mit Diethylether extrahiert wurde. In Tabelle 16 sind die erhaltenen Ergebnisse der Oxidationskatalyse von Benzylalkohol zu Benzaldehyd bei unterschiedlichen pH-Werten und in unterschiedlichen Reaktionsmedien dargestellt.

**Tab. 16:** Ergebnisse der Oxidationskatalyse von Benzylalkohol zu Benzaldehyd bei unterschiedlichen pH-Werten. Als Reaktionsmedium wurde Wasser, Wasser-THF und THF verwendet.

Probenbezeichnung	pH	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}/\text{THF}$	THF
PNIPAM@0,05M-2	basisch	33 %	16 %	kein Produkt
PNIPAM@0,05M-2	neutral	2 %	2 %	< 1 %
PNIPAM@0,05M-2	sauer	kein Produkt	kein Produkt	kein Produkt

Aus Tabelle 16 wird ersichtlich, dass alle säurekatalysierten Reaktionen zu keinem Produkt führten. Auch die Ansätze, bei denen weder eine Base noch eine Säure verwendet wurde, lieferten keine nennenswerten Umsätze. Lediglich die basenkatalysierten Reaktionen führten zum gewünschten Produkt. Allerdings zeigten diese Reaktionen einen mäßigen Umsatz, daher mussten die Reaktionsbedingungen optimiert werden. Eine Umsatzsteigerung könnte möglicherweise durch die Verwendung von Hochdruckautoklaven und das Aufpressen von 10-60 bar medizinischer Luft erzielt werden. Des Weiteren müsste die Menge an eingesetzten Katalysator erhöht werden.

In einer zweiten Testreihe wurde daher die Menge an Katalysator erhöht, indem eine 1 Gew.% Mikrogeldispersion zum Einsatz kam (Goldstammllösung 0,05 M - 1160  $\mu\text{l}$   $\text{HAuCl}_4$ , 1000  $\mu\text{l}$   $\text{NaBH}_4$ ). Zudem wurde als Edukt für die Katalyse 1-Phenylethanol verwendet, da dieses in der Handhabung leichter ist als Benzylalkohol und weniger Nebenprodukte bei der Katalyse liefert. Anstelle von Kaliumcarbonat wurde Kalium-tert-butanolat als Base verwendet. Zusätzlich wurden die Katalysen in Hochdruckautoklaven durchgeführt, bei dem ein Sauerstoffdruck von 20 bar angelegt wurde. Die Oxidation von 1-Phenylethanol zu Acetophenon ist in Abbildung 57 dargestellt.



**Abb. 57:** Oxidationskatalyse von 1-Phenylethanol zu Acetophenon.

Die Ergebnisse der Oxidationskatalyse von 1-Phenylethanol zu Acetophenon sind in nachfolgender Tabelle 17 zusammengefasst.

**Tab. 17:** Ergebnisse der Oxidationskatalyse von 1-Phenylethanol zu Acetophenon.

Probenbezeichnung				
1-Phenylethanol	1 mmol	1 mmol	1 mmol	1 mmol
Dodecan	1 mmol	1 mmol	1 mmol	1 mmol
Diethylether	3000 $\mu\text{l}$	3000 $\mu\text{l}$	3000 $\mu\text{l}$	3000 $\mu\text{l}$
Katalysator	1000 $\mu\text{l}$	2000 $\mu\text{l}$	3000 $\mu\text{l}$	4000 $\mu\text{l}$
Kalium-tert-butanolat	1 mmol	1 mmol	1 mmol	1 mmol
24 h, RT, Luftsauerstoff	U: 43 %	-	-	-
24 h, RT, 20 bar	U: > 99 %			
Katalysator (1st reuse)	1000 $\mu\text{l}$	2000 $\mu\text{l}$	3000 $\mu\text{l}$	-
Kalium-tert-butanolat	1 mmol	1 mmol	1 mmol	-
24 h, RT, 20 bar	U: 74 %	U: 96 %	U: > 99 %	-

Die durchgeführten katalytischen Reaktionen zeigten hohe Umsätze wie sich aus Tabelle 17 entnehmen lässt. Es wurden verschiedene Mengen an Katalysator eingesetzt (1 ml, 2 ml, 3 ml, 4 ml). Dabei stellte sich heraus, dass 1 ml Katalysatormaterial für einen vollständigen Umsatz ausreichend ist. Zudem wurde die Wiederverwendbarkeit des Katalysators überprüft. Dazu wurde der

Katalysator vom Produkt durch Zentrifugation abgetrennt und durch mehrmaliges Waschen mit MilliQ-Wasser redispergiert. Die Ausbeuten bei der Wiederverwendbarkeitsprüfung waren ähnlich dem ersten Durchlauf. Die Katalyse wurde mit 1 ml Katalysator, 1 mmol 1-Phenylethanol und 1 mmol Kalium-tert-butanolat bei RT und bei einem Druck von 20 bar Luftsauerstoff durchgeführt. Es ergab sich ein Umsatz von 74 % bis 99 %. Mit Hilfe der Oxidationskatalyse von 1-Phenylethanol zu Acetophenon konnte anhand von mit Gold-Nanopartikeln beladenen Mikrogelpartikeln deren katalytische Aktivität demonstriert werden, weshalb diese Nanoreaktoren vielversprechende Systeme für industrielle Anwendungen darstellen. Um deren Einsatzfähigkeit in einer industriellen Katalyse zu testen, müssten noch weitere Wiederverwendbarkeitsprüfungen durchgeführt werden. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass Mikrogele geeignete Trägersysteme für Nanopartikel in der Katalyse darstellen.



## 6. Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass Mikrogele beeindruckende und vielfältige Systeme darstellen, deren Eigenschaften individuell auf das jeweilige Anwendungsgebiet abgestimmt werden können. Diese individuellen Eigenschaften können gezielt durch die Syntheseparameter gesteuert werden, wodurch eine Variation der Partikelgröße und eine Einführung von zusätzlichen Funktionalitäten ermöglicht wird. Die Ergebnisse dieser Arbeit gliedern sich in drei wesentliche Blöcke.

### Maßgeschneiderte PNIPMAM-Mikrogele

Im ersten Teil der Arbeit wurden maßgeschneiderte PNIPMAM-Mikrogele mittels tensidgestützter Fällungspolymerisation hergestellt, wobei eine präzise Partikelgrößenkontrolle durch die verwendete Tensidkonzentration erreicht wurde. Dazu wurden drei verschiedene PNIPMAM-Mikrogel-Serien unter Verwendung des anionischen Tensids SDS, des kationischen Tensids CTAB und des nicht-ionischen Zuckertensids  $\beta$ -C<sub>8</sub>G<sub>1</sub> synthetisiert, wobei stets eine systematische Variation der Tensidkonzentration unterhalb der cmc erfolgte. Es wurden verschiedene Charakterisierungsmethoden angewandt, um die Größe, Form und Größenverteilung der synthetisierten Partikel zu ermitteln. Die abbildenden Methoden zeigten für alle Proben das Vorliegen sphärischer Polymerkolloide mit einer geringen Polydispersität. Die ermittelten Partikeldurchmesser aus den SEM-, AFM- und PCS-Messungen lieferten für die SDS und CTAB basierenden Mikrogelsynthesen in einer halb-logarithmischen Auftragung eine lineare Abnahme des Partikeldurchmessers mit einer zunehmenden Tensidkonzentration in einen SDS-Konzentrationsbereich von 0,18 bis 7,2 mM und in einem CTAB-Konzentrationsbereich von 0,15 mM bis 0,82 mM. Da CTAB einen sehr viel kleineren cmc-Wert als SDS besitzt, beeinflusst CTAB die Partikelgröße bereits bei viel kleineren Tensidkonzentrationen. Die Normierung der Tensidkonzentration auf den cmc-Wert bei Synthesebedingungen (70 °C) zeigt für beide Tensidarten (SDS, CTAB) ein ähnliches Verhalten. Es wird eine Masterkurve erhalten, mit deren Hilfe man vorhersagen kann welche benötigte Tensidkonzentration zu welcher finalen Partikelgröße führt. Für das nicht-ionische Zuckertensid  $\beta$ -C<sub>8</sub>G<sub>1</sub> wurde das entgegengesetzte Verhalten beobachtet, was sich in einer Zunahme des Partikeldurchmessers mit zunehmender Tensidkonzentration äußert. Dieses Verhalten lässt sich eventuell auf im Mikrogelnetzwerk verbliebene Zuckertensidmoleküle zurückführen, die aufgrund ihrer Affinität zum Mikrogelnetzwerk beim Aufreinigungsschritt nicht entfernt werden konnten. Zusätzlich wurden temperaturabhängige PCS-Messungen durchgeführt, um

das charakteristische Quellverhalten der Mikrogele zu untersuchen. Die temperaturabhängigen PCS-Messungen lieferten für die SDS- und CTAB basierenden Mikrogele eine charakteristische Volumenphasenübergangstemperatur (VPTT) zwischen 44 °C und 46 °C. Zudem zeigten die temperaturabhängigen PCS-Messungen eine leichte Zunahme der VPTT sowie eine Abnahme der Quellkapazität mit steigender Tensidmenge. Dies kann vermutlich darauf zurück geführt werden, dass die interne Mikrogelnetzwerkstruktur durch die Tensidmenge beeinflusst wird. Eine zunehmende Tensidmenge bewirkt wahrscheinlich eine homogenere Struktur und eine höhere Quervernetzereffizienz. Die Normierung der Tensidkonzentration auf den cmc-Wert bei Synthesebedingungen (70 °C) zeigt für beide Tensidarten (SDS, CTAB) ein ähnliches Verhalten. Es wird eine Masterkurve erhalten, mit deren Hilfe man vorhersagen kann welche benötigte Tensidkonzentration zu welcher finalen Partikelgröße führt.

Die interne Mikrogelnetzwerkstruktur müsste in Zukunft genauer untersucht werden, damit die These der homogenen Netzwerkstruktur und der höheren Quervernetzereffizienz belegt werden kann. Ein möglicher Ansatz wäre die Verwendung der Kontrastvariation bei der Neutronenkleinwinkelstreuung (SANS). Mit Hilfe eines Kontrastvariationsexperiments könnte untersucht werden, ob eine statistische Verteilung des Quervernetzers im Polymer vorliegt oder ob die Polymerisation einer Komponente begünstigt wird und sich folglich ein Gradient im Mikrogel ausbildet. Diese Methode basiert darauf, dass ein Monomer des Systems deuteriert vorliegt und mit einer bestimmten Lösungsmittelmischung bestehend aus H<sub>2</sub>O/D<sub>2</sub>O versetzt wird. Wenn das Lösungsmittelgemisch die gleiche Streulängendichte aufweist wie eine der beiden Komponenten in der Lösung, dann wird diese Komponente für den Neutronenstrahl unsichtbar und die Verteilung der zweiten Komponente kann bestimmt werden. Allerdings muss bei diesen SANS-Messungen vorher sichergestellt werden, dass das Streuprofil von Mikrogele in dieser Größenordnung nicht von dem Partikelformfaktor überlagert wird.

Des Weiteren müsste anhand weiterer Tenside überprüft werden, ob der gefundene Zusammenhang zwischen Tensidkonzentration und resultierender Partikelgröße Gültigkeit hat.

Bei den Mikrogele, die mit dem nicht-ionischen Zuckertensid  $\beta$ -C<sub>8</sub>G<sub>1</sub> synthetisiert wurden, müsste noch ein Nachweis der Zuckermoleküle erfolgen. Für den optischen Nachweis könnte die Fehlingsche Probe herangezogen werden. Zum quantitativen Nachweis würde sich möglicherweise die FT-IR-Spektroskopie eignen.

### **2D-Assemblierung von Mikrogele**

Im zweiten Teil der Arbeit wurden verschiedene Assemblierungs-Methoden wie Spin-Coating, Floating und Drop-Casting herangezogen, um dicht und nicht dicht gepackte Monolagen aus Mikrogelpartikeln herzustellen. In einer Studie wurden verschiedene Versuchsparameter systematisch variiert, um die Vor- und Nachteile dieser drei Methoden herauszuarbeiten. Es konnte gezeigt werden, dass die Floating-Methode die erfolgversprechendste Methode zur Herstellung

von großflächigen, dicht gepackten 2D-Monolagen ist. Monolagen mit einer Fläche von über 1472  $\mu\text{m}^2$  konnten hergestellt werden. Für die Herstellung von großflächigen, dicht gepackten Monolagen ist eine Tensidzugabe zur wässrigen kontinuierlichen Phase erforderlich. Die verwendete Tensidkonzentration beeinflusst somit also maßgeblich die Qualität der erzeugten Monolagen. Eine zu hohe Tensidkonzentration führt allerdings zur Ausbildung von Doppel- und Multilagen, während keine Tensidzugabe zu lose gepackten Partikeln führt.

Beim Drop-Casting wurden dicht gepackte und nicht dicht gepackte Bereiche von Mikrogelpartikeln in Abhängigkeit von der verwendeten Mikrogelpartikelkonzentration erhalten.

Spin-Coating erwies sich als schlechteste Methode zur kontrollierten Herstellung definierter Monolagen. Aufgrund der Rotationskräfte konnten keine großflächigen Monolagen erzeugt werden. Der Spin-Coating Prozess ist ein komplexer Prozess, der von sehr vielen Parametern wie der Partikelkonzentration, Rotationsgeschwindigkeit, Beschleunigung, Lösungsmittelverdunstung und Wechselwirkung zum Substrat beeinflusst wird.

Eine Verbesserung des Spin-Coating Prozesses könnte mit einer Oberflächenbehandlung des Substrats erzielt werden. Auch beim Floating und Drop-Casting könnte sich eine vorherige Oberflächenbehandlung des Substrats positiv auf die Größe der Monolagen auswirken.

### **Kompositpartikel aus anorganischen Nanopartikeln und kolloidalen Trägersystemen**

Im dritten Teil der Arbeit wurden die synthetisierten Mikrogelpartikel als Trägersysteme zur Immobilisation von Nanopartikeln verwendet, um deren Anwendung als Katalysator zu überprüfen. Dazu wurden positiv und negativ geladene Trägersysteme verwendet. Anhand von Oxidationskatalysen wurde die katalytische Aktivität bestimmt. Die Oxidationskatalyse von 1-Phenylethanol zu Acetophenon liefert im Vergleich zu Reduktionsreaktionen von 4-Nitrophenol zu Aminophenol reproduzierbarere Ergebnisse. Die Beladung der Mikrogele erfolgte mittels in-situ Nanopartikelsynthese. Es konnte gezeigt werden, dass die Größe, Verteilung und Anzahl der Nanopartikel im Mikrogele gezielt durch die verwendete Konzentration der Metallsalzlösung und der verwendeten Reduktionsmittelkonzentration gesteuert werden kann. Für die Verwendung als Katalysator ist eine homogene Verteilung kleiner Nanopartikel im Mikrogele essentiell. Die Oxidationskatalyse von 1-Phenylethanol zu Acetophenon lieferte für Katalysatormengen zwischen 1000 und 4000  $\mu\text{l}$  Umsätze  $> 99\%$ . Zudem konnte die Wiederverwendbarkeit des Katalysatormaterials bestätigt werden. Dazu musste der Katalysator vom Produkt mittels Zentrifugation abgetrennt werden.

Aufgrund des Materialverlustes beim Zentrifugieren sollten zukünftig magnetische Nanopartikel Einsatz finden, da sich diese mittels Magnetfeld vom Produkt separieren lassen und so zu deutlich weniger Materialverlust bei der Katalysatorrückgewinnung führen. Außerdem könnte eine Optimierung der verwendeten Katalysatormenge zielführend sein, um die Kosten für den Katalysator so niedrig wie möglich zu halten, was für einen industriellen Einsatz besonders wichtig ist. Weiter-

hin sollte noch die optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) Anwendung finden, um den genauen Metallgehalt der Proben zu quantifizieren.

## 7. Literaturverzeichnis

- [1] E. A. Appel, X. J. Loh, S. T. Jones, F. Biedermann, C. A. Dreiss und O. A. Scherman, Ultrahigh-Water-Content Supramolecular Hydrogels Exhibiting Multistimuli Responsiveness, *Journal of the American Chemical Society* **134**(28), 11767–11773, 2012.
- [2] H. Senff und W. Richtering, Influence of cross-link density on rheological properties of temperature-sensitive microgel suspensions, *Colloid and Polymer Science* **278**(9), 830–840, 2000.
- [3] H. Senff und W. Richtering, Temperature sensitive microgel suspensions: Colloidal phase behavior and rheology of soft spheres, *The Journal of Chemical Physics* **111**(4), 1705–1711, 1999.
- [4] M. Stieger, J. S. Pedersen, P. Lindner und W. Richtering, Are Thermoresponsive Microgels Model Systems for Concentrated Colloidal Suspensions? A Rheology and Small-Angle Neutron Scattering Study, *Langmuir* **20**(17), 7283–7292, 2004.
- [5] I. Berndt und W. Richtering, Doubly Temperature Sensitive Core-Shell Microgels, *Macromolecules* **36**(23), 8780–8785, 2003.
- [6] S. Nayak und L. A. Lyon, Soft Nanotechnology with Soft Nanoparticles, *Angewandte Chemie International Edition* **44**(47), 7686–7708, 2005.
- [7] T. Hellweg, C. D. Dewhurst, E. Brückner, K. Kratz und W. Eimer, Colloidal crystals made of poly(*N*-isopropylacrylamide) microgel particles, *Colloid and Polymer Science* **278**(10), 972–978, 2000.
- [8] Y. Han, N. Y. Ha, A. M. Alsayed und A. G. Yodh, Melting of two-dimensional tunable-diameter colloidal crystals, *Physical Review E* **77**, 041406, 2008.
- [9] S. Pankasem, J. K. Thomas, M. J. Snowden und B. Vincent, Photophysical Studies of Poly(*N*-isopropylacrylamide) Microgel Structures, *Langmuir* **10**(9), 3023–3026, 1994.
- [10] C. Wu und S. Zhou, Volume Phase Transition of Swollen Gels: Discontinuous or Continuous?, *Macromolecules* **30**(3), 574–576, 1997.
- [11] T. Hoare und R. Pelton, Titrametric Characterization of pH-Induced Phase Transitions in Functionalized Microgels, *Langmuir* **22**(17), 7342–7350, 2006.

- [12] T. Hoare und R. Pelton, Highly pH and Temperature Responsive Microgels Functionalized with Vinylacetic Acid, *Macromolecules* **37**(7), 2544–2550, 2004.
- [13] K. Kratz, T. Hellweg und W. Eimer, Influence of charge density on the swelling of colloidal poly(*N*-isopropylacrylamide-*co*-acrylic acid) microgels, *Colloids and Surfaces A: Physico-chemical and Engineering Aspects* **170**(2-3), 137–149, 2000.
- [14] K. Kratz, T. Hellweg und W. Eimer, Effect of connectivity and charge density on the swelling and local structural and dynamic properties of colloidal PNIPAM microgels, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **102**(11), 1603–1608, 1998.
- [15] M. Karg, I. Pastoriza-Santos, B. Rodriguez-González, R. von Klitzing, S. Wellert und T. Hellweg, Temperature, pH, and Ionic Strength Induced Changes of the Swelling Behavior of PNIPAM-Poly(allylactic acid) Copolymer Microgels, *Langmuir* **24**(12), 6300–6306, 2008.
- [16] M. Shibayama, F. Ikkai, S. Inamoto, S. Nomura und C. C. Han, pH and salt concentration dependence of the microstructure of poly(*N*-isopropylacrylamide-*co*-acrylic acid) gels, *The Journal of Chemical Physics* **105**(10), 4358–4366, 1996.
- [17] A. Fernández-Nieves und M. Márquez, Electrophoresis of ionic microgel particles: From charged hard spheres to polyelectrolyte-like behavior, *The Journal of Chemical Physics* **122**(8), 084702, 2005.
- [18] J. J. Liétor-Santos und A. Fernández-Nieves, Motion of microgels in electric fields, *Advances in Colloid and Interface Science* **147-148**, 178–185, 2009.
- [19] D. Duracher, A. Ellassari, F. Mallet und C. Pichot, Adsorption of Modified HIV-1 Capsid p24 Protein onto Thermosensitive and Cationic Core-Shell Poly(styrene)-Poly(*N*-isopropylacrylamide) Particles, *Langmuir* **16**(23), 9002–9008, 2000.
- [20] C. M. Nolan, M. J. Serpe und L. A. Lyon, Thermally Modulated Insulin Release from Microgel Thin Films, *Biomacromolecules* **5**(5), 1940–1946, 2004.
- [21] L. Bromberg, M. Temchenko und T. A. Hatton, Dually Responsive Microgels from Polyether-Modified Poly(acrylic acid): Swelling and Drug Loading, *Langmuir* **18**(12), 4944–4952, 2002.
- [22] T. R. Hoare und D. S. Kohane, Hydrogels in drug delivery: Progress and challenges, *Polymer* **49**(8), 1993–2007, 2008.
- [23] M. Karg, T. Hellweg und P. Mulvaney, Self-Assembly of Tunable Nanocrystal Superlattices Using Poly-(NIPAM) Spacers, *Advanced Functional Materials* **21**(24), 4668–4676, 2011.
- [24] U. C. Fischer und H. P. Zingsheim, Submicroscopic pattern replication with visible light, *Journal of Vacuum Science & Technology A* **19**, 881, 1981.

- [25] Y. Lu, Y. Mei, M. Drechsler und M. Ballauff, Thermosensitive Core-Shell Particles as Carriers for Ag Nanoparticles: Modulating the Catalytic Activity by a Phase Transition in Networks, *Angewandte Chemie International Edition* **45**(5), 813–816, 2006.
- [26] T. Hoare und R. Pelton, Engineering Glucose Swelling Responses in Poly(*N*-isopropylacrylamide)-Based Microgels, *Macromolecules* **40**(3), 670–678, 2007.
- [27] A. Richter, G. Paschew, S. Klatt, J. Lienig, K.-F. Arndt und H.-J. P. Adler, Review on Hydrogel-based pH Sensors and Microsensors, *Sensors* **8**(1), 561–581, 2008.
- [28] A. Khademhosseini und R. Langer, Microengineered hydrogels for tissue engineering, *Biomaterials* **28**(34), 5087–5092, 2007.
- [29] M. Heskins und J. E. Guillet, Solution Properties of Poly(*N*-isopropylacrylamide), *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry* **2**(8), 1441–1455, 1968.
- [30] R. H. Pelton und P. Chibante, Preparation of aqueous latices with *N*-isopropylacrylamide, *Colloids and Surfaces* **20**(3), 247–256, 1986.
- [31] A. Guillermo, J. P. Cohen Addad, J. P. Bazile, D. Duracher, A. Elaissari und C. Pichot, NMR investigations into heterogeneous structures of thermosensitive microgel particles, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **38**(6), 889–898, 2000.
- [32] X. Wu, R. H. Pelton, A. E. Hamielec, D. R. Woods und W. McPhee, The kinetics of poly(*N*-isopropylacrylamide) microgel latex formation, *Colloid and Polymer Science* **272**, 467–477, 1994.
- [33] M. Stieger, W. Richtering, J. S. Pedersen und P. Lindner, Small-angle neutron scattering study of structural changes in temperature sensitive microgel colloids, *The Journal of Chemical Physics* **120**(13), 6197–6206, 2004.
- [34] M. J. Snowden, B. Z. Chowdhry, B. Vincent und G. E. Morris, Colloidal copolymer microgels of *N*-isopropylacrylamide and acrylic acid: pH, ionic strength and temperature effects, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **92**, 5013–5016, 1996.
- [35] Y. Hertle, M. Zeiser, C. Hasenöhrl, P. Busch und T. Hellweg, Responsive P(NIPAM-*co*-NtBAM) microgels: Flory-Rehner description of the swelling behaviour, *Colloid and Polymer Science* **288**(10-11), 1047–1059, 2010.
- [36] I. Berndt und W. Richtering, Doubly Temperature Sensitive Core-Shell Microgels, *Macromolecules* **36**, 8780–8785, 2003.
- [37] L. Arleth, X. Xia, R. P. Hjelm, J. Wu und Z. Hu, Volume Transition and Internal Structures of Small Poly(*N*-isopropylacrylamide) Microgels, *Journal of Polymer Science* **43**, 849–860, 2005.

- [38] G. R. Deen, T. Alsted, W. Richtering und J. S. Pedersen, Synthesis and characterization of nanogels of poly(*N*-isopropylacrylamide) by a combination of light and small-angle X-ray scattering, *Physical Chemistry Chemical Physics* **13**, 3108–3114, 2001.
- [39] A. M. Schmidt, Thermoresponsive magnetic colloids, *Colloid and Polymer Science* **285**(9), 953–966, 2007.
- [40] J. Ge, T. Huynh, Y. Hu und Y. Yin, Hierarchical Magnetite/Silica Nanoassemblies as Magnetically Recoverable Catalyst-Supports, *Nano Letters* **8**(3), 931–934, 2008.
- [41] J. E. Wong, A. K. Gaharwar, D. Müller-Schulte, D. Bahadur und W. Richtering, Dual-stimuli responsive PNIPAM microgel achieved via layer-by-layer assembly: Magnetic and thermoresponsive, *Journal of Colloid and Interface Science* **324**(1-2), 47–54, 2008.
- [42] S. Bhattacharya, F. Eckert, V. Boyko und A. Pich, Temperature-, pH-, and Magnetic-Field-Sensitive Hybrid Microgels, *Small* **3**(4), 650–657, 2007.
- [43] R. Contreras-Cáceres, A. Sánchez-Iglesia, M. Karg, I. Pastoriza-Santos, J. Pérez-Juste, J. Pacifico, T. Hellweg, A. Fernández-Barbero und L. M. Liz-Marzán, Encapsulation and Growth of Gold Nanoparticles in Thermoresponsive Microgels, *Advanced Materials* **20**(9), 1666–1670, 2008.
- [44] I. Gorelikov, L. M. Field und E. Kumacheva, Hybrid Microgels Photoresponsive in the Near-Infrared Spectral Range, *Journal of the American Chemical Society* **126**(49), 15938–15939, 2004.
- [45] M. Das, N. Sanson, D. Fava und E. Kumacheva, Microgels Loaded with Gold Nanorods: Photothermally Triggered Volume Transitions under Physiological Conditions, *Langmuir* **23**(1), 196–201, 2007.
- [46] M. Karg, I. Pastoriza-Santos, J. Pérez-Juste, T. Hellweg und L. M. Liz-Marzán, Nanorod-Coated PNIPAM Microgels: Thermoresponsive Optical Properties, *Small* **3**(7), 1222–1229, 2007.
- [47] Y. Mei, Y. Lu, F. Polzer, M. Ballauff und M. Drechsler, Catalytic Activity of Palladium Nanoparticles Encapsulated in Spherical Polyelectrolyte Brushes and Core-Shell Microgels, *Chemistry of Materials* **19**(5), 1062–1069, 2007.
- [48] M. Karg, S. Wellert, I. Pastoriza-Santos, A. Lapp, L. M. Liz-Marzán und T. Hellweg, Thermoresponsive core-shell microgels with silica nanoparticle cores: size, structure, and volume phase transition of the polymer shell, *Physical Chemistry Chemical Physics* **10**, 6708–6716, 2008.

- [49] M. Karg, I. Pastoriza-Santos, L. M. Liz-Marzán und T. Hellweg, A Versatile Approach for the Preparation of Thermosensitive PNIPAM Core-Shell Microgels with Nanoparticle Cores, *A European Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry* **7**(11), 2298–2301, 2006.
- [50] Y. Lu, Y. Mei, M. Drechsler und M. Ballauff, Thermosensitive Core-Shell Particles as Carriers for Ag Nanoparticles: Modulating the Catalytic Activity by a Phase Transition in Networks, *Angewandte Chemie International Edition* **45**(5), 813–816, 2006.
- [51] D. J. Kim, S. M. Kang, B. Kong, W.-J. Kim, H.-J. Paik, H. Choi und I. S. Choi, Formation of Thermoresponsive Gold Nanoparticle/PNIPAAm Hybrids by Surface-Initiated, Atom Transfer Radical Polymerization in Aqueous Media, *Macromolecular Chemistry and Physics* **206**(19), 1941–1946, 2005.
- [52] D. Suzuki und H. Kawaguchi, Hybrid Microgels with Reversibly Changeable Multiple Brilliant Color, *Langmuir* **22**(8), 3818–3822, 2006.
- [53] M. Ballauff und Y. Lu, „Smart“ nanoparticles: Preparation, characterization and applications, *Polymer* **48**(7), 1815 – 1823, 2007.
- [54] D. Suzuki, J. G. McGrath, H. Kawaguchi und L. A. Lyon, Colloidal Crystals of Thermosensitive, Core/Shell Hybrid Microgels, *The Journal of Physical Chemistry C* **111**(15), 5667–5672, 2007.
- [55] E. D. Gaspera, M. Karg, J. Baldauf, J. Jasieniak, G. Maggioni und A. Martucci, Au Nanoparticle Monolayers Covered with Sol-Gel Oxide Thin Films: Optical and Morphological Study, *Langmuir* **27**(22), 13739–13747, 2011.
- [56] Y. Lu, S. Proch, M. Schrunner, M. Drechsler, R. Kempe und M. Ballauff, Thermosensitive core-shell microgel as a “ nanoreactor “ for catalytic active metal nanoparticles, *Journal of Materials Chemistry* **19**, 3955–3961, 2009.
- [57] A. Pich und W. Richtering, *Chemical Design of responsive microgels*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010.
- [58] L. A. Lyon und M. J. Serpe, *Hydrogel Micro and Nanoparticles*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012.
- [59] A. Fernandez-Nieves, H. Wyss, J. Mattsson und D. A. Weitz, *Microgel Suspensions: Fundamentals and Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 1. Auflage, 2011.
- [60] R. Arshady, Suspension, emulsion, and dispersion polymerization: A methodological survey, *Colloid and Polymer Science* **270**(8), 717–732, 1992.
- [61] J. K. Oh, R. Drumright, D. J. Siegwart und K. Matyjaszewski, The development of microgels/nanogels for drug delivery applications, *Progress in Polymer Science* **33**(4), 448–477, 2008.

- [62] J. P. Rao und K. E. Geckeler, Polymer nanoparticles: Preparation techniques and size-control parameters, *Progress in Polymer Science* **36**(7), 887–913, 2011.
- [63] D. Klinger und K. Landfester, Stimuli-responsive microgels for the loading and release of functional compounds: Fundamental concepts and applications, *Polymer* **53**(23), 5209–5231, 2012.
- [64] J.-W. Kim, Techniques for Synthesizing Polymer Particles, *Harvard School of Engineering and Applied Sciences*, 2007.
- [65] M. Panayiotou, C. Pöhner, C. Vandevyver, C. Wandrey, F. Hilbrig und R. Freitag, Synthesis and characterisation of thermo-responsive poly(N,N'-diethylacrylamide) microgels, *Reactive and Functional Polymers* **67**(9), 807 – 819, 2007.
- [66] K. Kratz, A. Lapp, W. Eimer und T. Hellweg, Volume phase transition and structure of TREGDMA, EGDMA and BIS cross-linked PNIPA microgels: A small angle neutron and dynamic light scattering study, *Colloids and Surfaces A* **197** (1-3), 55–67, 2002.
- [67] W. McPhee, R. Pelton und K. C. Tam, Poly(*N*-isopropylacrylamide) Latices Prepared with Sodium Dodecyl Sulfate, *Journal of Colloid and Interface Science* **156**(1), 24–30, 1993.
- [68] M. Andersson und S. L. Maunu, Structural studies of poly(*N*-isopropylacrylamide) microgels: Effect of SDS surfactant concentration in the microgel synthesis, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **44**(23), 3305–3314, 2006.
- [69] B. J. Berne und R. Pecora, *Dynamic Light Scattering*, John Wiley & Sons, Inc., 1976.
- [70] C. S. Johnson und D. A. Gabriel, *Laser Light Scattering*, CRC Press, Inc., 1982.
- [71] W. Brown, *Dynamic Light Scattering*, Clarendon Press, Oxford, 1993.
- [72] E. R. Pike und J. B. Abbiss, *Light scattering and photon correlation spectroscopy*, Springer, 1997.
- [73] S. L. Flegler, J. W. Heckmann und K. L. Klomparens, *Elektronenmikroskopie: Grundlagen, Methoden, Anwendungen*, Spektrum Akademischer Verlag, 1995.
- [74] P. F. Schmidt, *Praxis der Rasterelektronenmikroskopie und Mikrobereichsanalyse*, expert-Verlag GmbH, 2004.
- [75] J. Goldstein, D. E. Newbury, D. C. Joy, C. E. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer und J. R. Michael, *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*, Springer, Auflage: 3rd Corrected ed. 2003. Corr. 2nd printing 2007 (1. Juni 2007).
- [76] G. Zhang und D. Wang, Colloidal Lithography - The Art of Nanochemical Patterning, *Chemistry - An Asian Journal* **4**(2), 236–245, 2009.

- [77] J. Zhang, Y. Li, X. Zhang und B. Yang, Colloidal Self-Assembly Meets Nanofabrication: From Two-Dimensional Colloidal Crystals to Nanostructure Arrays, *Advanced Materials* **22**(38), 4249–4269, 2010.
- [78] J. C. Hulteen und R. P. Van Duyne, Nanosphere lithography: A materials general fabrication process for periodic particle array surfaces, *Journal of Vacuum Science & Technology A* **13**, 1553, 1995.
- [79] L. V. Woodcock, Entropy difference between the face-centred cubic and hexagonal close-packed crystal structures, *Nature* **385**, 141, 1997.
- [80] P. N. Pusey und W. van Megen, Observation of a glass transition in suspensions of spherical colloidal particles, *Physical Review Letters* **59**, 2083–2086, 1987.
- [81] J. Zhu, M. Li, R. Rogers, W. Meyer, R.H. Ottewillsts und W.B. Russel, Crystallization of hard-sphere colloids in microgravity, *Nature* **387**, 883–885, 1997.
- [82] A. van Blaaderen, R. Ruel und P. Wiltzius, Template-directed colloidal crystallization, *Nature* **385**, 321, 1997.
- [83] C. Zhou, J. Han und R. Guo, A facile strategy to colloidal crystals by drying condensed suspension droplets, *Journal of Colloid and Interface Science* **397**(0), 80–87, 2013.
- [84] S. Tsuji und H. Kawaguchi, Self-Assembly of Poly-(*N*-isopropylacrylamide)-Carrying Microspheres into Two-Dimensional Colloidal Arrays, *Langmuir* **21**, 2434–2437, 2005.
- [85] K. Horigome und D. Suzuki, Drying Mechanism of Poly(*N*-isopropylacrylamide) Microgel Dispersions, *Langmuir* **28**(36), 12962–12970, 2012.
- [86] S. Schmidt, H. Motschmann, T. Hellweg und R. von Klitzing, Thermoresponsive surfaces by spin-coating of PNIPAM-*co*-PAA microgels: A combined AFM and ellipsometry study, *Polymer* **49**(3), 749–756, 2008.
- [87] J. Chen, P. Dong, D. Di, C. Wang, H. Wang, J. Wang und X. Wu, Controllable fabrication of 2D colloidal-crystal films with polystyrene nanospheres of various diameters by spin-coating, *Applied Surface Science* **270**(0), 6–15, 2013.
- [88] T. Ogi, L. B. Modesto-Lopez, F. Iskandar und K. Okuyama, Fabrication of a large area monolayer of silica particles on a sapphire substrate by a spin coating method, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **297**(1-3), 71–78, 2007.
- [89] Q.-B. Meng, C.-H. Fu, Y. Einaga, Z.-Z. Gu, A. Fujishima und O. Sato, Assembly of Highly Ordered Three-Dimensional Porous Structure with Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Semiconductors, *Chemistry of Materials* **14**(1), 83–88, 2002.

- [90] R. Rengarajan, D. Mittleman, Ch. Rich und V. Colvin, Effect of disorder on the optical properties of colloidal crystals, *Physical Review E* **71** (1), 016615, 2005.
- [91] N. Vogel, S. Goerres, K. Landfester und C. K. Weiss, A Convenient Method to Produce Close- and Non-close-Packed Monolayers using Direct Assembly at the Air-Water Interface and Subsequent Plasma-Induced Size Reduction, *Macromolecular Chemistry and Physics* **212** (16), 1719–1734, 2011.
- [92] M. Retsch, Z. Zhou, S. Rivera, M. Kappl, X. S. Zhao, U. Jonas und Q. Li, Fabrication of Large-Area, Transferable Colloidal Monolayers Utilizing Self-Assembly at the Air-Water Interface, *Macromolecular Chemistry and Physics* **210** (3-4), 230–241, 2009.
- [93] J. Rybczynski, U. Ebels und M. Giersig, Large-scale, 2D arrays of magnetic nanoparticles, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **219**(1-3), 1–6, 2003.
- [94] S. M. Weekes, F. Y. Ogrin, W. A. Murray und P. S. Keatley, Macroscopic Arrays of Magnetic Nanostructures from Self-Assembled Nanosphere Templates, *Langmuir* **23**(3), 1057–1060, 2007.
- [95] R. D. Deegan, O. Bakajin, T. F. Dupont, G. Huber, S. R. Nagel und Th. A. Witten, Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops, *Nature* **389**, 827–829, 1997.
- [96] L. Shmuylovich, A. Q. Shen und H. A. Stone, Surface Morphology of Drying Latex Films: Multiple Ring Formation, *Langmuir* **18**(9), 3441–3445, 2002.
- [97] T. Still, P. J. Yunker und A. G. Yodh, Surfactant-Induced Marangoni Eddies Alter the Coffee-Rings of Evaporating Colloidal Drops, *Langmuir* **28**(11), 4984–4988, 2012.
- [98] W. Han und Z. Lin, Learning from "Coffee Rings": Ordered Structures Enabled by Controlled Evaporative Self-Assembly, *Angewandte Chemie International Edition* **51**(7), 1534–1546, 2012.
- [99] D. E. Koppel, Analysis of Macromolecular Polydispersity in Intensity Correlation Spectroscopy: The Method of Cumulants, *The Journal of Chemical Physics* **57**(11), 4814–4820, 1972.
- [100] C. B. Barger, Measurement of a continuous distribution of spherical particles by intensity correlation spectroscopy: Analysis by cumulants, *The Journal of Chemical Physics* **61**(5), 2134–2138, 1974.
- [101] S. W. Provencher, CONTIN: A general purpose constrained regularization program for inverting noisy linear algebraic and integral equations, *Computer Physics Communications* **27**(3), 229–242, 1982.

- [102] S. W. Provencher, A constrained regularization method for inverting data represented by linear algebraic or integral equations, *Computer Physics Communications* **27**(3), 213–227, 1982.
- [103] S. W. Provencher, A Fourier method for the analysis of exponential decay curves, *Biophysical Journal* **16**(1), 27–41, 1976.
- [104] K. Kubota, K. Hamano, N. Kuwahara, S. Fujishige und I. Ando, Characterization of poly(*N*-isopropylmethacrylamide) in water, *Polymer Journal* **22**, 1051–1057, 1990.
- [105] E. Tiktopulo, V. N. Uversky, V. B. Lushchik, S. I. Klenin und V. E. Bychkova, “Domain coil “ globule transition in homopolymers, *Macromolecules* **28**, 7519–7524, 1995.
- [106] M. Netopilik, M. Bohdanecky, V. Chytrý und K. Ulbrich, Cloud point of poly(*N*-isopropylmethacrylamide) solutions in water: is it really a point?, *Macromolecular Rapid Communications* **18**, 107–111, 1997.
- [107] S. Paula, W. Süss, J. Tuchtenhagen und A. Blume, Thermodynamics of Micelle Formation as a Function of Temperature: A High Sensitivity Titration Calorimetry Study, *Journal of Physical Chemistry* **99**, 11742–11751, 1995.
- [108] H. M. Crowther, B. R. Saunders, S. J. Mears, T. Cosgrove, B. Vincent, S. M. King und G.-E. Yu, Poly(NIPAM) microgel particle de-swelling: a light scattering and small-angle neutron scattering study, *Colloids and Surfaces* **152**, 327–333, 1999.
- [109] A. Fernández-Barbero, A. Fernández-Nieves, I. Grillo und E. López-Cabarcos, Structural modifications in the swelling of inhomogeneous microgels by light and neutron scattering, *Physical Review E* **66**, 051803, 2002.
- [110] D. F. Evans, M. Allen, B. W. Ninham und A. Fouda, Critical Micelle Concentrations for Alkyltrimethylammonium Bromides in Water from to 160°C, *Journal of Solution Chemistry* **13**(2), 87–101, 1984.
- [111] AppliChem GmbH, Internetseite:, <https://www.applichem.com/en/shop/product-detail/as/ini-octyl-beta-d-glucopyranosid-ibiochemica-i/> , 25.4.2014.
- [112] M. Aoudia und R. Zana, Aggregation Behavior of Sugar Surfactants in Aqueous Solutions: Effects of Temperature and the Addition of Nonionic Polymers, *Journal of Colloid and Interface Science* **206**(1), 158 – 167, 1998.
- [113] J. H. Dunsmuir, H. W. Deckman und J. A. McHenry, Production of close packed colloidal particle coatings (EP 0270212 A1) , 1988.
- [114] R. D. Deegan, O. Bakajin, T. F. Dupont, G. Huber, S. R. Nagel und T. A. Witten, Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops, *Nature* **389**, 827–829, 1997.

- [115] R. D. Deegan, Pattern formation in drying drops, *Physical Review E* **61**, 475–485, 2000.
- [116] R. D. Deegan, O. Bakajin, T. F. Dupont, G. Huber, S. R. Nagel und T. A. Witten, Contact line deposits in an evaporating drop, *Physical Review E* **62**, 756–765, 2000.
- [117] B. J. Fischer, Particle Convection in an Evaporating Colloidal Droplet, *Langmuir* **18**(1), 60–67, 2002.
- [118] H. Hu und R. G. Larson, Evaporation of a Sessile Droplet on a Substrate, *The Journal of Physical Chemistry B* **106**(6), 1334–1344, 2002.
- [119] H. Hu und R. G. Larson, Analysis of the Microfluid Flow in an Evaporating Sessile Droplet, *Langmuir* **21**(9), 3963–3971, 2005.
- [120] A. S. Sangani, C. Lu, K. Su und J. A. Schwarz, Capillary force on particles near a drop edge resting on a substrate and a criterion for contact line pinning, *Physical Review E* **80**, 011603, 2009.
- [121] H. Hu und R. G. Larson, Analysis of the Effects of Marangoni Stresses on the Microflow in an Evaporating Sessile Droplet, *Langmuir* **21**(9), 3972–3980, 2005.
- [122] X. Shen, C.-M. Ho und T.-S. Wong, Minimal Size of Coffee Ring Structure, *The Journal of Physical Chemistry B* **114**(16), 5269–5274, 2010, PMID: 20353247.
- [123] P. Jiang, T. Prasad, M. J. McFarland und V. L. Colvin, Two-dimensional nonclose-packed colloidal crystals formed by spincoating, *Applied Physics Letters* **89**(1), –, 2006.
- [124] P. Colson, R. Cloots und C. Henrist, Experimental design applied to spin-coating of 2D colloidal crystal masks: a relevant method ?, *Langmuir* **27**, 12800–12806, 2011.
- [125] J. R. Anderson und M. Boudart, *Catalysis - Science and Technology*, Bd. 1 bis 11, Springer-Verlag, 1981 bis 1996.
- [126] H. Knözinger G. Ertl und J. Weitkamp, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Bd. 1 bis 5, Wiley-VCH, Weinheim, 1997.
- [127] B. Cornils und W. A. Herrmann, *Applied Catalysis with Organometallic Compounds*, 2. Aufl., Bd. 1 bis 3, Wiley-VCH, Weinheim, 2002.
- [128] M. Sinnott, *Comprehensive Biological Catalysis*, Bd. 1 bis 4, Academic Press, San Diego, 1998.
- [129] R. Dittmeyer, W. Keim, G. Kreysa und A. Oberholz, *Winnacker-Küchler: Chemische Technik: Prozesse und Produkte*, Band 1: Methodische Grundlagen, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 5.Auflage, 2005.

- [130] A. Pich, A. Karak, Y. Lu, A. K. Ghosh und H.-J. P. Adler, Tuneable Catalytic Properties of Hybrid Microgels Containing Gold Nanoparticles, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **6**(12), 3763–3769, 2006.
- [131] Y.-Y. Liu, X.-Y. Liu, J.-M. Yang, D.-L. Lin, X. Chen und L.-S. Zha, Investigation of Ag nanoparticles loading temperature responsive hybrid microgels and their temperature controlled catalytic activity, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **393**(0), 105 – 110, 2012.
- [132] J. Zhang, S. Xu und E. Kumacheva, Polymer Microgels: Reactors for Semiconductor, Metal, and Magnetic Nanoparticles, *Journal of the American Chemical Society* **126**(25), 7908–7914, 2004.
- [133] M. Agrawal, A. Pich, S. Gupta, N. E. Zafeiropoulos, J. Rubio-Retama, F. Simon und M. Stamm, Temperature sensitive hybrid microgels loaded with ZnO nanoparticles, *Journal of Materials Chemistry* **18**, 2581–2586, 2008.
- [134] A. Biffis, S. Cunial, P. Spontoni und L. Prati, Microgel-stabilized gold nanoclusters: Powerful quasi-homogeneous catalysts for the aerobic oxidation of alcohols in water, *Journal of Catalysis* **251**(1), 1 – 6, 2007.
- [135] A. Biffis und L. Minati, Efficient aerobic oxidation of alcohols in water catalysed by microgel-stabilised metal nanoclusters, *Journal of Catalysis* **236**(2), 405 – 409, 2005.
- [136] Y. Wang, R. Yan, J. Zhang und W. Zhang, Synthesis of efficient and reusable catalyst of size-controlled Au nanoparticles within a porous, chelating and intelligent hydrogel for aerobic alcohol oxidation, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **317**(1-2), 81 – 88, 2010.
- [137] J.-T. Zhang, G. Wei, T. F. Keller, H. Gallagher, C. Stötzel, F. A. Müller, M. Gottschaldt, U. S. Schubert und K. D. Jandt, Responsive Hybrid Polymeric/Metallic Nanoparticles for Catalytic Applications, *Macromolecular Materials and Engineering* **295**(11), 1049–1057, 2010.
- [138] M. M Alvarez, J. T. Khoury, T. G. Schaaff, Shafiqullin; M. N., I. Vezmar und R. L. Whetten, Optical Absorption Spectra of Nanocrystal Gold Molecules, *Journal of Physical Chemistry B* **101**, 3706–3712, 1997.



# A. Anhang

## A.1. Abkürzungsverzeichnis

AAc	Acrylsäure
AFM	Rasterkraftmikroskopie (engl.: atomic force microscopy)
Ag	Silber
APS	Ammoniumperoxodisulfat
Au	Gold
bcc	kubisch-innenzentrierte Kugelpackung (engl.: body centered cubic)
BIS	<i>N,N'</i> -Methylenbisacrylamid
C <sub>8</sub> G <sub>1</sub>	n-Octyl- $\beta$ -D-Glucopyranosid
cmc	kritische Mizellkonzentration (engl.: critical micelle concentration)
CTAB	Hexadecyltrimethylammoniumbromid
EGMA	Ethylenglycoldimethacrylat
et al.	und andere (lat.: et alia)
fcc	kubisch-flächenzentrierte Kugelpackung (engl.: face centered cubic)
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Eisen(II,III)-oxid
$g^1(\tau)$	Feld-Zeit-Autokorrelationsfunktion
$g^2(\tau)$	Intensitäts-Zeit-Autokorrelationsfunktion
hcp	hexagonal-dichteste Kugelpackung (engl.: hexagonal close packed)
ILT	inverse Laplace-Transformation
IR	Infrarot
KPG	kerngezogenes Präzisionsglasgerät
KPS	Kaliumperoxodisulfat
LCST	untere kritische Mischungstemperatur (engl.: lower critical solution temperature)
mM	Millimolar = mmol
NIPAM	<i>N</i> -Isopropylacrylamid

NIPMAM	<i>N</i> -Isopropylmethacrylamid
nm	Nanometer
NMR	Kernspinresonanz (engl.: Nuclear Magnetic Resonance)
NtBAM	<i>N</i> -tert-Butylacrylamid
PCS	Photonenkorrelationsspektroskopie
PDI	Polydispersitätsindex
PNIPAM	Poly- <i>N</i> -Isopropylacrylamid
PNIPMAM	Poly- <i>N</i> -Isopropylmethacrylamid
rpm	Umdrehungen pro Minute (engl.: revolutions per minute)
PAA	Polyacrylsäure
PMMA	Polymethylmethacrylat
PNDEAm	Poly-( <i>N,N</i> '-Diethylacrylamid)
PS	Polystyrol
Pt	Platin
Rh	Rhodium
RT	Raumtemperatur
rhcp	zufällig hexagonal-dichteste Kugelpackung (engl.: random hexagonal close packed)
SANS	Neutronenkleinwinkelstreuung
SAXS	Röntgenkleinwinkelstreuung
SEM	Rasterelektronenmikroskopie
SDS	Natriumdodecylsulfat (engl.: sodium dodecyl sulfate)
SiO <sub>2</sub>	Siliziumdioxid
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TREGMA	Triethylenglycoldimethacrylat
μm	Mikrometer
UV	Ultraviolett
VPT	Volumenphasenübergang (engl.: volume phase transition)
VPTT	Volumenphasenübergangstemperatur (engl.: volume phase transition temperature)
V-50	2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid
z.B.	zum Beispiel

## A.2. Index der Variablen

$\alpha$	Quellverhältnis
$\alpha^{-1}$	inverses Quellverhältnis
$c$	Konzentration [ $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ]
$\Gamma$	Relaxationsrate [ $\text{s}^{-1}$ ]
$D_h$	hydrodynamische Durchmesser
$D^T$	Translationsdiffusionskoeffizient [ $\text{nm}^2/\text{s}$ ]
$\eta$	Viskosität
$k_B$	Boltzmann-Konstante = $1,3806504\cdot 10^{-23}\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$
$\lambda$	Wellenlänge [nm]
$n$	Brechungsindex
$N_A$	Avogadro-Konstante = $6,022\cdot 10^{23}\text{ mol}^{-1}$
$R_h$	hydrodynamischer Radius [nm]
$T$	Temperatur [ $^{\circ}\text{C}$ ] oder [K]
$\tau$	Zeitintervall [s]
$\theta$	Streuwinkel
$ q $	Betrag des Streuvektors [ $\text{nm}^{-1}$ ]
$V_{\text{kollabiert}}$	Volumen im kollabierten Zustand
$V_{\text{gequollen}}$	Volumen im gequollenen Zustand



### A.3. Abbildungsverzeichnis

Abb. 1:	Darstellung des Volumenphasenübergangs eines PNIPAM-Mikrogels mit 5 mol% <i>N,N'</i> -Methylenbisacrylamid (BIS)-Quervernetzergehalt in Wasser anhand einer typisch erhaltenen Quellkurve. . . . .	2
Abb. 2:	Schematische Darstellung der verschiedenen thermosensitiven Hybrid-Mikrogelsysteme, a) Kern-Schale Partikel, b) Mikrogele, die Nanopartikel innerhalb des Netzwerkes enthalten, c) Mikrogele, die bedeckt von Nanopartikeln sind. . . . .	5
Abb. 3:	Darstellung der Plasmonenanregung auf Nanopartikel durch ein externes E-Feld. . . . .	6
Abb. 4:	Übersicht über die vielfältigen Synthesestrategien responsiver Mikrogele. Graphik basierend auf J.-W. Kim [64]. . . . .	9
Abb. 5:	Schematischer Molekülaufbau des anionischen Tensids SDS. . . . .	10
Abb. 6:	Mechanismus der tensidfreien Fällungspolymerisation: [a] Ausgangspunkt mit homogener Lösung von Monomer, gegebenenfalls Comonomer und Initiator-molekülen bei RT, [b] Generierung von Initiatorradikalen durch thermischen Zerfall der Initiator-moleküle bei T=80 °C, [c] Generierung von Oligomerradikalen, [d] Precursor-Partikel, [e] Partikelwachstum, [f] gequollene Mikrogelepartikel bei RT. . . . .	12
Abb. 7:	Fällungspolymerisationsmechanismus in Anwesenheit von Tensidmolekülen: [a] Ausgangspunkt mit homogener Lösung von Monomer, gegebenenfalls Comonomer, Tensid und Initiator-molekülen bei RT, [b] Erzeugung von Initiatorradikalen durch den thermischen Zerfall von Initiator-molekülen bei T=80 °C, [c] Wachstum und Generierung von Oligoradikalen, [d] Precursor-Partikel, [e] wachsende Partikel, [f] gequollene Mikrogele bei RT. . . . .	13
Abb. 8:	Schematische Darstellung des Spin-Coating Prozesses. . . . .	16
Abb. 9:	Schematische Darstellung der Tropfenmethode anhand drei verschiedener Konzentrationen. A: >> 0,001 wt%, B: 0,0006 - 0,001 wt%, C: < 0,0006 wt%. . . . .	17
Abb. 10:	Schematische Darstellung des Floating-Prozesses zur Herstellung großflächiger, defektfreier Monolagen. . . . .	18
Abb. 11:	Schematischer Aufbau der verwendeten PCS. M1, M2 = Spiegel, F = Abschwächer, L = Linse, GP = Glan-Thompson-Prisma, $\theta$ = Streuwinkel. . . . .	20
Abb. 12:	Darstellung des Streuvektors, wobei $k_i$ dem einfallenden Wellenvektor und $k_s$ dem gestreuten Wellenvektor entspricht. . . . .	21
Abb. 13:	Wechselwirkungsprozesse zwischen Probe und Elektronenstrahl. . . . .	25
Abb. 14:	Eindringtiefe (Abb. links) sowie Darstellung des Wechselwirkungsvolumens (Abb. rechts). . . . .	26
Abb. 15:	Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops bestehend aus Strahlerzeugungssystem, magnetischen Linsen, Spulen und Detektoren. . . . .	27

---

Abb. 16:	Wolfram-Haarnadel-Kathode. . . . .	28
Abb. 17:	Schematische Darstellung des prinzipiellen Aufbaus und des Messprinzips eines Rasterkraftmikroskops. . . . .	29
Abb. 18:	Darstellung des Lennard-Jones-Potentials. . . . .	30
Abb. 19:	Strukturformeln der verwendeten Monomere: a) <i>N</i> -Isopropylacrylamid (NIPAM), b) <i>N</i> -Isopropylmethacrylamid (NIPMAM), des Quervernetzers: c) <i>N,N'</i> -Methylenbisacrylamid (BIS) und der Tenside: d) <i>n</i> -Octyl- $\beta$ -D-Glucopyranosid ( $\beta$ -C <sub>8</sub> G <sub>1</sub> ), e) Natriumdodecylsulfat (SDS) und f) Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB). . . . .	34
Abb. 20:	Aufbau der verwendeten Ultrafiltrationsanlage mit Vorratsbehälter, Filtrationszelle, Zellulosenitrat-Filtermembran und Auffanggefäß für Eluat. . . . .	38
Abb. 21:	SEM-Aufnahmen von PNIPMAM-Mikrogelen synthetisiert mit SDS (oben) und die dazugehörigen Histogramme (unten) der Partikeldurchmesser. Für die Histogramme wurden für jede Probe die Durchmesser von 300 Partikeln unter Verwendung des Programms ImageJ bestimmt. Synthese mit [a] 0,00 mM SDS: $667 \pm 23$ nm, [b] 0,18 mM SDS: $451 \pm 14$ nm, [c] 1,04 mM SDS: $315 \pm 16$ nm, [d] 1,39 mM SDS: $261 \pm 13$ nm, [e] 2,08 mM SDS: $213 \pm 27$ nm. Die durchgezogene rote Linie in den Histogrammen repräsentiert einen Fit mit einer Gaussverteilung. . . . .	46
Abb. 22:	AFM-Höhenprofile (oben) und die dazugehörigen Histogramme der Partikelgrößenverteilung (unten) von Mikrogelen synthetisiert mit verschiedenen SDS-Konzentrationen. Synthese mit [a] 0,00 mM SDS: $719 \pm 23$ nm, [b] 0,18 mM SDS: $503 \pm 22$ nm, [c] 1,04 mM SDS: $410 \pm 21$ nm, [d] 1,39 mM SDS: $361 \pm 17$ nm, [e] 2,08 mM SDS: $269 \pm 24$ nm. Die durchgezogene rote Linie repräsentiert einen Fit mit einer Gaussverteilung. . . . .	47
Abb. 23:	Intensitäts-Zeit-Autokorrelationsfunktionen für ausgewählte PNIPMAM-Mikrogele synthetisiert mit SDS. Die Messungen erfolgten bei 20 °C (links) und bei 60 °C (rechts) sowie bei einem konstanten Streuwinkel von 50°. . . . .	49
Abb. 24:	Relaxationsratenverteilungen, erhalten aus der CONTIN-Analyse der Autokorrelationsfunktionen für PNIPMAM-Mikrogele synthetisiert mit SDS (0,00 mM; 0,18 mM; 1,04 mM; 1,39 mM und 2,08 mM SDS). Die Ergebnisse zeigen die Messungen bei 20 °C (links) und bei 60 °C (rechts). Der Streuwinkel betrug 50°. . . . .	50
Abb. 25:	Ergebnisse der winkelabhängigen PCS-Messungen bei 20 °C (links) für den gequollenen Zustand und bei 60 °C (rechts) für den kollabierten Zustand für ausgewählte PNIPMAM-Mikrogele synthetisiert mit 0,00 mM; 0,18 mM; 1,04 mM; 1,39 mM und 2,08 mM SDS. Die Messungen erfolgten in einen Streuwinkelbereich von 30° bis 100°. Die durchgezogenen Linien stellen lineare Regressionen dar. Die Fehlerbalken befinden sich in der Größenordnung der Symbole. . . . .	51

---

---

Abb. 26:	Hydrodynamische Durchmesser $D_h$ und inverses Quellverhältnis $\alpha^{-1}$ als Funktion der Temperatur für ausgewählte PNIPMAM-Mikrogele synthetisiert mit 0,00 mM; 0,18 mM; 1,04 mM; 1,39 mM und 2,08 mM SDS. Die temperaturabhängigen PCS-Messungen wurden in einen Temperaturbereich zwischen 30 °C und 60 °C in 2 °C Schritten mit Hilfe eines Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments GmbH) durchgeführt. . . . .	53
Abb. 27:	Hydrodynamische Durchmesser $D_h$ (links) und Mikrogeleoberfläche $A_0$ (rechts) erhalten aus PCS-, AFM- und SEM-Messungen als Funktion der Tensidkonzentration in einer semi-logarithmischen Auftragung. Die durchgezogenen Linien stellen lineare Regressionen entsprechend Gleichung 15 dar. . . . .	55
Abb. 28:	SEM-Aufnahmen von PNIPMAM-Mikrogelen synthetisiert mit CTAB (oben) und die dazugehörigen Histogramme (unten) der Partikeldurchmesser. Für die Histogramme wurden für jede Probe die Durchmesser von 300 Partikeln unter Verwendung des Programms ImageJ bestimmt. [a] Synthese mit 0,00 mM CTAB: $463 \pm 18$ nm, [b] 0,15 mM CTAB: $310 \pm 15$ nm, [c] 0,27 mM CTAB: $218 \pm 8$ nm, [d] 0,41 mM CTAB: $151 \pm 8$ nm, [e] 0,55 mM CTAB: $135 \pm 12$ nm. Die durchgezogene rote Linie in den Histogrammen repräsentiert einen Fit mit einer Gaussverteilung. . . . .	56
Abb. 29:	AFM-Höhenprofile (oben) und die dazugehörigen Histogramme der Partikelgrößenverteilung (unten) von Mikrogelen synthetisiert mit verschiedenen CTAB-Konzentrationen. [a] Synthese mit 0,00 mM CTAB: $540 \pm 21$ nm, [b] 0,15 mM CTAB: $440 \pm 23$ nm, [c] 0,27 mM CTAB: $337 \pm 16$ nm, [d] 0,41 mM CTAB: $239 \pm 16$ nm, [e] 0,55 mM CTAB: $185 \pm 22$ nm. Die durchgezogene rote Linie in den Histogrammen repräsentiert einen Fit mit einer Gaussverteilung. . . . .	58
Abb. 30:	Intensität-Zeit-Autokorrelationsfunktionen für PNIPMAM-Mikrogele synthetisiert mit CTAB. Die Messungen erfolgten bei einem konstanten Streuwinkel von 50° und bei Temperaturen von 20 °C (links) und 60 °C (rechts). . . . .	59
Abb. 31:	Relaxationsratenverteilungen, erhalten aus der CONTIN-Analyse der Autokorrelationsfunktionen für PNIPMAM-Mikrogele synthetisiert mit CTAB (0,00 mM; 0,15 mM; 0,27 mM; 0,41 mM und 0,55 mM CTAB). Die Ergebnisse der Messungen sind für 20 °C (links) und für 60 °C (rechts) abgebildet, wobei die Messungen bei einem Streuwinkel von 50° erfolgten. . . . .	60

---

---

Abb. 32:	Ergebnisse der winkelabhängigen PCS-Messungen bei 20 °C (links) für den gequollenen Zustand und bei 60 °C (rechts) für den kollabierten Zustand für ausgewählte PNIPMAM-Mikrogele synthetisiert mit 0,00 mM CTAB; 0,15 mM CTAB; 0,27 mM CTAB; 0,41 mM CTAB und 0,55 mM CTAB. Alle Messungen wurden in einen Streuwinkelbereich zwischen 30° und 100° durchgeführt. Die durchgezogenen Linien stellen lineare Regressionen dar. Die Fehlerbalken sind in der Größenordnung der Symbole. . . . .	60
Abb. 33:	Hydrodynamische Durchmesser $D_h$ und inverses Quellverhältnis $\alpha^{-1}$ als Funktion der Temperatur für ausgewählte PNIPMAM-Mikrogele hergestellt mit 0,00 mM CTAB; 0,15 mM CTAB; 0,27 mM CTAB; 0,41 mM CTAB und 0,55 mM CTAB. Die temperaturabhängigen PCS-Messungen wurden in einen Temperaturbereich zwischen 30 °C und 60 °C in 2 °C Schritten mit einem Zetasiizer Nano ZS (Malvern Instruments GmbH) durchgeführt. . . . .	62
Abb. 34:	Hydrodynamische Durchmesser $D_h$ (links) und Mikrogeleoberfläche $A_0$ (rechts) erhalten aus den PCS-, AFM- und SEM-Messungen als Funktion der Tensidkonzentration in einer semi-logarithmischen Auftragung. Die durchgezogenen Linien entsprechen den jeweiligen linearen Regressionen entsprechend Gleichung 15. . . . .	63
Abb. 35:	Vergleich der hydrodynamischen Durchmesser $D_h$ , erhalten aus den PCS-Messungen bei 20 °C und bei 60 °C, als Funktion der normierten Tensidkonzentration für PNIPMAM-Mikrogele synthetisiert mit SDS und CTAB. Die normierte Tensidkonzentration stellt den Quotient aus Tensidkonzentration und cmc-Wert des jeweiligen Tensids bei Synthesebedingungen von 70 °C dar. Die durchgezogenen Linien repräsentieren lineare Regressionen. Die cmc-Werte für SDS bei 70 °C wurden der Literatur [107] entnommen. Ein cmc-Wert für CTAB bei 64 °C wurde als Referenzwert herangezogen [110]. . . . .	64
Abb. 36:	Querschnittsanalyse aus den AFM-Höhenprofilen. Links: SDS-gestützte Synthese. Rechts: CTAB-gestützte Synthese. . . . .	65
Abb. 37:	SEM-Aufnahmen von PNIPMAM-Mikrogelen synthetisiert mit $\beta$ -C <sub>8</sub> G <sub>1</sub> (oben) und die dazugehörigen Histogramme (unten) der Partikeldurchmesser. Für die Histogramme wurden für jede Probe die Durchmesser von 300 Partikeln unter Verwendung des Programms ImageJ bestimmt. [a] Synthese mit 6,80 mM $\beta$ -C <sub>8</sub> G <sub>1</sub> : $476 \pm 23$ nm, [b] 10,0 mM $\beta$ -C <sub>8</sub> G <sub>1</sub> : $484 \pm 15$ nm, [c] 17,0 mM $\beta$ -C <sub>8</sub> G <sub>1</sub> : $530 \pm 12$ nm, [d] 24,0 mM $\beta$ -C <sub>8</sub> G <sub>1</sub> : $556 \pm 15$ nm, [e] 27,4 mM $\beta$ -C <sub>8</sub> G <sub>1</sub> : $659 \pm 16$ nm. Die Histogramme wurden mit einer Gaußschen Normalverteilung gefittet (rot). . . . .	67

---

Abb. 38:	AFM-Topographien (oben) und die dazugehörigen Histogramme der Partikelgrößenverteilung (unten) von Mikrogelen synthetisiert mit verschiedenen $\beta$ -C <sub>8</sub> G <sub>1</sub> -Konzentrationen. [a] Synthese mit 6,80 mM $\beta$ -C <sub>8</sub> G <sub>1</sub> : $523 \pm 29$ nm, [b] 10,0 mM $\beta$ -C <sub>8</sub> G <sub>1</sub> : $593 \pm 24$ nm, [c] 17,0 mM $\beta$ -C <sub>8</sub> G <sub>1</sub> : $661 \pm 33$ nm, [d] 24,0 mM $\beta$ -C <sub>8</sub> G <sub>1</sub> : $725 \pm 33$ nm, [e] 27,4 mM $\beta$ -C <sub>8</sub> G <sub>1</sub> : $866 \pm 35$ nm. Die Histogramme wurden mit einer Gaußschen Normalverteilung gefittet (rot). . . . .	68
Abb. 39:	Ergebnisse der winkelabhängigen PCS-Messungen mit linearer Regression bei 20 °C (links) für den gequollenen Zustand und bei 60 °C (rechts) für den kollabierten Zustand für ausgewählte PNIPMAM-Mikrogele synthetisiert mit 6,80 mM; 10,0 mM; 17,0 mM; 24,0 mM und 27,4 mM $\beta$ -C <sub>8</sub> G <sub>1</sub> . Die Messungen erfolgten in einen Streuwinkelbereich von 30° bis 90°. Die Fehlerbalken entsprechen in etwa der Größe der Symbole. . . . .	70
Abb. 40:	Hydrodynamische Durchmesser $D_h$ erhalten aus PCS-, AFM- und SEM-Messungen als Funktion der Tensidkonzentration. Die durchgezogenen Linien stellen lineare Regressionen entsprechend Gleichung 22 dar. . . . .	71
Abb. 41:	SEM-Aufnahmen in verschiedenen Vergrößerungsstufen für die Versuchsreihe zur Floating Methode eines anionischen PNIPMAM-Mikrogels mit einer Partikelgröße von $540 \pm 30$ nm. Durchführung einer systematischen Variation der SDS-Tensidkonzentration: 0 mM (1 a-c), 0,1 mM (2 a-c), 0,2 mM (3 a-c), 0,3 mM (4 a-c), 0,4 mM (5 a-c). Alle Proben wurden vorher mit einer 1,5 nm dünnen Platin-Schicht besputtert. . . . .	74
Abb. 42:	SEM-Aufnahmen in verschiedenen Vergrößerungsstufen für die Versuchsreihe zur Floating Methode eines anionischen PNIPMAM-Mikrogels mit einer Partikelgröße von $220 \pm 30$ nm. Durchführung einer systematischen Variation der SDS-Tensidkonzentration in der kontinuierlichen wässrigen Phase: 0,1 mM (1 a-c), 0,2 mM (2 a-c), 0,3 mM (3 a-c). Alle Proben wurden vorher mit einer 1,5 nm dünnen Platin-Schicht besputtert. . . . .	77
Abb. 43:	SEM-Aufnahmen in verschiedenen Vergrößerungsstufen für die Versuchsreihe zur Floating Methode eines kationischen PNIPAM-Mikrogels mit einer Partikelgröße von $350 \pm 25$ nm. Durchführung einer systematischen Variation der CTAB-Tensidkonzentration in der kontinuierlichen wässrigen Phase: 0 mM (1 a-c), 0,013 mM (2 a-c), 0,025 mM (3 a-c), 0,05 mM (4 a-c) und 0,075 mM (5 a-c). Alle Proben wurden vorher mit einer 1,5 nm dünnen Platin-Schicht besputtert. . . . .	79
Abb. 44:	Plasmabehandlung des anionischen PNIPMAM-Mikrogels mit einer Größe von $540 \pm 30$ nm, gefloatet mit einer 0,1 (a, b), 0,2 (c, d) und 0,3 mM SDS-Lösung (e, f), Prozessparameter - Plasmagas: Sauerstoff, Sauerstoffflussrate: 6 sscm, Prozesszeit: 2,5 Minuten. Abbildungen links (a, c, e): unbehandelt, Abbildungen rechts (b, d, f): plasmabehandelt. . . . .	80

---

---

Abb. 45:	Versuchsreihe zur Drop-Casting Methode anhand einer Serie eines anionischen PNIPMAM-Mikrogels mit einer Größe von $540 \pm 30$ nm mit unterschiedlichen Partikelkonzentrationen: a) 0,0001 Gew.%, b) 0,0006 Gew.%, c) 0,001 Gew.%, d) 0,01 Gew.%, e) 0,05 Gew.%, f) 0,1 Gew.%, g) 0,5 Gew.%, h) 1 Gew.%. Alle Proben wurden vorher mit einer 1,5 nm dünnen Platin-Schicht besputtert. . . . .	83
Abb. 46:	Drop-Casting anhand einer Serie eines anionischen PNIPMAM-Mikrogels mit einer Größe von $220 \pm 30$ nm mit unterschiedlichen Partikelkonzentrationen: a) 0,0001 Gew.%, b) 0,005 Gew.%, c) 0,01 Gew.%. Alle Proben wurden vorher mit einer 1,5 nm dünnen Platin-Schicht besputtert. . . . .	84
Abb. 47:	Drop-Casting anhand einer Serie eines kationischen PNIPAM-Mikrogels mit einer Größe von $350 \pm 25$ nm mit unterschiedlichen Partikelkonzentrationen: a) 0,0001 Gew.%, b) 0,005 Gew.%, c) 0,01 Gew.%, d) 0,05 Gew.%, e) 0,1 Gew.%, f) 0,5 Gew.%. Alle Proben wurden vorher mit einer 1,5 nm dünnen Platin-Schicht besputtert. . . . .	84
Abb. 48:	Ergebnis des Spin-Coatings eines anionischen PNIPMAM-Mikrogels mit einer Größe von $540 \pm 30$ nm bei unterschiedlichen Rotationsgeschwindigkeiten und bei konstanter Rotationsbeschleunigung mit einer Partikelkonzentration von 0,1 Gew.%. a) 500 rpm, b) 1000 rpm, c) 2500 rpm und d) 5000 rpm. Alle Proben wurden vorher mit einer 1,5 nm dünnen Platin-Schicht besputtert. . . . .	86
Abb. 49:	Ergebnis des Spin-Coatings eines anionischen PNIPMAM-Mikrogels mit einer Größe von $540 \pm 30$ nm bei unterschiedlichen Rotationsgeschwindigkeiten und bei konstanter Rotationsbeschleunigung mit einer Partikelkonzentration von 0,5 Gew.%. a) 500 rpm, b) 1000 rpm, c) 2500 rpm und d) 5000 rpm. Alle Proben wurden vorher mit einer 1,5 nm dünnen Platin-Schicht besputtert. . . . .	87
Abb. 50:	Schematische Darstellung des Beladungsvorgangs mit Mikrogelpartikeln als Trägersystem. . . . .	92
Abb. 51:	Farbige Dispersionen der goldbeladenen kationischen PNIPAM-Mikrogele. Eine 0,001 M, 0,05 M und eine 0,1 M Goldstammlösung wurden zur Beladung einer 0,1 Gew.% Mikrogeldispersion verwendet. a) PNIPAM@0,001M-1, b) PNIPAM@0,001M-2, c) PNIPAM@0,05M-1, d) PNIPAM@0,05M-2, e) PNIPAM@0,05M-3, f) PNIPAM@0,1M-1, g) PNIPAM@0,1M-2, h) PNIPAM@0,1M-3. . . . .	94
Abb. 52:	Farbige Dispersionen der goldbeladenen anionischen PNIPAM-Mikrogele. Eine 0,001 M, 0,05 M und eine 0,1 M Goldstammlösung wurden zur Beladung einer 0,1 Gew.% Mikrogeldispersion verwendet. a) PNIPAM@0,001M-1, b) PNIPAM@0,001M-2, c) PNIPAM@0,05M-1, d) PNIPAM@0,05M-2, e) PNIPAM@0,05M-3, f) PNIPAM@0,1M-1, g) PNIPAM@0,1M-2, h) PNIPAM@0,1M-3. . . . .	94

---

---

Abb. 53:	UV/VIS-Spektren ausgewählter goldbeladener kationischer PNIPAM-Mikrogele. Untersuchungen zum Konzentrationseinfluss des Reduktionsmittels auf die Nanopartikelgröße (Abb. links), zum Einfluss der verwendeten Goldstammlösung (0,001 M, 0,05 M und 0,1 M) auf die Nanopartikelgröße (Abb. mitte) und zum Einfluss unterschiedlicher Volumina einer 0,05 M Goldstammlösungen auf die Beladung und die resultierende Nanopartikelgröße (Abb. rechts). . . . .	95
Abb. 54:	UV/VIS-Spektren ausgewählter goldbeladener anionischer PNIPAM-Mikrogele. Untersuchungen des Einfluss der verwendeten Goldstammlösung (0,001 M, 0,05 M und 0,1 M) auf die Nanopartikelgröße (Abb. links) und Einfluss unterschiedlicher Volumina einer 0,05 M Goldstammlösungen auf die Beladung und die resultierende Nanopartikelgröße (Abb. rechts). . . . .	97
Abb. 55:	TEM-Aufnahmen von goldbeladenen kationischen Mikrogelpartikeln mit einer 0,1 M (a) und 0,05 M (b) Goldstammlösung und von goldbeladenen anionischen Mikrogelpartikeln mit einer 0,1 M (c) und 0,05 M (d) Goldstammlösung. . . . .	98
Abb. 56:	Oxidationskatalyse von Benzylalkohol zu Benzaldehyd. . . . .	99
Abb. 57:	Oxidationskatalyse von 1-Phenylethanol zu Acetophenon. . . . .	100



## A.4. Tabellenverzeichnis

Tab. 1:	Einwaage der einzelnen Edukte bei der Synthese der anionischen PNIPMAM-Mikrogele unter Verwendung des anionischen Tensids SDS. Für alle Synthesen betrug das verwendete Volumen 100 ml und es wurde eine Rührgeschwindigkeit von 260 rpm gewählt. . . . .	35
Tab. 2:	Einwaage der einzelnen Edukte bei der Synthese der kationischen PNIPMAM-Mikrogele unter Verwendung des kationischen Tensids CTAB. Für alle Synthesen betrug das verwendete Volumen 100 ml und eine Rührgeschwindigkeit von 260 rpm wurde gewählt. . . . .	36
Tab. 3:	Einwaage der einzelnen Edukte bei der Synthese der anionischen PNIPMAM-Mikrogele unter Verwendung des Zuckertensids $\beta$ -C <sub>8</sub> G <sub>1</sub> . Für alle Synthesen betrug das verwendete Volumen 100 ml und eine Rührgeschwindigkeit von 260 rpm wurde gewählt. . . . .	36
Tab. 4:	Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse für PNIPMAM-Mikrogele synthetisiert mit SDS: Partikeldurchmesser aus den SEM- und AFM-Messungen, hydrodynamische Durchmesser $D_h$ erhalten aus den winkelabhängigen PCS-Messungen (bei 20 °C und bei 60 °C), Volumenphasenübergangstemperatur (VPTT) ermittelt aus den temperaturabhängigen PCS-Messungen und $\zeta$ -Potentiale (bei 20 °C und bei 60 °C). . . . .	48
Tab. 5:	Zusammenfassung der berechneten Verhältnisse, die aus den Durchmessern der PCS-, AFM- und SEM-Messungen erhalten wurden. . . . .	52
Tab. 6:	Ermittelte Steigungen B und Achsenabschnitte A (siehe Gleichung 15), die aus den PCS-, AFM- und SEM-Messungen erhalten wurden. . . . .	55
Tab. 7:	Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse für PNIPMAM-Mikrogele synthetisiert mit CTAB: Partikeldurchmesser aus den SEM- und AFM-Messungen, hydrodynamische Durchmesser $D_h$ erhalten aus den winkelabhängigen PCS-Messungen (bei 20 °C und bei 60 °C), Volumenphasenübergangstemperatur (VPTT) ermittelt aus den temperaturabhängigen PCS-Messungen und $\zeta$ -Potentiale (bei 20 °C und bei 60 °C). . . . .	58
Tab. 8:	Zusammenfassung der berechneten Verhältnisse aus den Durchmessern, die aus den PCS-, AFM- und SEM-Messungen erhalten wurden. . . . .	61
Tab. 9:	Ermittelte Steigungen B und Achsenabschnitte A, die aus den PCS-, AFM- und SEM-Messungen erhalten wurden. . . . .	63
Tab. 10:	Zusammenfassung der Ergebnisse, die aus der Querschnittsanalyse für ausgewählte PNIPMAM-Mikrogele synthetisiert mit SDS erhalten wurden. . . . .	66
Tab. 11:	Zusammenfassung der Ergebnisse, die aus der Querschnittsanalyse für ausgewählte PNIPMAM-Mikrogele synthetisiert mit CTAB erhalten wurden. . . . .	66

---

Tab. 12:	Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse für PNIPMAM-Mikrogele synthetisiert mit dem Zuckertensid $\beta$ -C <sub>8</sub> G <sub>1</sub> : Partikeldurchmesser aus den SEM- und AFM-Messungen, hydrodynamische Durchmesser $D_h$ erhalten aus den winkelabhängigen PCS-Messungen (bei 20 °C und bei 60 °C) und $\zeta$ -Potentiale (bei 20 °C und bei 60 °C). . . . .	69
Tab. 13:	Ermittelte Steigungen B und Achsenabschnitte A (siehe Gleichung 22), die aus den PCS-, AFM- und SEM-Messungen erhalten wurden. . . . .	71
Tab. 14:	Eingesetzte Volumina zur Beladung von 10 ml einer schwach positiv geladenen 0,1 Gew. %-igen PNIPAM-Mikrogeldispersion mit Metallsalzlösungen von 0,001 M, 0,05 M und 0,1 M. Die Stammkonzentration des Reduktionsmittels betrug stets 0,227 mol/l. . . . .	93
Tab. 15:	Eingesetzte Volumina zur Beladung von 10 ml einer schwach negativ geladenen 0,1 Gew. %-igen PNIPAM-Mikrogeldispersion mit Metallsalzlösungen von 0,001 M, 0,05 M und 0,1 M. Die Stammkonzentration des Reduktionsmittels betrug stets 0,227 mol/l. . . . .	93
Tab. 16:	Ergebnisse der Oxidationskatalyse von Benzylalkohol zu Benzaldehyd bei unterschiedlichen pH-Werten. Als Reaktionsmedium wurde Wasser, Wasser-THF und THF verwendet. . . . .	99
Tab. 17:	Ergebnisse der Oxidationskatalyse von 1-Phenylethanol zu Acetophenon. . . . .	100

## A.5. Publikationen

K. von Nessen, M. Karg, T. Hellweg, Thermoresponsive poly-(*N*-isopropylmethacrylamide) microgels: Tailoring particle size by interfacial tension control, *Polymer* **54**(21), 5499–5510, 2013.

## A.6. Posterbeiträge und Konferenzen

- März 2009 : Workshop „Hydrogels“, RWTH Aachen.
- März 2009 : 5. Zsigmondy Kolloquium, Universität Bayreuth.
- Sept. 2009 : Bayreuther Polymer Symposium, Universität Bayreuth, Posterpräsentation.
- Sept. 2009 : Kolloquium des Schwerpunktprogramm 1259: Intelligente Hydrogele, Dortmund.
- März 2010 : 6. Zsigmondy Kolloquium, Technische Universität Chemnitz.
- Sept. 2010 : 24th Conference of the European Colloid and Interface Society (ECIS), Prag (Tschechische Republik), Posterpräsentation.



## B. Danksagung

An dieser Stelle möchte ich bei meiner Familie, meinem Freund und all meinen Freunden bedanken, die mich während meiner Studienzeit begleitet und tatkräftig unterstützt haben.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Thomas Hellweg für die interessante Themenstellung, die wissenschaftliche Betreuung und die stete freundliche Unterstützung während der Anfertigung dieser Arbeit sowie für den gelassenen Freiraum, eigene Ideen und Herangehensweisen zu verwirklichen, die zu einer persönlichen Weiterentwicklung beitragen. Vielen Dank für alles !

Prof. Dr. Matthias Karg danke ich vielmals für die zusätzlich gewährte Betreuung und Unterstützung in Bayreuth sowie für die vielen wertvollen Ratschläge und Tipps, die zum Gelingen dieser Arbeit beitrugen.

Dr. Markus Drechsler und Dipl. Ing. Markus Hund danke ich für die Hilfestellung bei der Anfertigung der TEM- und AFM-Aufnahmen.

Frau Dr. Beate Förster und Martina Heider (BIMF, Bayreuth) danke ich für die Anfertigung der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen.

Zudem möchte ich mich bei unserem technischen Angestellten Karlheinz Lauterbach für die zügige Hilfe bei allen Belangen des täglichen Laboralltags sowie der schnellen Ausführung von Reparaturen und Sonderaufträgen bedanken. Ohne dich hätte so manches viel länger gedauert. Vielen Dank für alles!

Des Weiteren möchte ich mich bei der DFG für die dreijährige finanzielle Unterstützung für das Teilprojekt A4 im Rahmen des Sonderforschungsbereichs SFB840 an der Universität Bayreuth bedanken.

Ein besondere Dank gilt meinen Mädels: Denise Barelmann-Kahlbohm, Yvonne Hertle, Christina Löffler, Simone C. Plüsch sowie Tine Schödel. Vielen Dank für die super schöne Zeit, die ich mit euch erleben durfte. Ich weiß eure Freundschaft sehr zu schätzen und bin äußerst froh so tolle Mädels als Freundinnen zu haben. Ihr habt mein Leben während des Studiums in jeglicher Hinsicht sehr bereichert. Ich konnte mich immer auf euch verlassen und ihr wart eine große

Stütze für mich. Darum werde ich diese Zeit in sehr guter Erinnerung behalten und hoffe, dass wir unsere Freundschaften in Zukunft weiterhin stets pflegen werden.

Insbesondere möchte ich mich auch bei meinen Freunden Johannes Brendel, Thomas Ruhland, Christian Hannappel, Tobias Bauer und Theresa Winkler bedanken. Ihr habt mich bei allen Arten von Problemen unterstützt und habt mir ständig neue Motivation gegeben. Unsere gemeinsamen Unternehmungen und die zahlreichen Aktivitäten abseits der Uni haben mir jedes mal sehr viel Spaß bereitet und bleiben mir stets in sehr guter Erinnerung. Ich hoffe, dass wir auch zukünftig in guten Kontakt bleiben.

Außerdem möchte ich mich bei Ralph Neubauer, Christoph Angermann, Sebastian Höhn, Christoph Schulreich, Carolin Fürst, Sara Mehdizadeh Taheri, Corinna Stegelmeier, Sebastian With, Sascha Ehlert, Nonio Wolter, Alexander Exner und allen namentlich nicht erwähnten des Lehrstuhls Physikalische Chemie I der Universität Bayreuth und des Lehrstuhls Physikalische und Biophysikalische Chemie III der Universität Bielefeld bedanken. Es hat mir eine sehr große Freude bereitet mit euch allen zusammen zu arbeiten. Der sehr gute Zusammenhalt, das besondere Arbeitsklima, die unterhaltsamen Kaffeepausen, die zahlreichen Grillfeste und die abwechslungsreichen Kicker-Duelle bleiben mir in sehr guter Erinnerung und haben jeden Tag zu etwas besonderen gemacht. Vielen Dank dafür!

Ein ganz besonderer Dank gilt meiner wundervollen Familie, da sie mir das Studium ermöglichten, mich jederzeit unterstützten, mich in den richtigen Momenten motivierten und mir in sämtlichen Lebenslagen tatkräftig zur Seite standen. Ihr habt nie an mir gezweifelt und habt mir immer den Rückhalt gegeben, den ich gebraucht habe, um diese Arbeit fertig zustellen.

Zum Schluss möchte ich mich bei einem ganz besonderen Menschen bedanken und zwar bei meinem Freund Daniel. Mit dir gemeinsam durchs Leben zu gehen, bereitet mir eine große Freude und gibt mir sehr viel Kraft. Dies hat mich vor allem in der Schlussphase meiner Dissertation sehr motiviert. Vielen lieben Dank für deine Unterstützung, deine Hilfe und den gewährten Rückhalt! Ich bin sehr froh, dass es dich gibt!

## C. Versicherungen und Erklärungen

### (§5 Nr. 4 PromO)

Hiermit erkläre ich, dass keine Tatsachen vorliegen, die mich nach den gesetzlichen Bestimmungen über die Führung akademischer Grade zur Führung eines Doktorgrades unwürdig erscheinen lassen.

### (§8 S. 2 Nr. 5 PromO)

Hiermit erkläre ich mich damit einverstanden, dass die elektronische Fassung meiner Dissertation unter Wahrung meiner Urheberrechte und des Datenschutzes einer gesonderten Überprüfung hinsichtlich der eigenständigen Anfertigung der Dissertation unterzogen werden kann.

### (§8 S. 2 Nr. 7 PromO)

Hiermit erkläre ich eidesstattlich, dass ich die Dissertation selbständig verfasst und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

### (§8 S. 2 Nr. 8 PromO)

Ich habe die Dissertation nicht bereits zur Erlangung eines akademischen Grades anderweitig eingereicht und habe auch nicht bereits diese oder eine gleichartige Doktorprüfung endgültig nicht bestanden.

### (§8 S. 2 Nr. 9 PromO)

Hiermit erkläre ich, dass ich keine Hilfe von gewerblichen Promotionsberatern bzw. -vermittlern in Anspruch genommen habe und auch künftig nicht nehmen werde.

Bayreuth, 23.07.2015

---

(Katja von Nessen)