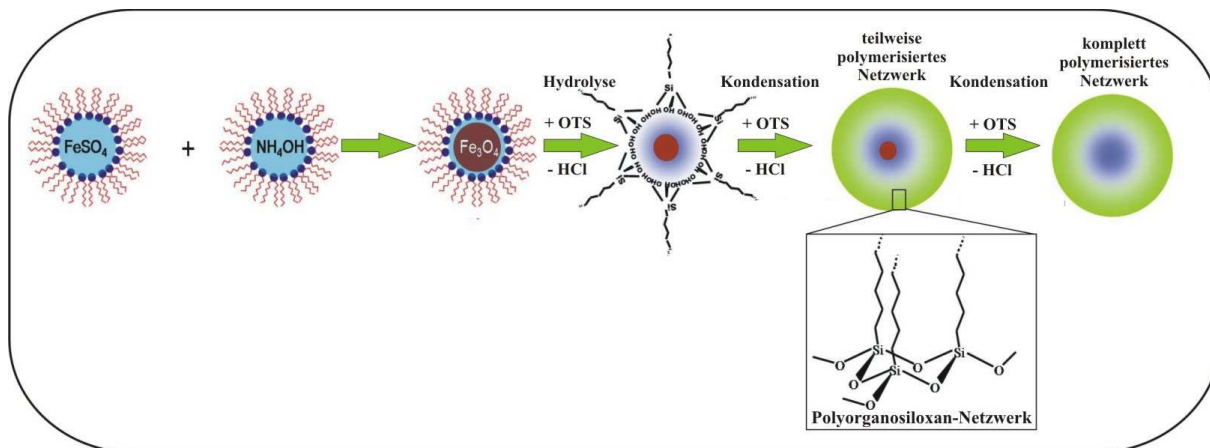


Synthese und Charakterisierung von Polysiloxan-Nanokapseln



Dissertation

Zur Erlangung des akademischen Grades

Dr. rer. nat.

des Fachbereiches Chemie

der Technischen Universität Dortmund

vorgelegt von

Master of Science Melek Cebi

aus Duisburg

Dortmund 2011

„Träume dir dein Leben schön und mach aus diesen Träumen Realität.“

Marie Curie

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit zwischen April 2008 bis März 2011 am Lehrstuhl für Physikalische Chemie II der Technischen Universität Dortmund.

1. Gutachter: Prof. Dr. Heinz Rehage

2. Gutachter: Prof. Dr. Alfons Geiger

Wiss. Mitarbeiter: Dr. Reiner Große

Tag der mündlichen Prüfung: 18.08.2011

Mein besonderer Dank gilt Herrn **Prof. Dr. Heinz Rehage** für die Überlassung des Themas und die Möglichkeit, als Doktorandin und Mitarbeiterin in seiner Arbeitsgruppe tätig zu sein, sowie für die hervorragenden Arbeitsbedingungen, seine wissenschaftliche Betreuung, Unterstützung und für seine wertvollen Anregungen und Ideen.

Herrn **Prof. Dr. Alfons Geiger** danke ich vielmals für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Herrn **Dr. Reiner Große** gilt mein herzlicher Dank für die gründliche Durchsicht der Arbeit und für die wertvollen Anmerkungen und Ratschläge. Nicht zu vergessen sei auch der Dank für die ausgezeichnete Betreuung im Praktikum.

Mein Dank gilt des Weiteren:

Meinen Kollegen, insbesondere Frau **Ivanka Koleva** und Frau **Evelin Kubatta**, für die Unterstützung, die gute Zusammenarbeit, die Anregungen bei Fachdiskussionen und für die Korrekturarbeiten. Herrn **Jens Beneken** für die gute Stimmung und Zusammenarbeit, die Reparatur diverser Geräte und dass er bei allen praktischen Problemen mir hilfreich zur Seite gestanden hat. Bei meiner Kollegin Frau **Christine Wehbrink** für ihre Unterstützung im Labor.

Ein großes Dankeschön geht an meine Freundinnen Frau **Zeynep Bayrak** und Frau **Ayten Kalfe**, die mich im Verlauf dieser Arbeit immer wieder ermutigt und bestärkt haben. Ebenso für die kritische Durchsicht der Arbeit und selbstverständlich für die sehr schöne Zeit in Dortmund. Ich habe euch beide sehr lieb.

Frau **Ann-Kathrin Froin**, Frau **Victoria Jakobi**, Frau **Stefanie Kühne**, Frau **Kiymet Nazli**, Frau **Friederike Wrobel** und Frau **Kadriye Yildiz** von der Technischen Universität Dortmund bedanke ich für die gemeinsame Bearbeitung einiger Aspekte dieser Arbeit.

Frau **Silke Dallmann** und **Ümmü Yüksel** bin ich sehr dankbar für die Durchsicht der Arbeit.

Ein ganz besonderer Dank geht an die Arbeitsgruppe von Herrn **Prof. Dr. Heiko Wende** von der Universität Duisburg (Fachbereich Physik) für die Aufnahmen von Mössbauer Spektren. Bei Herrn **Dr. Frank Stromberg** und **Dipl. Ing. Ulrich von Hörsten** danke ich für die Durchführung der Experimente und Auswertung von Spektren. Besonders hervorheben möchte ich an dieser Stelle Herrn **Prof. Dr. Werner Keune**, für die gute Zusammenarbeit, viele fachliche Diskussionen und Hinweise und ebenso für die zahlreichen, hilfreichen Telefonate und e-mails. Ebenso vielen Dank für das Korrekturlesen meiner Arbeit. Ich schätze mich sehr glücklich, mit so einer großartigen Gruppe zusammengearbeitet zu haben.

An die Arbeitsgruppe von Herrn **Prof. Dr. Christof M. Niemeyer** von der Technischen Universität Dortmund, insbesondere Frau **Dr. Jessica Irrgang** und **Jacqueline Ksienczyk** bedanke ich für die Aufnahmen von AFM-Bilder.

Frau **Monika Meuris** von der Technischen Universität Dortmund gilt mein Dank für die Durchführung der REM- und TEM-Messungen.

Abschließend gilt ein besonderer Dank an die wichtigsten Personen in meinem Leben: Meinen Eltern, **Fikret** und **Safiye Cebi**, die mir mit ihrer Liebe und Unterstützung, den Weg zu dieser Arbeit ermöglicht haben und nicht zu vergessen bei meinen Geschwistern insbesondere bei meiner kleinen Prinzessin **Damla**, die ich über alles liebe. (*Aşkım seni çok seviyorum*).

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	10
2 Theoretische Grundlagen	12
2.1 Tenside	12
2.1.1 Tensidklassen	12
2.1.2 Anwendung von Tensiden.....	14
2.1.3 Tensideigenschaften	15
2.2 Mikroemulsionen (ME).....	16
2.2.1 Anwendung von Mikroemulsionen	19
2.2.2 Charakterisierung von Mikroemulsionen.....	20
2.3 Eisen.....	20
2.3.1 Eisenoxide	21
2.3.2 Magnetismus.....	24
2.3.3 Oberflächen-Plasmon-Resonanz	26
2.4 Nanopartikel	27
2.4.1 Was sind Nanopartikel?	28
2.4.2 Konzepte zur Synthese von Nanopartikeln	29
2.4.3 Herstellung der Nanopartikeln durch Einsatz von Mikroemulsionen.....	30
2.5 Silikone	31
2.5.1 Bildung von Polysiloxanen.....	33
2.6 Grundlagen der Messmethoden.....	35
2.6.1 Allgemeine Grundlagen der Lichtstreuung.....	35
2.6.1.1 Dynamische Lichtstreuung (DLS)	35

2.6.1.2 Das Lichtstreuverhalten von Teilchen.....	37
2.6.1.2.1 Rayleigh-Debye Näherung.....	37
2.6.1.2.2 Mie-Theorie.....	39
2.6.2 UV-VIS-Spektroskopie.....	40
2.6.2.1 Elektronenübergänge.....	40
2.6.2.2 Lichtabsorption und Spektrum.....	41
2.6.3 Mössbauer-Spektroskopie.....	43
2.6.3.1 Isomerieverschiebung (IS).....	48
2.6.3.2 Elektrische Quadrupolaufspaltung.....	50
2.6.3.3 Magnetische Aufspaltung.....	50
2.6.3.4 Mössbauerspektroskopie an Magnetit und Maghemit.....	52
2.6.4 Rheologie.....	55
2.6.4.1 Rheologische Phänomene.....	55
2.6.4.2 Rheologische Grundbegriffe.....	56
2.6.4.3 Viskoelastische Flüssigkeit nach Maxwell.....	59
2.6.4.4 Viskoelastischer Festkörper nach Kelvin/Voigt.....	61
2.6.4.5 Rheologische Messungen.....	63
2.6.4.5.1 Oszillationsversuche.....	63
2.6.4.5.2 Zeittest.....	64
2.6.4.5.3 Frequenztest (Frequency Sweep).....	64
2.6.4.5.4 Amplitudentest (Strain Sweep).....	65
3 Experimenteller Teil.....	66
3.1 Material.....	66
3.1.1 Verwendete Chemikalien.....	66
3.1.2 Herstellung der Lösungen.....	67

3.1.2.1 Organotrichlorsilan in Isooctan bzw. p-Xylol	67
3.1.2.2 Synthese der Nanopartikel aus zwei inversen Mikroemulsionen.....	67
3.1.2.3 Synthese der Nanokapseln aus Nanoprtikeln.....	71
3.1.2.4 Synthese der Nanokapseln aus Mikroemulsion 1	72
3.2 Methoden.....	73
3.2.1 Verwendete Geräte	73
3.2.2 Dynamische Lichtstreuung (DLS).....	73
3.2.2.1 Die Autokorrelationsfunktion (AKF)	75
3.2.2.2 Kumulantenanalyse.....	76
3.2.3 UV-Vis-Spektroskopie.....	78
3.2.4 Mössbauer-Spektroskopie.....	79
3.2.5 Rasterkraftmikroskopie (AFM)	80
3.2.6 Rasterelektronenmikroskopie (REM).....	82
3.2.7 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	84
3.2.8 RFS II-Rheometer	86
4 Ergebnisse und Diskussion	87
4.1 Ergebnisse der Rheologie Untersuchungen.....	88
4.1.1 Darstellung der Monomere	88
4.1.1.1 Untersuchung der Netzwerkbildung von OTS bei Verwendung von Isooctan als Ölphasen.....	90
4.1.1.2 Untersuchung der Netzwerkbildung von OTS bei Verwendung von Isooctan bzw. p-Xylol als Ölphasen.....	93
4.1.2 Vergleich der Ergebnisse	95
4.1.2.1 Einfluss der Länge der Alkylkette bei Verwendung von Isooctan als Ölphase.....	95
4.1.2.2 Einfluss der Länge der Alkylkette bei Verwendung von p-Xylol als Ölphase.....	97
4.1.3 Zusammenfassung der Rheologie-Ergebnisse.....	100

4.2 Herstellung von Polysiloxan-Nanokapseln aus Nanopartikeln	103
4.2.1 Untersuchung der unbeschichteten Nanopartikel	103
4.2.1.1 Einfluss des Lösungsmittels auf die Synthese der Nanopartikel	103
4.2.1.2 Herstellung von magnetisch steuerbaren Nanopartikel	106
4.2.1.3 Einfluss der Zutropf-Zeit auf die Eigenschaften der Nanopartikel	107
4.2.1.4 Einfluss des Mischverhältnisses von Mikroemulsion 1 zu Mikroemulsion 2 auf die Eigenschaften der unbeschichteten Nanopartikel	110
4.2.1.5 Untersuchung der unbeschichteten Nanopartikel mittels Mössbauer-Spektroskopie	112
4.2.1.5.1 Herstellung der Lösungen als Festkörper	112
4.2.1.5.2 Darstellung der temperaturabhängigen Mössbauer-Ergebnisse	113
4.2.1.5.3 Zusammenfassung der Mössbauer-Ergebnisse	121
4.2.2 Synthese der Polysiloxan-Nanokapseln	122
4.2.2.1 Einfluss der OTS-Zugabe auf die Stabilität der Nanokapseln	122
4.2.3 Charakterisierung der Polysiloxan-Nanokapseln mittels UV-Vis-Spektroskopie	123
4.2.3.1 Einfluss des Monomers auf die Kernstabilität	123
4.2.4 Lagerstabilität der Polysiloxan-Nanokapseln	133
4.2.5 Charakterisierung der Polysiloxan-Nanokapseln mittels DLS	135
4.2.5.1 Einfluss des Monomers auf die Partikelgröße	135
4.2.6 Charakterisierung der Polysiloxan-Nanokapseln mittels REM	138
4.2.7 Einfluss des Mischverhältnisses bei Verwendung von OTS	139
4.3 Herstellung der Polysiloxan-Nanokapseln aus einer inversen Mikroemulsion	141
4.3.1 Untersuchung der unbeschichteten Mikroemulsion auf ihre Stabilität	141
4.3.2 Einfluss der Eduktenkonzentration auf die Synthese der Nanokapseln	142
4.3.3 Charakterisierung der Polysiloxan-Nanokapseln mittels DLS und UV-Vis-Spektroskopie	145
4.3.4 Charakterisierung der Polysiloxan-Nanokapseln mittels AFM und REM	148

4.3.4.1 Charakterisierung der Struktur der Nanokapseln bei höherem Anteil an Eisensulfat mittels REM	150
4.3.5 Lagerstabilität der Polysiloxan-Nanokapseln.....	151
5 Zusammenfassung.....	152
6 Summary	158
7 Anhang.....	163
8 Liste der Variablen und Abkürzungen.....	193
8.1 Chemikalien und Apparaturen	193
8.2 Große lateinische Buchstaben.....	194
8.3 Kleine lateinische Buchstaben	196
8.4 Große griechische Buchstaben	197
8.5 Kleine griechische Buchstaben	197
9 Literaturverzeichnis.....	199

1 Einleitung

„Die Nanochemie ist ein exponentiell wachsendes Forschungsgebiet, das sich mit der Synthese und Anwendung von Nanopartikeln unterschiedlicher Größe und Form beschäftigt.“^[1]

Die Synthese von Nanopartikeln bestimmter Form und Größe stellt eine große Herausforderung dar. Eine einfache und schnelle Methode, um magnetische Nanopartikel herzustellen, bietet die Mikroemulsionstechnik.

Die Bezeichnung Mikroemulsion (ME) geht auf den englischen Chemiker J. H. Schulman zurück. Im Jahre 1943 beschrieb er den Übergang von einer stabilen ölreichen zu einer stabilen wasserreichen Mischung und führte dann 1959 den Begriff Mikroemulsion für dieses System ein. Seitdem ist die Zahl der Publikationen zu diesem Thema gewachsen, und Mikroemulsionen haben eine zunehmende Bedeutung in der Grundlagenforschung und in der Industrie gewonnen.^[8, 9] Mikroemulsionen bieten eine attraktive Möglichkeit zur Erzeugung von magnetischen Nanopartikeln einer definierten Größe und einer sehr engen Partikelgrößenverteilung. Im Allgemeinen werden zwei Mikroemulsionen mit der gleichen Zusammensetzung, aber unterschiedlichen Reaktanden in der wässrigen Fraktion gemischt und eine Fällung erzeugt. Die Synthese von Nanopartikeln in Mikroemulsionen oder inversen Mizellen hat sich als eine der vielseitigsten Methoden erwiesen. Auch wenn magnetische Nanopartikel für die unterschiedlichsten Forschungsbereiche von großem Interesse sind, wie z. B. für magnetische Flüssigkeiten, die Katalyse, die Biotechnologie/Biomedizin etc. ist ein unvermeidbares Problem von Nanopartikeln ihre Instabilität über längere Zeiträume.^[2, 5, 6] Ein Nachteil dieser Partikel ist ihre Neigung zur Bildung von Agglomeraten. Zudem sind Nanopartikel chemisch hochaktiv und können an der Luft leicht oxidiert werden, was in der Regel zu einem Verlust der magnetischen Eigenschaften und der Dispergierbarkeit führt.^[6] Daher ist für viele Anwendungen die Entwicklung geeigneter Schutzstrategien entscheidend, um die Agglomeration der ungeschützten Nanopartikel nach der Synthese zu verhindern. Diese Strategien bestehen im Beschichten mit einer anorganischen Schale oder mit organischen Verbindungen, wie z.B. mit Polymeren.^[6] Als günstige Polymere für die Verkapselung eignen sich z.B. Polysiloxane, da sie toxikologisch unbedenklich und gut gewebeverträglich sind.^[7]

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Herstellung von Polysiloxan-Nanokapseln. Dafür werden zwei Synthesewege, wie in Abbildung 1 zu erkennen ist, untersucht.

Der erste Syntheseweg kann in mehreren Reaktionsschritten erreicht werden. Eisensalze wie Chlorid oder Sulfat sind dafür Vorstufen für die Synthese von Polysiloxan-Nanokapseln. Im ersten Schritt der Synthese werden durch die Vereinigung zweier inverser Mikroemulsionen magnetische Nanopartikel erzeugt. Im zweiten Schritt wird durch Zugabe der Organochlorsilan-Monomere eine Polysiloxanhülle um die Nanopartikel gebildet, wobei durch den Polymerisationsprozess Salzsäure (HCl) in der Lösung entsteht. Je nach Polymerisierungsgrad (steuerbar durch die Monomerkonzentration) und der damit freigesetzten Menge HCl lässt sich der magnetische Kern teilweise oder ganz auflösen. Eine weitere Zielsetzung dieser Synthesemethode ist die Herstellung von Magnetit-Nanopartikeln, um daraus magnetisch steuerbare Polysiloxan-Nanokapseln zu gewinnen. Im zweiten Syntheseweg werden direkt aus nur einer inversen Mikroemulsion, die in ihrer wässrigen Phase ein Eisensalz enthält, durch Zugabe der Organochlorsilan-Monomere Polysiloxan-Nanokapseln erzeugt.

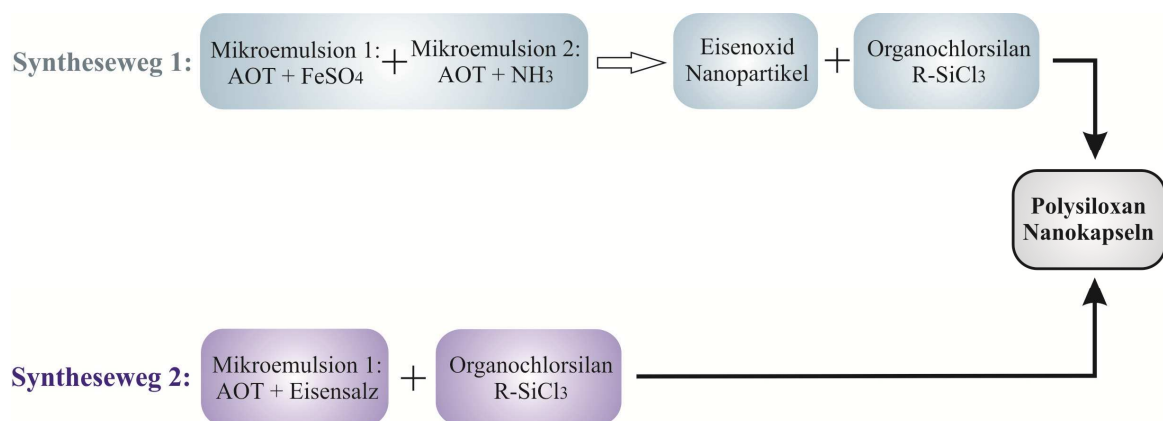


Abb. 1: Zwei Synthesewege zur Herstellung von Polysiloxan-Nanokapseln.

In der Medizin, wie z.B. in der Krebsdiagnostik und -therapie als Biomarker für Tumore und zur gezielten Applikation von Tumortherapeutika, spielen die Nanokapseln eine besonders wichtige Rolle. Hier werden winzige Kapseln hergestellt, in denen Medikamente transportiert werden können. Ziel ist es, die Nanokapseln um die Arzneipartikel so aufzubauen und zu konstruieren, dass sie sich im Körper nur in einem ganz bestimmten Milieu auflösen und den Wirkstoff auch dort freigeben. Für konkrete medizinische Anwendungen sind aber noch weitere Forschungsarbeiten notwendig. ^[3]

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Tenside

Der Name Tenside ist vom lateinischen tensio (Spannung) abgeleitet. ^[10] Es handelt sich um grenzflächenaktive Substanzen, die sich amphiphil Verhalten. Sie bestehen aus einem hydrophoben (wasserabweisend bzw. lipophil = fettfreundlich) und einem hydrophilen (wasseranziehend) Molekülteil. ^[11] Den hydrophoben Molekülteil bilden in der Regel lineare oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste. Tenside sind in der Lage in Lösungen zu hochmolekularen, geordneten Strukturen zu assoziieren. In Abhängigkeit von der Tensidstruktur und des Lösungsmittels können sich unterschiedliche Assoziate wie Mizellen, Monoschichten, Doppelschichten, Vesikel, flüssig-kristalline Phasen, Mikroemulsionen etc. bilden. ^[12] Eine Klassifizierung der Tenside lässt sich nach der Art der hydrophilen Kopfgruppe durchführen. Es werden Tenside mit kationischen, anionischen und nicht ionischen Kopfgruppen unterscheidet. Seife ist der bekannteste Vertreter eines anionischen Tensids.

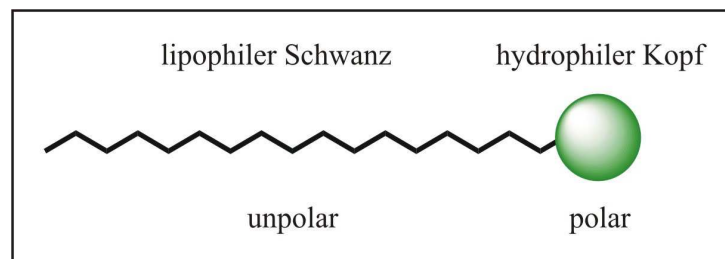



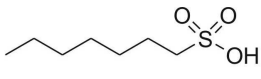

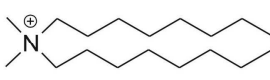
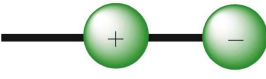
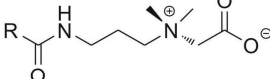

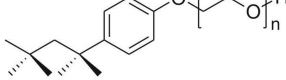
Abb. 2: Schematischer Aufbau eines Tensids. ^[12]

2.1.1 Tensidklassen

Kationische Tenside weisen neben dem hydrophoben Rest einen positiv geladenen hydrophilen Kopfbereich auf, der z.B. funktionelle Gruppen auf Stickstoffbasis enthält und überwiegend als quaternäre Ammoniumgruppe vorliegt, zeichnen sich anionische Tenside durch einen negativ geladenen hydrophilen Kopfbereich aus. Die nichtionischen Tenside besitzen keine geladenen polaren Kopfgruppen. Der hydrophile Molekülteil besteht in der Regel aus Ether-, Hydroxyl-, Thioether- oder Sulfoxidgruppen. Amphotere Tenside

dagegen enthalten sowohl anionische als auch kationische Gruppen. Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die oben beschriebenen vier Tensidarten.

Tabelle 1: Aufbau und Klassifizierung der Tenside

Tensidtyp	Symbol	Beispiel
Aniontenside		
Kationtenside		
Amphotenside		
Niotenside		

Die folgende Abbildung zeigt die Molekülstruktur des anionischen Tensids Di-(2-ethylhexyl)-natriumsulfosuccinat bzw. Aerosol OT (AOT), das bei den Untersuchungen verwendet wurde.

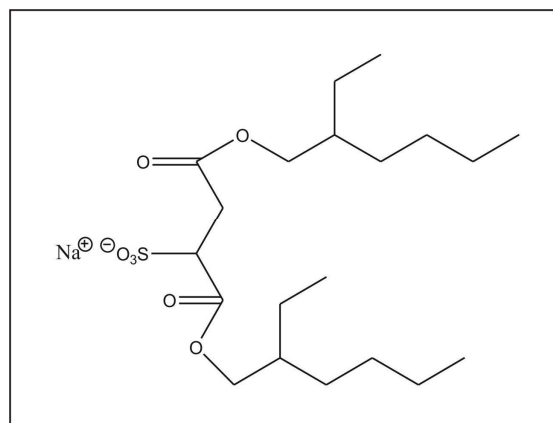


Abb. 3: Strukturformel des Tensids AOT. Links ist die anionische hydrophile Kopfgruppe der sulfonierten Bernsteinsäure und rechts die zwei verzweigten hydrophoben Kohlenwasserstoffketten dargestellt.

Das Tensid AOT wird für die Bildung von inversen Mizellen sehr häufig verwendet, da sie ein breites Spektrum von verschiedenen Systemen, die mit vielen unterschiedlichen Funktionen gekennzeichnet sind, darstellt. ^[9, 27-38]

In unpolaren Lösungsmitteln bildet AOT inverse Mizellen. Dabei orientieren sich die Moleküle mit ihren hydrophilen Kopfgruppen zur polaren wässrigen Phase hin, während sich die hydrophoben Kohlenwasserstoffreste zur unpolaren Phase ausrichten. ^[12]

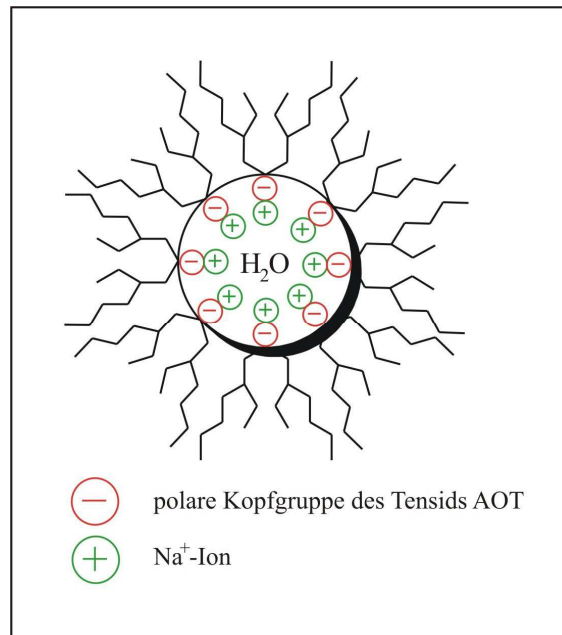


Abb. 4: Inverse Mizelle des anionischen Tensids AOT in einem unpolaren Lösungsmittel. ^[12, 31, 33]

2.1.2 Anwendung von Tensiden

Tenside prägen in vielfältiger Art und Weise unseren Alltag und sind auf vielen Gebieten anzutreffen. Aufgrund ihrer grenzflächenaktiven Eigenschaften stellen sie die wichtigsten Komponenten in Wasch- und Reinigungsmitteln dar. Unter „Reinigen“ ist die Entfernung von Schmutz zu verstehen. Die größte Menge der Tenside kommt daher in Haushalten und in der Textilindustrie zur Anwendung. Natürlich gibt es eine weitere Reihe bedeutender Verbraucher, von denen Tenside für unterschiedliche Zwecke eingesetzt werden, in der Erdölindustrie z.B. für Bohrlochspülungen, als Netzmittel und Emulsionsspalter bei der Aufarbeitung des Rohöls und zur Gewinnung von Sekundärölen aus bereits ausgebeuteten Lagerstätten. Eine weitere Funktion des Netzmittels ist die Erzielung einer schnelleren Bewegung des Öls für eine bessere Durchdringung der Erdölhorizonte. Weiter kommen

Tenside für die Flotation zum Einsatz. Hierunter wird die Schwimmaufbereitung, also die Abtrennung suspendierter Stoffe aus einem Gemisch durch selektive Oleophilierung der abzutrennenden Substanz verstanden. Darüber hinaus werden sie in der Metallindustrie, in der Photographie als Zusätze in Entwicklungsbädern, in der Lebensmittelindustrie als Reinigungs- und Desinfektionsmittel, in der Landwirtschaft wie in Schädlingsbekämpfungsmitteln für den Pflanzenschutz verwendet. In der kosmetischen Industrie spielen sie in verschiedener Form für die verschiedensten Reinigungszwecke und auch als Emulgatoren eine wichtige Rolle, im Bergbau kommen die grenzflächenaktiven Stoffe (Netzmittel) z.B. unter Tage zum Benetzen und Niederschlagen von Staub zum Einsatz, bei der Brandbekämpfung werden gut schäumende Netzmittel dem Löschwasser zugefügt und in Ölfarben, Lacken und sonstigen Anstrichmitteln bewirken Netzmittel oder Emulgatoren eine bessere Dispergierung der Pigmente und eine günstigere Haftung auf dem Untergrund. ^[10]

2.1.3 Tensideigenschaften

Die besondere Eigenschaften der Tenside erklären sich durch ihren strukturellen Aufbau: Sie besitzen gleichzeitig hydrophile und hydrophobe Molekülgruppen und zeigen daher eine starke Grenzflächenaffinität. ^[24] Wenn Tenside in Wasser gelöst werden, dann können sie sich zu Einzelmolekülen auflösen. Im Bereich niedriger Tensidkonzentration lagern sie sich zunächst an der Grenzphase Wasser/Luft als Adsorptionsschicht an. Durch die Zugabe von weiteren Tensidmolekülen werden die Wassermoleküle von der Oberfläche verdrängt und diese mit Tensidmolekülen vollständig bedeckt. Durch Selbstaggregation können sie die unterschiedlichste geometrische Form annehmen. Die Tensidkonzentration, bei der diese spontane, reversible Selbstaggregation einsetzt, wird als kritische Mizellbildungskonzentration (*cmc*) bezeichnet. Von der kritischen Mizellbildungskonzentration an erfolgt die Bildung kolloidaler Aggregate. Als treibende Kräfte sind primär die Wechselwirkungen zwischen den hydrophoben Molekülteilen anzusehen. ^[12]

In Abbildung 5 sind die Strukturbildung und Aggregationsformen in Tensidlösungen schematisch dargestellt.

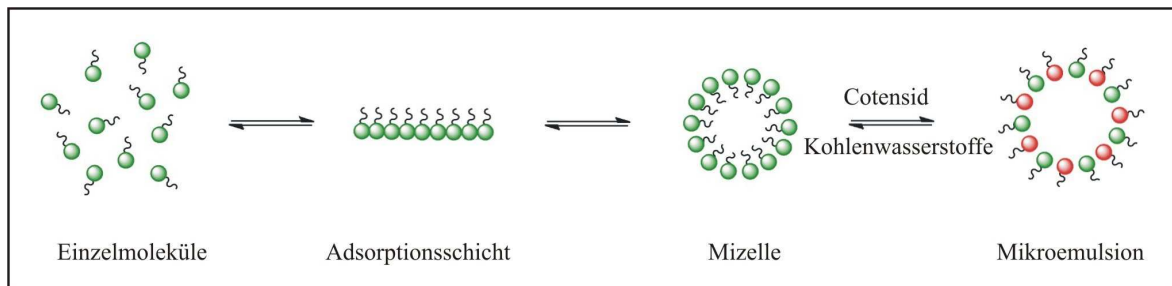


Abb. 5: Strukturbildung und Aggregationsformen in Tensidlösungen. ^[12]

2.2 Mikroemulsionen (ME)

Die erste Beschreibung einer Mikroemulsion, also der Tatsache, dass Öle, Tenside und Wasser transparente und thermodynamisch stabile Mischungen bilden können, wurde von dem englischen Chemiker J. H. Schulman eingeführt. ^[8, 6, 13, 15, 19, 26]

Im Gegensatz zu Emulsionen sind Mikroemulsionen thermodynamisch stabil, d.h. bei Zugabe eines Tensids zu den ansonsten nicht mischbaren Phasen, Wasser und Öl, erfolgt eine spontane Bildung der Mikroemulsion. ^[14, 15] Des Weiteren unterscheiden sich Mikroemulsionen von Emulsionen durch ihre Teilchendimensionen. Während Mikroemulsionen Tröpfchengröße im Nanometerbereich (zwischen 10 und 200 nm) haben können, weshalb sie auch transparent erscheinen, können bei Emulsionen größere Tröpfchen im Mikrometerbereich (zwischen 1 und 90 μm) beobachtet werden. In Abbildung 6 sind Mizellen und Mikroemulsionen in einem Größenvergleich anderen Kolloidsystemen gegenüber gestellt.

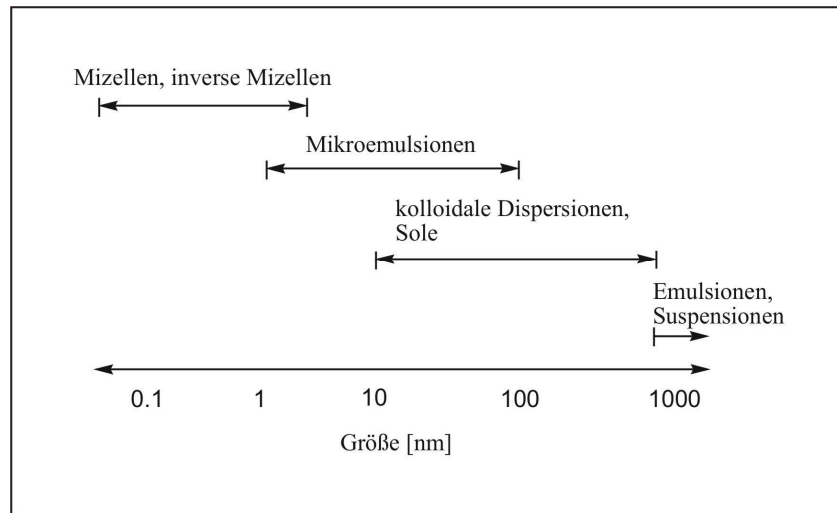


Abb. 6: Abmessung verschiedener Aggregate in kolloidaler Lösung.

Grundsätzlich wird zwischen Wasser-in-Öl-(W/O)- und Öl-in-Wasser (O/W)-Mikroemulsionen unterschieden. Abbildung 7 zeigt die beiden Strukturen der Mikroemulsionen nach Uwe Pfüller. ^[12]

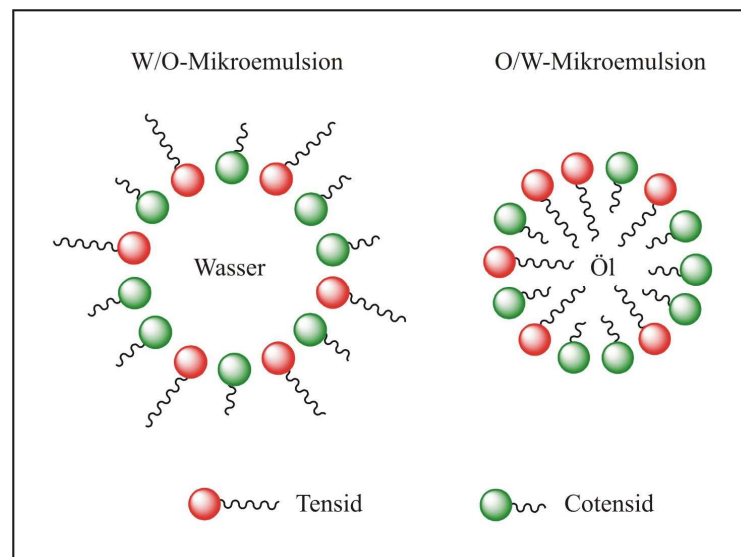


Abb. 7: Tensidassoziate in Wasser/Öl und Öl/Wasser-Systemen. ^[12]

Während bei der (W/O)-Mikroemulsion Wassertröpfchen in Öl gebildet werden, werden bei der (O/W)-Mikroemulsion Öltröpfchen in Wasser gebildet. ^[26] Welcher Mikroemulsionstyp entsteht, also ob sich die (W/O)-Mikroemulsion oder die (O/W)-Mikroemulsion bildet, hängt von dem Einfluss der Kohlenwasserstoffketten und der Tensidkopfgruppe ab. Der Zusatz eines Cotensids verstärkt den Trend der Ketten, die (W/O)-Mikroemulsion auszubilden. Ebenso wird durch den Zusatz von Salz die Bildung der (W/O)-Mikroemulsion bevorzugt.

Weiterhin kann aus dem HLB-Wert (Hydrophilic Lipophilic Balance) ermittelt werden, was für eine Mikroemulsion vorliegt. Der HLB-Wert, der von William Griffin 1949 entwickelt wurde, gibt an, wie ausgeprägt das Gleichgewicht zwischen den hydrophilen Kopfgruppen und den hydrophoben Kohlenwasserstoffresten ist. ^[25] Hierbei wurde zur Klassifizierung eine Zahl zwischen 0 und 20 ausgewählt. Wenn diese Zahl im Bereich zwischen vier und sieben liegt, bilden sich (W/O)-Mikroemulsionen, und bei größeren Werten zwischen neun und zwanzig entstehen (O/W)-Mikroemulsionen. Bei einem HLB-Wert von 10 löst sich das Tensid gleichermaßen in Öl und Wasser. Weiterhin ist der HLB-Wert von der Temperatur abhängig. Wird die Temperatur erhöht, können die Wechselwirkungen eines hydrophilen Tensids soweit abnehmen, dass eine Umkehrung des Emulsionstyps von O/W- zum W/O-System eintritt. Dieser Punkt wird als Phaseninversionstemperatur bezeichnet. ^[17]

Es gibt zahlreiche Arbeiten, die sich mit der Struktur von Mikroemulsionen beschäftigen haben. ^[18, 19, 20] In einer Mikroemulsion können sich viele unterschiedliche Strukturen ausbilden. Nach Winsor stellen sich in einem Mehrstoffsystem (Tensid, Cotensid, Öl und Wasser) verschiedene Phasengleichgewichte ein. ^[18, 15] Es gibt zusätzlich zu den bekannten (W/O)- und (O/W)-Mikroemulsionstypen die bikontinuierliche Mikroemulsion. Diese Mikroemulsion ist mit einem Schwamm vergleichbar. Eine andere Bezeichnung ist die L₃-Phase. ^[16] Hierbei bilden die Wasser- und Ölbereiche und das Tensid, das sich überwiegend an der Grenzfläche zwischen Öl und Wasser befindet, zusammen die bikontinuierliche Mikroemulsion. In Abbildung 8 ist der Aufbau einer schwammartigen, bikontinuierlichen Mikroemulsion dargestellt.

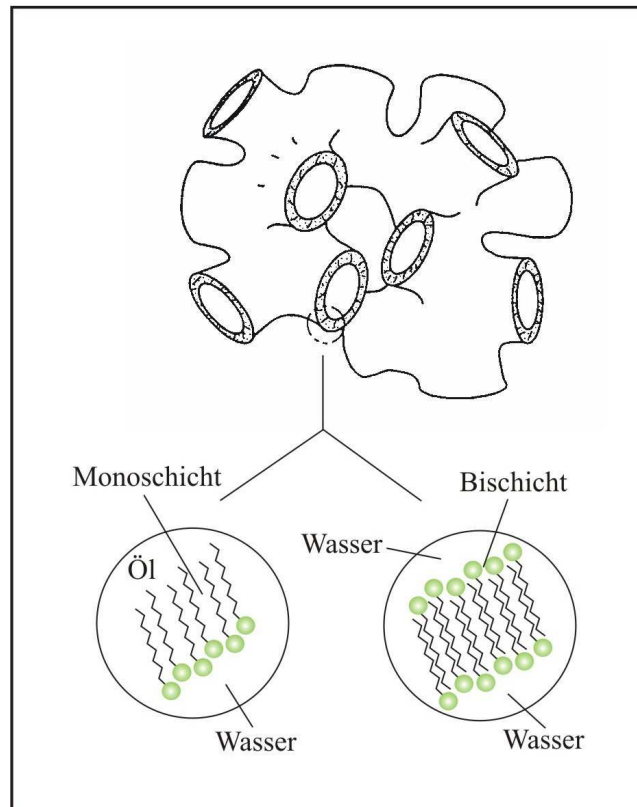


Abb. 8: Aufbau einer schwammartigen, bikontinuierlichen Mikroemulsion. ^[18]

2.2.1 Anwendungen von Mikroemulsionen

Mikroemulsionen sind ausgezeichnete Lösungsmittel. Sie können sowohl polare als auch unpolare Verbindungen lösen. Aus diesem Grund haben sie in vielen Bereichen Anwendungen gefunden. ^[18, 21] Sie können als Reaktionsmedium und bei Emulsionspolymerisationen verwendet werden. Weiterhin werden sie bei photochemischen oder enzymatischen Reaktionen eingesetzt. Dadurch ist es möglich, die verschiedenen Löslichkeiten der Reaktanden auszunutzen, um ihre Umsetzungen in ihrem Ablauf beeinflussen zu können. In der tertiären Erdölförderung spielen sie eine wichtige und bedeutende Rolle. ^[18, 21, 23] Da die Mikroemulsion eine extrem niedrige Grenzflächenspannung hat, kann sie Erdöl aus kapillaren Poren ölhaltiger Schiefergesteine extrahieren. Bei der Synthese von Nanopartikeln spielen sie ebenfalls eine bedeutende Rolle. ^[21, 22] Sowohl in der Pharmazie als auch im Pflanzenschutz haben sie eine Anwendung in Form von „Nanotabletten“. Es können Tabletten oder auch Kapseln im Nanometerbereich zur gesteuerten Wirkstofffreisetzung hergestellt werden. Beispielsweise nimmt eine (W/O)-Mikroemulsion wasserlösliche Wirkstoffe, wie Medikamente,

Impfstoffe, Herbizide oder Pestizide auf. Des Weiteren sind sie in der Medizin als Blutersatz einsetzbar. Somit ist die Möglichkeit gegeben, künstliche Lungen betreiben zu können. ^[18]

2.2.2 Charakterisierung von Mikroemulsionen

Es gibt unterschiedliche Methoden, die für die Charakterisierung von Mikroemulsionen angewendet werden können. Einige von vielen Methoden sind zum Beispiel Viskositäts- und elektrische Leitfähigkeitsmessungen, dynamische und statische Lichtstreuung, Röntgenkleinwinkel- und Neutronenstreuung, Rasterelektronen- und Atomkraftmikroskopie.

Falls ein Mehrkomponentensystem vorliegen sollte, kann die elektrische Leitfähigkeitsmessung behilflich sein um festzustellen, ob dies zutreffend ist oder nicht. Durch Kleinwinkel-Neutronenstreuung (SANS) können Strukturinformationen über Mikroemulsionen und die gebildeten Tensidassoziate erhalten werden. ^[12] Mit Hilfe der statischen Lichtstreuung kann sowohl die Form als auch die Molekülmasse ermittelt werden. Die dynamische Lichtstreuung kann Aussage zur Größe liefern.

2.3 Eisen

Eisen ist das bedeutendste Spurenelement im menschlichen Organismus und besitzt durch seine Beteiligung an einer Vielzahl biochemischer Reaktionen eine wichtige Bedeutung im Stoffwechsel. Durch sein Vorhandensein ist Eisen als Zentralatom im Hämoglobin sehr eng mit der Bindung von Sauerstoff und Kohlendioxid und mit der Blutneubildung und anderen Funktionen des Hämoglobins verbunden. Neben dem Vorkommen im roten Blutfarbstoff findet sich Eisen an eine Vielzahl von Proteinen gebunden. Eine seiner wichtigsten Hauptaufgaben im Körper ist der Transport von Sauerstoff und Elektronen. Letzteres ist leicht nachvollziehbar, da Eisen leicht von der zweiwertigen Form in die dreiwertige oxidiert und auch reversibel wieder zurück reduziert werden kann. Mithilfe des Speicherproteins Ferritin wird Eisen hauptsächlich in der Leber, in der Muskulatur und im Knochenmark, aus denen es im Bedarfsfall (z.B. bei Nahrungsmangel) freigesetzt werden kann, vorrätig gehalten. ^[41, 51, 52]

2.3.1 Eisenoxide

Von Eisen gibt es reichhaltige Eisenoxide. Eisenoxide und -hydroxide, hier der Einfachheit halber als Eisenoxide bezeichnet, spielen in einer Vielzahl von Disziplinen eine wichtige Rolle, wie z.B. in der ökologischen und industriellen Chemie, Mineralogie, Geologie, Biologie, Medizin und noch in vielen weiteren Gebieten, die hier nicht alle erwähnt werden können. ^[39]

Ein besonderes Merkmal der Eisenoxide ist ihre auffällige Farbe. Dabei können folgende Farben in Erscheinung treten: lila, rot, braun, orange, gelb, schwarz, und grünlich blau (Grüner Rost). Zum Teil können diese Farben auch zur Diagnose herangezogen werden. So kann festgestellt werden, um welches Mineral es sich handeln könnte. Während für Hämatit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) die Farbe rot charakteristisch ist, ist für Magnetit die Farbe schwarz das kennzeichnende Merkmal. ^[39]

Nach dem Phasendiagramm von A. Muan und E.F. Osborn sind nur drei thermodynamisch stabile Eisenoxide bekannt. ^[43] Mit steigendem Oxidationsgrad wird von *Wüstit* (FeO), *Magnetit* (Fe_3O_4) und *Hämatit* ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) gesprochen.

Wüstit ist ein schwarzes metastabiles Mineral. Die Kristallisation des zweiwertigen Eisens erfolgt hier in einer defektreichen NaCl-Struktur auf den Oktaederlücken. ^[39] Die Sauerstoffanionen bilden eine dichteste Kugelpackung.

Hämatit dagegen ist ein rotes Mineral, das Fe^{3+} enthält. Der Name bezieht sich auf die Farbe, nach dem griechischen Wort „haima“ = Blut. Es kristallisiert in der Korundstruktur. ^[39] Die Sauerstoffionen bilden eine leicht verzerrte hexagonale Kugelpackung ^[42], in der 2/3 der Oktaederlücken mit jeweils einem Fe^{3+} -Ion besetzt sind. ^[54, 56]

Eine weitere metastabile Modifikation ist Maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). ^[54-57] Maghemit ist ein rot-braunes ferrimagnetisches Mineral, welches eine vom Magnetit abgeleitete Struktur besitzt. Der Unterschied zum Magnetit besteht darin, dass bei Maghemit nur dreiwertiges Eisen existiert. Die Sauerstoffanionen bilden eine kubisch dichteste Packung.

Magnetit ist ein schwarzes ferrimagnetisches Material. Die Struktur von Magnetit ist ebenfalls kubisch. ^[58] Es enthält sowohl Fe^{2+} als auch Fe^{3+} -Ionen. Beim Magnetit besetzen gleichviele Fe^{2+} und Fe^{3+} -Ionen $\frac{1}{4}$ der Oktaederlücken und $\frac{1}{8}$ der Tetraederlücken Fe^{3+} -Ionen. Die Aufteilung der zwei- und dreiwertigen Ionen erfolgt nach dem Muster des inversen Spinells. Die Herstellung von Magnetit kann auf verschiedene Art und Weise

erfolgen. In den letzten Jahrzehnten wurde die Synthese intensiv erforscht. Besonders viele Publikationen beschreiben effiziente Synthesewege für stabile, formkontrollierte und monodisperse magnetische Nanopartikel. Bei einer Methode wurde Magnetit z.B. aus einer Fe(II)-Lösung bei 100°C synthetisiert. ^[44] Eine weitere Methode war, Magnetit bei verschiedenen Temperaturen und pH-Werten durch das Mischen von Eisensulfatlösung mit Natronlauge und Oxidation mit Luftsauerstoff herzustellen. ^[45] Dabei wurde der pH-Wert nicht konstant gehalten. Das Mischungsverhältnis von Eisensulfat zu NaOH wurde variiert. Wenn der pH-Wert zu Beginn zwischen 9 und 10 zeigte, dann erfolgte die Magnetitbildung direkt aus dem Fe(OH)₂. Falls die Lösungen einen geringeren pH-Wert zeigten, wurde Magnetit über den Vorläufer Grüner Rost bzw. eine Mischung von Grünem Rost und Fe(OH)₂ gebildet. Eine weitere Arbeit beschäftigte sich mit der Magnetitherstellung durch Mitfällung. ^[46] Die Mitfällung ist eine einfache Methode, Eisenoxide, wie Fe₃O₄, aus wässrigen Fe²⁺/Fe³⁺-Salzlösungen durch Zugabe einer Base, wie Ammoniak, in einer Inertgasatmosphäre bei Raumtemperatur oder leicht erhöhter Temperatur herzustellen. Dabei hängt die Form und Größe der Partikel stark vom verwendeten Salz (z.B. Chloride, Sulfate, Nitrate), dem Fe²⁺/Fe³⁺-Verhältnis, der Reaktionstemperatur, dem pH-Wert und der Ionenstärke des Mediums ab. ^[6] Eine weitere einfache und schnelle Methode, womit sich auch in dieser Arbeit beschäftigt wurde, bietet die Herstellung von Magnetit mittels zweier inverser Mikroemulsionen. ^[49] Wasser-in-Öl-Mikroemulsionen (W/O-Mikroemulsionen) bestehen aus nanometergrossen Wassertröpfchen bzw. inversen Mizellen. Sie kommen als Nanoreaktoren für die Partikelbildung zum Einsatz. ^[50] Zur Synthese werden zunächst zwei Mikroemulsionen angesetzt. Eine Mikroemulsion enthält in der wässrigen Phase das zu reduzierende Metallsalz, wie z.B. das Eisensulfat, die andere ein Reduktionsmittel, wie Ammoniak. Die Partikelbildung wird durch Mischen der beiden Mikroemulsionen initiiert. Aufgrund des dynamischen Austauschprozesses zwischen den einzelnen Wassertröpfchen erfolgt beim Vermischen der Mikroemulsionen auch ein Vermischen der Reaktanden in den Tröpfchen. Durch die chemische Reduktionsreaktion entstehen die einzelnen Fe₃O₄-Nanopartikel innerhalb der Wassertröpfchen.

Abbildung 9 gibt eine Übersicht, wie aus Fe(II)/Fe(III)-Lösungen Eisenoxide und -hydroxide hergestellt werden können, und über die dafür benötigten Bedingungen.

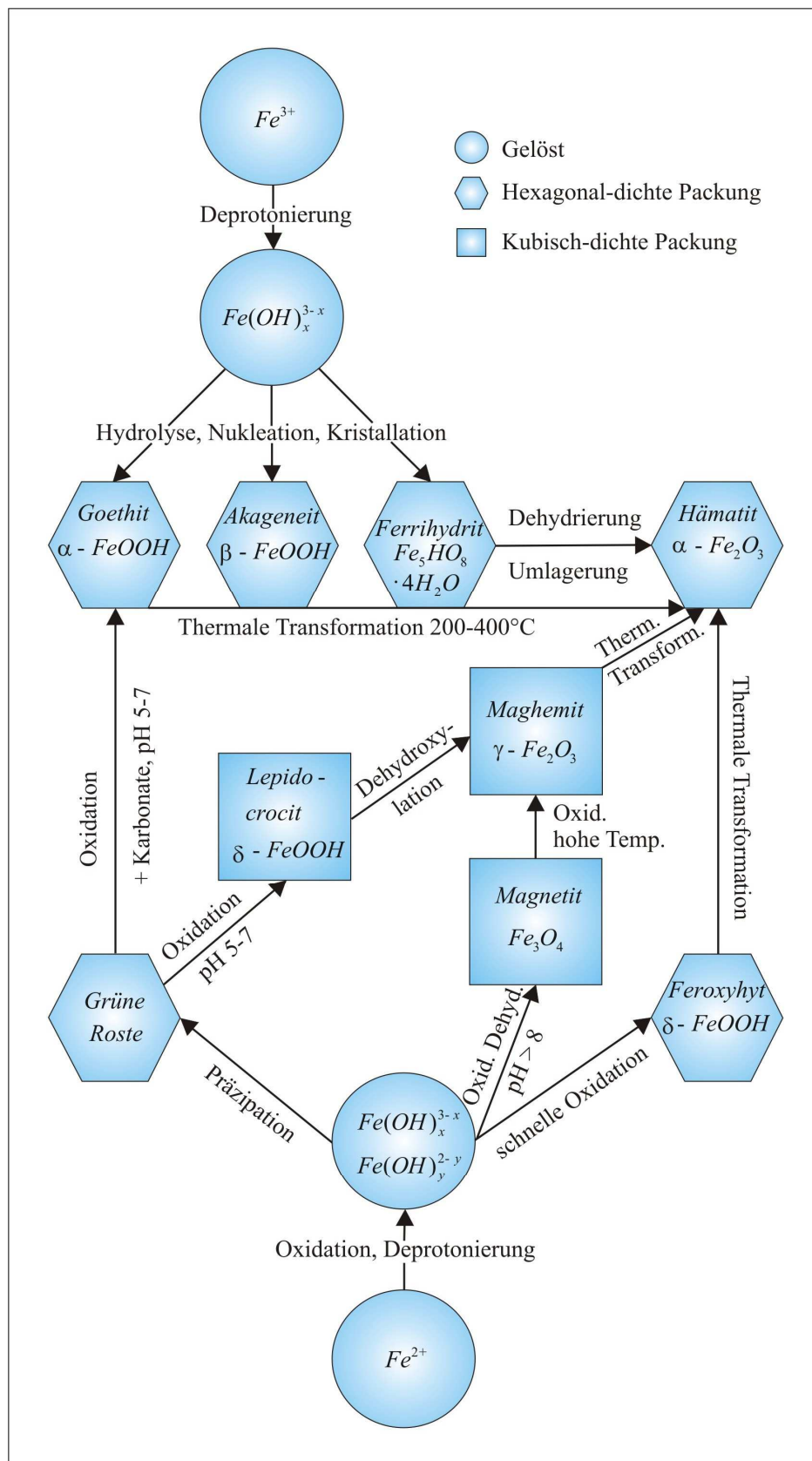


Abb. 9: Schematische Darstellung zur Bildung von Eisenoxiden und -hydroxiden. ^[39]

2.3.2 Magnetismus

Ursache des Magnetismus sind die in Atomen befindlichen Elektronen. Zum Auftreten eines magnetischen Feldes tragen sowohl ihre Bahn-Bewegung um den Atomkern wie auch ihre Eigendrehung (Spin) bei, denn bewegte elektrische Ladungen erzeugen ein Magnetfeld. Dabei sind folgende Grundgrößen des magnetischen Feldes von Bedeutung: die Größen H (magnetische Feldstärke) und B (magnetische Induktion oder Flußdichte). Denn H ist die der Ursache (Bewegung von Ladungsträgern) und B die der Wirkung (Kraft auf bewegte Ladungsträger) zugeordnete Größe. Weitere Größen sind das magnetische Moment μ eines magnetischen Dipols und der magnetische Fluß Φ (Produkt aus Flußdichte und Querschnittsfläche).

Im Vakuum gilt: ^[40, 47, 48]

$$B = \mu_0 H \quad \text{Gl. (1)}$$

Bei Anwesenheit von Materie gilt:

$$B = \mu_r \mu_0 H \quad \text{Gl. (2)}$$

mit μ_r als dimensionslose Proportionalitätskonstante oder auch als Permeabilitätszahl (relative magnetische Permeabilität, Durchlässigkeit) genannt.

Durch Addition einer Feldgröße kann die Beschreibung des Werkstoffeinflusses folgendermaßen erfolgen:

$$B = \mu_0 H + J \quad \text{Gl. (3)}$$

mit: J = magnetische Polarisierung, wobei $J = \mu_0 M$ (M = Magnetisierung).

Für die magnetische Suszeptibilität folgt aus (2) und (3):

$$\kappa = \mu_r - 1 = \frac{1 \cdot J}{\mu_0 \cdot H} = \frac{M}{H} \quad \text{Gl. (4)}$$

Hinsichtlich des Zahlenwertes und des Vorzeichens der Suszeptibilität werden die Materialien in drei Gruppen eingeteilt: ^[40, 48]

- 1) **Diamagnetische Stoffe** ($\mu_r < 1$, $\kappa < 0$) zeigen die Tendenz, aus einem Magnetfeld herauszuwandern. Wenn die Atome, Ionen oder Moleküle aller Stoffe eine abgeschlossene Schale oder Unterschale haben, dann sind sie diamagnetisch. Sie besitzen kein resultierendes magnetisches Moment, da sich die Spinnmomente und die Bahnmomente der Elektronen kompensieren.

- 2) **Paramagnetische Stoffe** ($\mu_r > 1$, $\kappa > 0$) neigen dazu, in ein Magnetfeld hineinzuwandern. Wenn Atome, Ionen und Moleküle ungepaarte Elektronen haben, dann besitzen sie ein permanentes magnetisches Moment. Ohne äußeres Feld ist die Materie unmagnetisch, da die Dipolmomente in allen Richtungen statistisch verteilt sind. Wenn ein äußeres Feld angelegt wird, so richten sich die magnetischen Momente in Feldrichtung aus und es entsteht eine magnetische Polarisierung (oder Magnetisierung), die dem äußeren Feld gleichgerichtet ist.
- 3) **Ferromagnetische Stoffe** ($\mu_r \gg 1$, $\kappa \gg 1$) können selbst starke Magnetfelder erzeugen. Elementare magnetische Momente weisen eine parallele Ordnung auf. Die Bereiche gleicher Magnetisierung werden „Weißsche Bezirke“ oder magnetische „Domänen“ genannt. Bei hohen Temperaturen wird die magnetische Ordnung aufgebrochen (Phasenübergang). Dann sind die Ferromagnete nur noch paramagnetisch. Die Temperatur, ab der die ferromagnetische Ordnung verschwindet, wird als Curie-Temperatur T_c bezeichnet.

Abbildung 10 zeigt drei grundsätzlich mögliche Arten der Ordnungszustände:

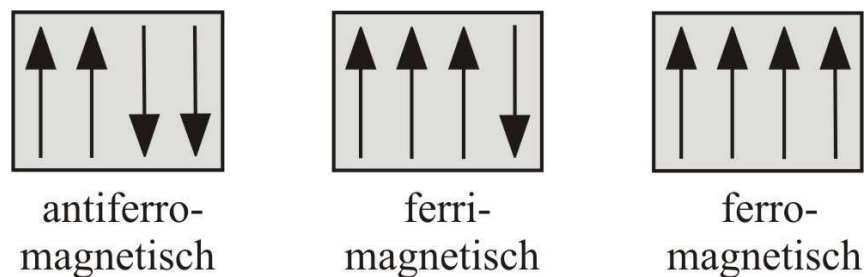


Abb. 10: Ordnungszustände bei magnetischen Materialien. ^[47]

Abbildung 11 gibt eine Übersicht, welche Elemente welches magnetisches Verhalten bei Raumtemperatur aufweist.

Legend:

- diamagnetisch
- paramagnetisch
- ferromagnetisch

										VIIIa																					
										IIIa IVa Va VIA VIIa																					
1 H														5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne												
3 Li	4 Be											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar														
11 Na	12 Mg											19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr		
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe														
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn														
87 Fr	88 Ra	89 Ac																													
																		58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
																		90 Th	91 Pa	92 U											

Abb. 11: Magnetisches Verhalten der Elemente bei Raumtemperatur. ^[47]

Diamagnetisch sind beispielsweise die Edelgase, die Halogene und die Halbleiter Bor, Silizium, Germanium und Selen, sowie die Metalle Kupfer, Silber und Gold. Paramagnetisch sind die Alkalimetalle, die meisten Übergangsmetalle und die Seltenen Erden. Auffällig ist, dass Sauerstoff als einziges Gas ein paramagnetisches Verhalten zeigt. Die Elemente Eisen, Kobalt und Nickel dagegen zeigen bei Raumtemperatur ein ferromagnetisches Verhalten.

2.3.3 Oberflächen-Plasmon-Resonanz

Die Oberflächen-Plasmon-Resonanz ist ein physikalisch-optischer Prozess, der auftritt, wenn ein dünner Metallfilm auf einer Oberfläche durch polarisiertes Licht im Grenzwinkel der Totalreflexion getroffen wird. ^[53]

Wenn die Oberfläche mit einem dünnen Metallfilm beschichtet und die Energie der Photonen ausreichend ist, kann es zu Wechselwirkungen mit den freien Elektronen in der Metallschicht kommen, wobei die Photonen absorbiert und in Plasmonen umgewandelt werden. Unter diesen Bedingungen wird das Licht in der Grenzfläche absorbiert. Das Ergebnis ist ein starker Abfall der reflektierten Lichtenergie. Ebenso geht dabei die

Energie des Lichts auf das Plasmon in Form von Anregungsenergie über. Wenn die Energie des eingestrahnten Lichts mit der Energie der Plasmon-Anregungsenergie übereinstimmt, dann liegt Resonanz vor. ^[53]

Wichtig ist, dass die Oberflächen-Plasmon-Resonanz von den Eigenschaften des Metallfilms, der Wellenlänge des einfallenden Lichtstrahls und dem Brechungsindex der Lösung abhängig ist. Die Temperatur spielt ebenso eine entscheidende Rolle bei der Messung. Denn der Brechungsindex ist von der Temperatur abhängig. Beeinflussbar ist die Plasmonresonanz u.a. durch die Größe der kolloidalen Teilchen, aber auch durch die chemische Umgebung, d.h. vom eingesetzten Lösungsmittel. ^[53]

Die Oberflächen-Plasmon-Resonanzerscheinung tritt nur bei Metallen auf, die über bewegliche („freie“) Elektronen verfügen, welche vom Licht angeregt und in Resonanz gebracht werden können. Diese Erscheinung kann neben dem Metall Eisen auch Gold, Silber und Kupfer zeigen. ^[53]

2.4 Nanopartikel

Die Nanochemie ist ein Forschungsgebiet, das sich mit der Synthese und Anwendung von Nanopartikeln unterschiedlicher Größe und Form beschäftigt. ^[1] Die Zahl der jährlichen Publikationen zu Nanopartikeln zeigen, dass sie eine bedeutende Position erreicht hat. Der Begriff „Nanopartikel“, der im Englischen als „small particles“ bezeichnet wurde, wurde erstmals in den 1980er Jahren veröffentlicht. ^[59] Die Bedeutung von Nanopartikeln ist sehr groß, da sie eine wichtige Rolle in unserem Leben einnehmen, sei es in Form von Proteinkomplexen und anderen Zellbestandteilen oder in Form von Viren. Des Weiteren treten sie in Form von kolloidalen Partikeln im Trink-, Oberflächen- und Meerwasser und als Aerosole auf. Die Zahl der Produkte mit Nanopartikeln wächst, weil sie wichtige unterschiedliche Funktionen erfüllen. So enthalten zum Beispiel Sonnenschutzmittel Titandioxid- und Zinkoxidpartikel, um die Haut vor UV-Strahlen zu schützen. In der Lebensmittelindustrie finden sie Anwendung als Hilfs- und Zusatzstoffe. Weiterhin kommen sie als Dispersionsfarben und als Klebstoff zum Einsatz. Auch magnetische Nanopartikel besitzen ein hohes Einsatzpotential in verschiedenen Bereichen, wie z.B. als magnetische Flüssigkeiten, in der Katalyse, in Biotechnologie, Biomedizin und bei der Kernresonanzspektroskopie. Im medizinischen Bereich können die pharmazeutischen Wirkstoffe in nanopartikulärer Form im Körper zielgerichtet dem Ort der gewünschten Wirkung zugeführt werden. ^[60, 61, 62]

2.4.2 Konzepte zur Synthese von Nanopartikeln

Die Herstellung von Nanopartikeln bestimmter Größe, Form und Funktion stellt auch heutzutage eine große Herausforderung dar. Aber dennoch stehen inzwischen viele und unterschiedliche Synthesemethoden zur Präparation von Nanopartikeln zur Verfügung, die vielfältige Anwendungen in allen Bereichen von Nanowissenschaften und Nanotechnologie ermöglicht haben. [64, 67-73] Beispielsweise ist eine dieser Synthesemethoden das sogenannte Feinmahlen bei dem kugelförmige Nanopartikel hergestellt werden können. Dieses Verfahren kommt zur Anwendung, wenn z.B. Nanopartikeln aus Eisenoxid für ferrofluide Dispersionen hergestellt werden. Eine andere Alternative stellt die Kolloid-Methode dar. Mit Hilfe dieser Methode können Nanopartikel synthetisiert werden, die in ihrer Form und ihrer Größenverteilung wesentlich einheitlicher sind als jene, die durch Mahlen hergestellt werden. Des Weiteren können Metall- und Metalloxid Nanopartikel in mizellaren Nanoreaktoren hergestellt werden. Diese werden im Innern der Mizelle eingeschlossen und dann reduziert oder oxidiert. Bei der Herstellung von Nanopartikeln ist die Überführung grobkristalliner Syntheseprodukte in feinteilige Dispersionen mit einer Teilchengröße von 10 bis 500 nm eine weitere wichtige Aufgabe. Dafür gibt es zwei Möglichkeiten, welche in Abbildung 13 schematisch veranschaulicht wird. Die Rohware kann durch Mahlprozesse mechanisch zerkleinert werden, aber auch durch Fällung, Kondensation oder durch gezielte Syntheseführung können die Nanoteilchen hergestellt werden. [60, 62]

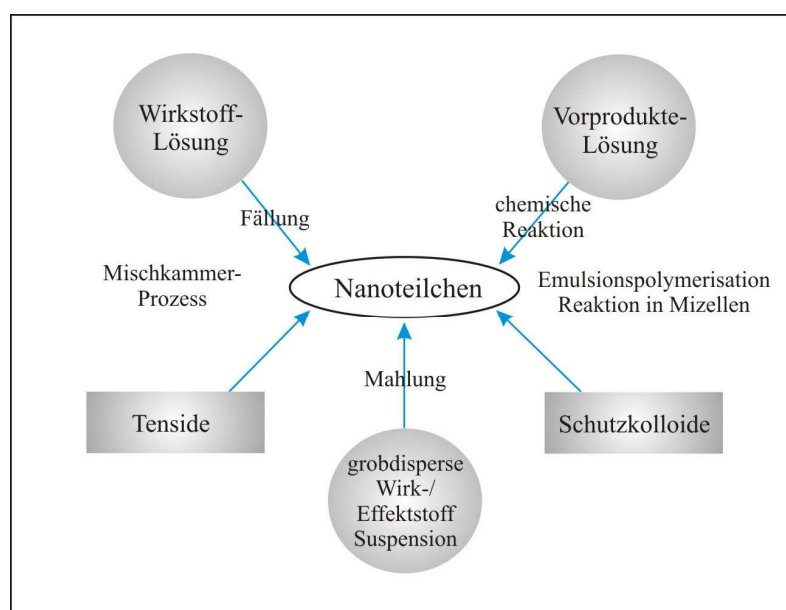


Abb. 13: Präparationsmethoden von Nanopartikeln. [60]

Dabei besteht der Unterschied zwischen einem Fällungs- und Kondensationsverfahren darin, dass bei der Fällung Zusatzstoffe wie Tenside und Polymere die Funktion grenzflächenaktiver kolloidaler Stabilisatoren übernehmen.

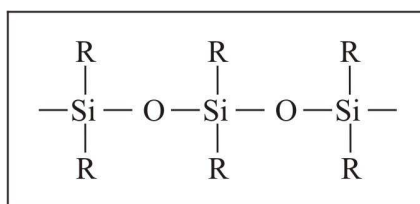
2.4.3 Herstellung der Nanopartikeln durch Einsatz von Mikroemulsionen

Eine weitere einfache und schnelle Methode bietet die Synthese von Nanopartikeln mittels zweier inverser Mikroemulsionen. [49, 50, 63, 64, 65, 66, 69] Eine Mikroemulsion ist, wie in Abschnitt 2.2 erwähnt wurde, eine thermodynamisch stabile, isotrope Dispersion zweier nichtmischbarer Flüssigkeiten, bei der die Mikrodomäne einer oder beider Flüssigkeiten durch einen Grenzflächenfilm aus Tensidmolekülen stabilisiert wird. Bei W/O-Mikroemulsionen ist die wässrige Phase als Nanotropfen dispergiert und von einer Monoschicht aus Tensidmolekülen in der kontinuierlichen Kohlenwasserstoffphase umgeben. Durch Mischung zweier Mikroemulsionen, die die gewünschten Reaktanden enthalten, kollidieren, koaleszieren und zerfallen die Mikrotröpfchen kontinuierlich und bilden letztendlich einen Niederschlag. Mit Hilfe der Mikroemulsionsmethode können Nanopartikel sowohl als Kugeln als auch als Röhren hergestellt werden. Da die Nanopartikeln instabil sind, spielt bei der Synthese die Stabilisierung der Partikel eine entscheidende und wichtige Rolle. Um Agglomeration oder Oxidation zu verhindern, können die Partikel entweder mit organischen oder anorganischen Komponenten beschichtet werden. Des Weiteren können sie auch in eine dichte Matrix eingebettet bzw. mit Oxiden zur Reaktion gebracht werden. Generell lassen sich zur Stabilisierung elektrostatische oder sterische Oberflächeneigenschaften nutzen. [62]

Die in dieser Arbeit hergestellten Fe_3O_4 -Nanopartikel wurden sofort nach der Synthese mit Polyorganosilanen verkapselt und mussten daher nicht auf zusätzliche Art stabilisiert werden.

2.5 Silikone

Silikone gehören zur Gruppe der siliziumorganischen oder Organosilizium-Verbindungen. Das wichtigste Kennzeichen ist, dass mindestens eine direkte Si-C-Bindung im Molekül vorkommt. Der Begriff Silikon wurde in Analogie zu Keton gebildet, weil die Baueinheit der Silikone (R_2SiO) einem Keton (R_2CO) ähnelt. Silikone bestehen aus polymeren Verbindungen, in denen Silizium-Atome über Sauerstoff-Atome verknüpft sind. Solche Polymere werden als Polyorganosiloxane bezeichnet. Auch in der wissenschaftlichen Nomenklatur werden die Silikone mit Polyorganosiloxane gekennzeichnet. Die Namensbildung beruht auf der Formulierung der Si-O-Si Bindung als Siloxan Bindung. Auch wenn der Name Silikon weiterhin verwendet wird, so geschieht dies aus Gründen sprachlicher Einfachheit. Ein einfaches lineares Silikon oder Polysiloxan ist nach dem folgenden Schema aufgebaut: ^[77, 78]



R. organische Gruppe

Abb. 14: Allgemeiner Aufbau der Silikone.

Wenn in den Polymeren Si-Atome direkt miteinander verknüpft sind, so ist die Rede von Polysilanen. Polymere mit NH-Brücken heißen Polysilazane und mit S-Brücken werden als Polysilthiane bezeichnet. ^[78]

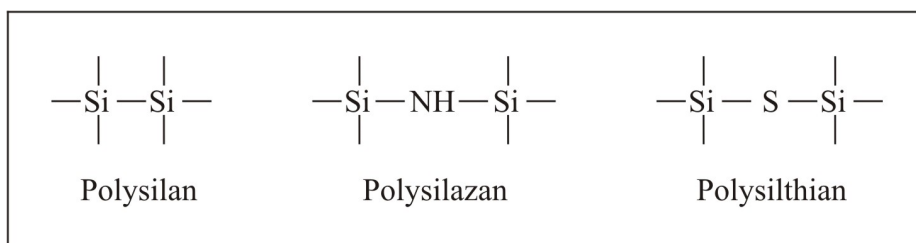


Abb. 15: Schematische Darstellung der Polymere.

In den 30er und 40er Jahren wurden die Polysiloxane entwickelt und sind seitdem die bedeutendsten anorganischen Polymere in der Industrie und Wirtschaft. Sie zeichnen sich durch eine Reihe von nützlichen Eigenschaften wie Hydrophobie aus. Da sie eine hohe

Durchlässigkeit haben, kommen sie bei weichen Kontaktlinsen und künstlicher Haut zum Einsatz. ^[75]

Eine Si-O-Doppelbindung ist im Gegensatz zur C-O-Doppelbindung bei niedrigeren Temperaturen nicht stabil. Die Tendenz zur Einfachbindung bewegt Silizium dazu, sich mit Sauerstoff zu polymeren Verbindungen zu vereinigen. Kohlenstoff dagegen bevorzugt mit Sauerstoff Einzelmoleküle zu bilden. ^[78]

Die Funktionalität spielt in der Silikonchemie eine wichtige Rolle. Je nach Anzahl und Art der organischen Gruppen, die an das Silizium gebunden sind, werden die Eigenschaften der Silikone bestimmt. Wenn neben der organischen Gruppe auch der Wasserstoff als Substituent am selben Siliziumatom beteiligt ist, hat dieses Silikon die Eigenschaft, unter milden Bedingungen vom flüssigen in den harzartigen Zustand überzugehen. ^[80]

Die allgemeine Zusammensetzung einer Siloxaneinheit wird durch Gleichung 5 beschrieben. ^[78]



mit:

n = Anzahl der Organogruppe (1 bis 3)

Jedes Sauerstoffatom fungiert als Brückenbildner zwischen je zwei Siliziumatomen und ist damit jedem Siliziumatom nur zur Hälfte zuzurechnen. ^[78]

Bei den organischen Halogensilanen ermöglicht das Halogen, das an das Siliziumatom gebunden ist, die Bildung von –Si–O–Si– Brücken. Je mehr Halogenatome an das Siliziumatom gebunden sind, desto mehr Brückenbildungen können entstehen. Daher wird von der Anzahl der funktionellen Gruppen des Siliziums gesprochen. Da Silizium vierwertig ist, kann es maximal tetrafunktionell sein (siehe Tabelle 2). ^[80]

Tabelle 2: Herkunft, Funktionalität und Einsatzbereiche der Silikon-Einheiten ^[76]

Ausgangsverbindung	Symbole	Funktionalität	Einsatzbereiche
$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ Monochlortrimethylsilan	„M“	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{Si}-\text{O}_{1/2} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ monofunktionell	Kettenabbruch bei Silikonölen: Trimethylsilyl- Schutzgruppe
$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ Dichlordimethylsilan	„D“	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{Si}-\text{O}_{2/2} \\ \\ \text{O}_{2/2} \end{array}$ difunktionell	lineare Siloxanpolymere Silikon-Öle: -Kautschuk, -Elastomere
CH_3SiCl_3 Trichlormonomethylsilan	„T“	$\begin{array}{c} \text{O}_{3/2} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{Si}-\text{O}_{3/2} \\ \\ \text{O}_{3/2} \end{array}$ trifunktionell	Silikon-Harze Lacke, Imprägniermittel, Bautenschutz
SiCl_4 Tetrachlorsilan	„Q“	$\begin{array}{c} \text{O}_{4/2} \\ \\ \text{O}_{4/2}-\text{Si}-\text{O}_{4/2} \\ \\ \text{O}_{4/2} \end{array}$ tetrafunktionell	Silikon-Harze

2.5.1 Bildung von Polysiloxanen

Zur Herstellung von Polysiloxanen sind Polymerisationsreaktionen notwendig um aus niedermolekularen Monomeren Polymere herstellen zu können. Auf Grund der reaktiven funktionellen Gruppe haben Organochlorsilane eine sehr große technische Bedeutung als Silikonmonomere. Um Polysiloxane herzustellen werden die Monomere durch zwei Verfahrensschritte verarbeitet.

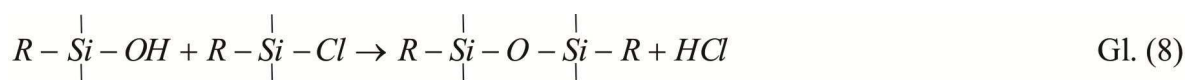
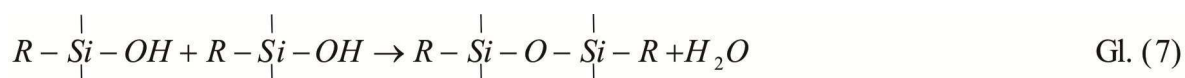
Der erste Schritt, Organochlorsilane in Polysiloxane überführen zu können, ist die Hydrolyse. Aufgrund der hohen Reaktionsfähigkeit der Chlor-Siliziumbindungen reagieren

sie mit Wasser zu Organosilanolen unter hydrolytischer Abspaltung des Chlors. Das Chlor wird also durch die Hydroxogruppe, OH, ersetzt. Die bei der Hydrolyse der Chlorsilane freiwerdende Salzsäure hat eine beschleunigende Wirkung auf die Kondensation. Des Weiteren verläuft diese Reaktion umso schneller, je mehr OH-Gruppen an einem Siliziumatom vorhanden sind. Folgende Faktoren, wie die Menge des eingesetzten Wassers, die Temperatur und saure oder basische Zusätze, haben einen großen Einfluss auf die Eigenschaften der Silikonendprodukte. ^[81]

Wenn wir die Kohlenwasserstoffreste mit R bezeichnen, dann gilt für die Hydrolyse der Chlorsilane folgende Reaktionsgleichung:



Die anschließende Reaktion ist die Polykondensation. Hierbei gebildete Organosilanole neigen mehr oder weniger zur spontanen Kondensation. Die Neigung der Silanole zu spontaner Kondensation hängt von ihrem molekularen Bau sowie von den Hydrolysebedingungen ab. Die Kondensationsneigung der Silanole ist umso geringer je kleiner die Zahl der OH-Gruppen ist, die an das Si-Atom gebunden sind. ^[77] Die Silanolmoleküle können entweder mit weiteren Silanolmolekülen spontan unter Abspaltung von Wasser reagieren oder es werden reaktionsfähige Organochlorsilane verwendet. Als Produkt wird jeden Fall ein zweidimensionales Netzwerk aus Polysiloxanen erhalten.



2.6 Grundlagen der Messmethoden

2.6.1 Allgemeine Grundlagen der Lichtstreuung

Eine Erklärung, was unter Lichtstreuung verstanden wird, wird in den meisten Lehrbüchern folgendermaßen geschildert:

Wenn Licht auf Materie trifft, so regt es die Elektronen an, die ihrerseits wieder Licht aussenden können. Ob es sich um einen vollständig homogenen Körper, wie z.B. um einen perfekten Kristall, oder inhomogenen Körper, wie z.B. einen nicht perfekten Körper oder eine Lösung, die Fremdkörper enthält, handelt, spielt eine wichtige Rolle. Denn während bei einem homogenen Körper die gestreuten Wellen in allen Raumrichtungen interferieren, wird bei einem inhomogenen Körper die Strahlung gestreut. ^[82]

Lichtstreuung ist eine häufig verwendete Methode zur Charakterisierung von Kolloidteilchen in Lösung. Bei der Lichtstreuung kann zwischen statischer (SLS) und dynamischer (DLS) Lichtstreuung unterschieden werden. ^[88] Während die statische Lichtstreuung das mittlere Molekulargewicht, thermodynamische Parameter wie den zweiten Virialkoeffizienten und den Trägheitsradius von Teilchen bestimmt und ebenso Aufschluss über Form und Größe der Moleküle liefert, gibt die dynamische Lichtstreuung Information über die Größe von Kolloiden.

2.6.1.1 Dynamische Lichtstreuung (DLS)

Dynamische Lichtstreuung (engl. **DLS = Dynamic Light Scattering**) ist eine Methode zur Bestimmung von Partikelgröße im Sub-Mikron-Bereich. Sie ist auch unter den Namen Photonenkorrelations-Spektroskopie (PCS) und Quasielastische Lichtstreuung (QELS) bekannt. Die Zielmessgröße ist die Diffusionsgeschwindigkeit von Teilchen, die in einem flüssigen Medium frei diffundierend vorliegen. ^[84]

In der DLS wird die Geschwindigkeit der Brown'schen Bewegung gemessen. Daraus wird dann die Partikelgröße ermittelt. Die Brown'sche Bewegung ist die zufällige Bewegung der Teilchen, die im Jahr 1827 von Robert Brown beobachtet wurde. Er beobachtete unter einem Mikroskop in Wasser suspendierte Blütenstaubkörnchen mit einem Durchmesser von 5 µm, die sich in Bewegung befanden. Da in weiteren Experimenten nachgewiesen

wurde, dass diese Beobachtung weder mit Konvektion noch mit Verdampfung zu tun hat, zog er den Schluss, dass die Bewegung durch das Teilchen selbst erzeugt wurde. Wenn ein kugelförmiges Teilchen mit dem Radius r in einer Flüssigkeit mit der Viskosität η eingebettet ist, dann erfährt dieses Teilchen ein Zusammenstoß mit dem Lösungsmittelmolekülen. Auf diese Weise wird eine zeitlich variierende Kraft $F(t)$ erzeugt, welche die Teilchenbewegung auslöst. Durch eine Reibungskraft wird die Teilchenbewegung gebremst, die von der Viskosität des Lösungsmittels abhängig ist. ^[83]

Je größer die Partikel sind desto langsamer ist deren Brown'sche Bewegung, weil kleine Partikel von den Lösungsmittelmolekülen nach dem Stoß größere Geschwindigkeiten übertragen bekommen und sich somit schneller bewegen. Die Temperatur spielt für die Ableitung der Teilchengröße aus der Geschwindigkeit eine sehr wichtige und entscheidende Rolle. Denn die Viskosität der umgebenden Flüssigkeit ist temperaturabhängig. Die Viskosität der Umgebung bestimmt den Widerstand, den die Teilchen bei ihrer Zufallsbewegung zu überwinden haben. Somit hat die Viskosität einen direkten Einfluss auf die Brown'sche Bewegung. ^[84]

Die Geschwindigkeit der Brown'schen Bewegung wird durch den translatorischen Diffusionskoeffizienten beschrieben. Für Kugeln liefert die Stokes-Einstein Beziehung aus dem Diffusionskoeffizienten den hydrodynamischen Radius R_h :

$$D_T = \frac{k_B T}{6\pi\eta(T)R_h} \quad \text{Gl. (9)}$$

k_B = Boltzmann Konstante

$\eta(T)$ = Viskosität bei der absoluten Temperatur T

Nicht nur die Kugelgröße hat einen Einfluss auf den translatorischen Diffusionskoeffizienten, sondern auch die Art und Konzentration von Ionen in der Umgebung und die Oberflächenstruktur der Teilchen. ^[84]

2.6.1.2 Das Lichtstreuverhalten von Teilchen

2.6.1.2.1 Rayleigh-Debye Näherung^[84]

Von Rayleigh-Streuung wird gesprochen, wenn die streuenden Teilchen kleiner als die Wellenlänge des Laserlichtes ($d < \lambda/10$) ist. Sie zeigen isotropes Streuverhalten, wenn sie mit vertikal polarisiertem Laserlicht beleuchtet werden.

Die Rayleigh-Gleichung dient zur Beschreibung der Streuintensität und beinhaltet zwei für die DLS wesentliche Zusammenhänge:

- zwischen Teilchengröße und Streuintensität $I \propto d^6$
- zwischen Lichtwellenlänge und Streuintensität $I \propto 1/\lambda^4$

Hierbei ist I die Intensität, d der Teilchendurchmesser und λ die Lichtwellenlänge des Lasers.

Die d^6 Abhängigkeit besagt, dass z.B. ein 50 nm Teilchen die 10^6 - oder millionenfache Streuintensität verglichen zu einem 5 nm Teilchen liefert.

Für die Streuintensität monodisperser Systeme ausreichender Verdünnung gilt im Rahmen dieser Näherung bei Einfall von vertikal polarisiertem Licht der Intensität 1 im Abstand $R = 1$ vom Streuzentrum: ^[85, 86]

$$I = \frac{9\pi^2}{\lambda^4} \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)^2 \cdot N \cdot V^2 \cdot P(\theta) \quad \text{Gl. (10)}$$

mit:

λ = Wellenlänge im Medium

m = Verhältnis der Brechungsindices von Partikel und Medium

N = Anzahl der streuenden Teilchen pro Volumeneinheit

V = Teilchenvolumen

θ = Streuwinkel

$P(\theta)$ = innerpartikuläre Interferenzfunktion

Anstelle des Teilchenvolumens kann die relative „Molekülmasse“ M der Teilchen

$$M = V \cdot \rho_p \cdot N_A \quad \text{Gl. (11)}$$

mit:

ρ_p = Dichte des Teilchens

N_A = Avogadro Zahl

und für die Anzahl N die Massenkonzentration $c = N \cdot V \cdot \rho_p$ der Teilchen eingeführt werden. Somit wird für Gleichung 10 der folgende Ausdruck erhalten:

$$K = \frac{9\pi^2}{\lambda^4} \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)^2 \cdot N_A^{-1} \cdot \rho_p^{-2} \quad \text{Gl. (12)}$$

Für kugelförmige Teilchen wird für $P(\theta)$ die Kugelstreuungsfunktion erhalten: [85, 86]

$$\phi_k(h \cdot r) = \left[3 \cdot \frac{\sin hr - hr \cos hr}{h^3 r^3} \right] \quad \text{Gl. (13)}$$

Für polydisperse Systeme gilt:

$$I = K \sum_i c_i M_i P_i(\theta) = K \cdot c \cdot M_w \cdot P(\theta) \quad \text{Gl. (14)}$$

mit

$$M_w = \sum_i \frac{c_i}{c} M_i \quad \text{Gl. (15)}$$

Gewichtsmittel der relativen Teilchenmasse und

$$P(\theta) = \sum_i \frac{c_i}{c} M_i P_i(\theta) / M_w \quad \text{Gl. (16)}$$

Für Gleichungen 15 und 16 werden die folgenden Ausdrücke erhalten, indem eine normierte differentielle Masseverteilungsfunktion $p_w(M)$ eingeführt wird:

$$M_w = \int_0^\infty M p_w(M) dM \quad \text{Gl. (15a)}$$

und

$$\begin{aligned} P(\theta) &= \frac{1}{M_w} \int_0^\infty M p_w(M) P_M(\theta) dM \\ &= 1 - \langle s^2 \rangle_z h^2 / 3 + \dots, \end{aligned} \quad \text{Gl. (16a)}$$

mit:

s = Trägheitsradius, wobei für eine Kugel gilt:

$$s^2 = \frac{3}{5} r^2 \quad \text{Gl. (17)}$$

Falls es sich um monodisperse Teilchen handelt, gibt es drei Möglichkeiten um die Teilchengröße bestimmen zu können: ^[85]

(1) Aus der Absolutintensität beim Streuwinkel $\theta = 0^\circ$. Es gilt:

$$M = \frac{I_0}{K \cdot c} \text{ und } r = \left(\frac{3M}{4\pi \cdot N_A \rho_p} \right)^{\frac{1}{3}} \quad \text{Gl. (18)}$$

(2) Aus dem Anfangsanstieg in der GUINIER-Auftragung $\ln I$ über h^2 . Es folgt durch Reihenentwicklung der Kugelstreuungsfunktion:

$$\Phi_k(hr) = 1 - \frac{h^2 r^2}{5} \quad \text{Gl. (19)}$$

(3) Für die Kugelstreuungsfunktion aus der Lage der Extrema:

$$h_{\min} = \frac{4,4934}{r} \quad \text{Gl. (20)}$$

Möglichkeit (3) entfällt, wenn das System polydispers ist, da die Extrema verschwinden. Bei Möglichkeit (1) und (2) werden unterschiedliche Mittelwerte der Teilchengröße erhalten.

2.6.1.2.2 Mie-Theorie

Mie stellte die exakte Lösung des Problems der Streuung einer ebenen elektromagnetischen Welle an einer homogenen, isotropen Kugel dar. ^[85, 87] Bei Einfall unpolarisiertes Licht gilt für die Streuintensität: ^[85, 86]

$$I(\theta) = \frac{\lambda^2}{8\pi^2} [i_1(\theta) + i_2(\theta)] \quad \text{Gl. (21)}$$

mit der vertikal polarisierten Komponente:

$$i_1(\theta) = \left[\sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} \{a_n \pi_n(\cos \theta) + b_n \tau_n(\cos \theta)\} \right]^2 \quad \text{Gl. (22)}$$

und horizontal polarisierten Komponente:

$$i_2(\theta) = \left[\sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} \{a_n \tau_n(\cos \theta) + b_n \pi_n(\cos \theta)\} \right]^2 \quad \text{Gl. (23)}$$

Weitere Erklärungen zur Mie-Theorie finden sich in [85-87].

2.6.2 UV-VIS-Spektroskopie

In der UV-Vis-Spektroskopie werden zwei Gerätetypen unterschiedet: Photometer und Spektrometer.

Während bei einem *Photometer* bei konstanter Wellenlänge mit einem Filter gemessen wird, arbeitet ein *Spektralphotometer* mit variabler Wellenlänge. Dabei werden Wellenlängenbereiche von 190 nm bis ca. 700 nm verwendet, um Elektronen aus besetzten n- oder π -Orbitalen in ein unbesetztes Orbital anzuheben. Beim Photometer kann ein Spektrum nicht aufgenommen werden.

Die UV-Vis-Spektroskopie ist eine spektralphotometrische Analyse, die auf der Messung der Lichtabsorption im Bereich sichtbarer (Vis-) und ultravioletter (UV-) Strahlung durch Stoffe in Abhängigkeit der Wellenlänge beruht. ^[89]

2.6.2.1 Elektronenübergänge

Die elektromagnetische Strahlung wird durch die Wellenlänge λ oder die Frequenz ν charakterisiert und durch folgende Gleichung ausgedrückt: ^[90]

$$\nu \cdot \lambda = c \quad \text{Gl. (24)}$$

Wenn Licht mit geeigneter Frequenz ν auf ein Molekül im Grundzustand ψ_0 trifft, so kann es absorbiert werden. Da sich die meisten Moleküle bei Raumtemperatur im niedrigsten elektronischen Grundzustand ψ_0 (HOMO) befinden, erfolgt entsprechend bei einer Anregung aus diesem Grundzustand in einen elektronisch angeregten Zustand ψ_1 (LUMO). Durch spontane Emission kann das System wieder in den Grundzustand zurückkehren. Abbildung 16 zeigt die beiden Strahlungsprozesse Absorption und Emission.

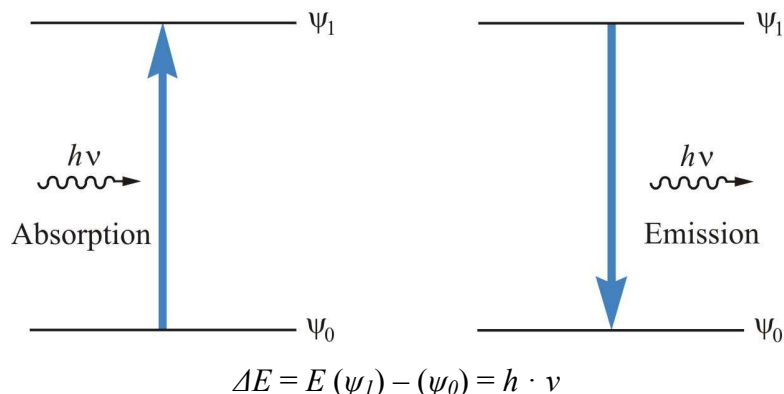


Abb. 16: Elektronenübergänge ^[90]

Beim Elektronenübergang sind Orbitale beteiligt. Abbildung 17 zeigt schematisch das Energieschema für den Elektronenübergang zwischen HOMO und LUMO.

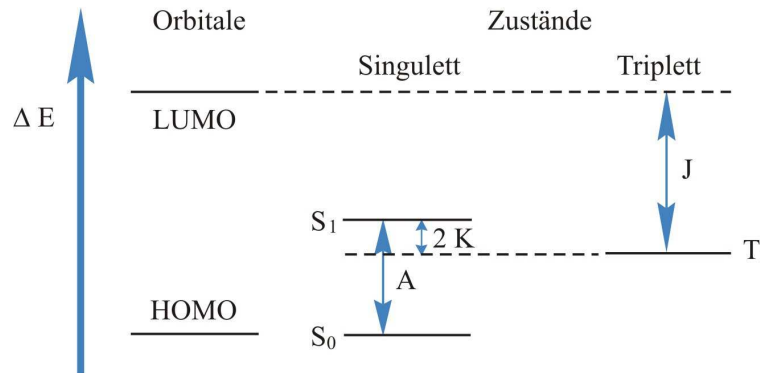


Abb. 17: Energieschema für den Elektronenübergang zwischen HOMO und LUMO. ^[90]

Die Energiedifferenz zwischen LUMO und HOMO ist erheblich größer als die Anregungsenergie A für den Übergang vom Singulett-Grundzustand S_0 in den ersten elektronisch angeregten Singulettzustand S_1 . Der Grund dafür ist die unterschiedliche Elektronenwechselwirkung (Coulomb-Term J , Austausch-Term $2K$). Die Singulett-Triplett-Aufspaltung ist in dieser Näherung gleich $2K$. Da $K > 0$ ist, liegt der Triplettzustand T_1 stets unter S_1 .

2.6.2.2 Lichtabsorption und Spektrum

Wenn ein Lichtstrahl der Intensität I_0 auf ein homogenes, isotropes Medium der Schichtdicke d fällt, dann kann er durch Absorption geschwächt werden. Für die Intensität I des austretenden Strahls (Transmission) gilt:

$$I = I_0 - I_{abs.} \quad \text{Gl. (25)}$$

Aus dem differentiellen Ansatz für die Abnahme der Intensität dI bei einem Inkrement dx für die Schichtdicke

$$dI = -\alpha \cdot I dx \quad \text{Gl. (26)}$$

mit:

α = Absorptionskoeffizient

wird durch Auswertung des Integrals

$$\int_{I_0}^I \frac{dI}{I} = \int_0^d \alpha dx \quad \text{Gl. (27)}$$

folgender Ausdruck erhalten

$$I = I_0 \cdot e^{-\alpha d} \quad \text{Gl. (28)}$$

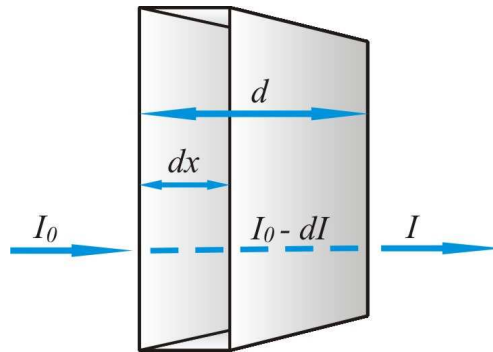


Abb. 18: Skizze zur Herleitung des Lambert-Beerschen Gesetzes. ^[53]

Die Absorption erfolgt für verdünnte Lösungen und monochromatisches Licht nach dem Lambert-Beerschen Gesetz. Es gilt:

$$E = \log(I_0/I) = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad \text{Gl. (29)}$$

mit:

E = Extinktion

I_0 = Intensität des eintretenden Lichtstrahls

I = Intensität des austretenden Lichtstrahls

ε = molarer dekadischer Absorptionskoeffizient

c = Konzentration in Mol/l

d = Schichtdicke der Küvette in cm

Das Lambert-Beersche Gesetz beschreibt die makroskopische Abhängigkeit der Photonabsorption von der Konzentration des Analyten sowie der Länge der verwendeten Messzelle. ^[53]

Gemessen wird das Absorptionsspektrum einer Substanz, d.h. die Intensität des nicht absorbierenden Lichtes in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ . Das aus der Lichtquelle tretende Licht wird dabei im Monochromator nach Wellenlängen zerlegt und danach in zwei gleiche Lichtstrahlen geteilt. Diese durchlaufen eine Mess- und eine

Vergleichsküvette. Der Absorptionsunterschied wird im Detektor registriert und danach als wellenlängenabhängiges Spektrum aufgezeichnet.

UV-Banden sind keine scharfen Linie, sondern immer breite Banden. Dies hat mehrere Gründe. Zum einen kann die Anregung in verschiedene Vibration- und Rotationszustände des angeregten Niveaus erfolgen, die sich energetisch alle geringfügig unterscheiden (Franck-Condon-Prinzip). Zum anderen führen die Stöße der Moleküle mit Lösungsmittelmolekülen zur sogenannten Stoßverbreiterung. Bei polaren Lösungsmitteln gibt es Wechselwirkungen mit den permanenten und induzierten Dipolen der Lösungsmittelmoleküle. Je polarer das Lösungsmittel ist, desto breiter sind die UV-Banden. Gelegentlich wird nicht nur eine glatte breite Bande, sondern eine Feinstruktur, die durch die Schwingungszustände zustande kommt, beobachtet.

2.6.3 Mössbauer-Spektroskopie

Die Mössbauer-Spektroskopie ist ein Verfahren zur Bestimmung der Struktur von Festkörpern. Der Name Mössbauer-Effekt stammt von dem deutschen Physiker Rudolf L. Mössbauer, der während seiner Dissertation im Jahre 1957 am Isotop ^{191}Ir die rückstoßfreie Kernresonanz entdeckte, wofür er dann im Jahr 1961 mit dem Nobelpreis ausgezeichnet wurde. [91-93, 95-97]

Es gibt eine Reihe von Elementen, bei denen der Mössbauer-Effekt beobachtet wurde und bei denen der Effekt möglich ist. In Abbildung 19 ist dies schematisch dargestellt.

Ia												VIIIa																			
1 H															2 He																
3 Li	4 Be														5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne											
11 Na	12 Mg														13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar											
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr														
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe														
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn														
87 Fr	88 Ra	89 Ac																													
																		58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
																		90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

Abb. 19: Periodensystem mit den geeigneten Elementen für den Mössbauer-Effekt.

Für praktische Anwendung jedoch kommen nur einige Elemente in Frage. Die wichtigsten Isotope für die Festkörperchemie sind: ^{57}Fe , ^{119}Sn , ^{151}Eu , ^{125}Te und ^{121}Sb .

Die Kernresonanzabsorption von γ -Strahlen ist mit den Resonanzerscheinungen in der Akustik, Optik und Radiotechnik vergleichbar. ^[96]

Das Prinzip der Kernresonanzabsorption von γ -Strahlen ist in Abbildung 20 schematisch dargestellt worden. Ein Atomkern (1), dem eine Energie E_a entspricht, befindet sich im angeregten Zustand. Dieser Atomkern geht nach einer kurzen Zeit vom angeregten Zustand in den Grundzustand (E_g) zurück. Die beim Übergang freiwerdende Energiedifferenz

$$E_0 = E_a - E_g \quad \text{Gl. (30)}$$

kann entweder in Form eines γ -Quants oder durch innere Umwandlung (internal conversion) abgeführt werden. Mit innerer Umwandlung ist die durch elektromagnetische Kräfte vermittelte Direktübertragung der Kernanregungsenergie auf ein Hüllelektron gemeint. ^[94] Wenn das γ -Quant auf einen identischen Atomkern (2) mit gleicher Protonen- und Neutronenzahl im Grundzustand trifft, so kann dieser das γ -Quant absorbieren und der Atomkern (2) geht vom Grundzustand E_g in den angeregten Zustand E_a über. ^[96]

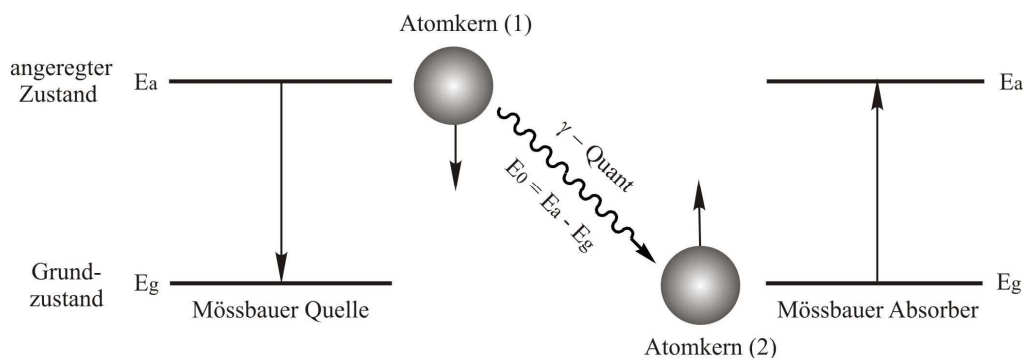
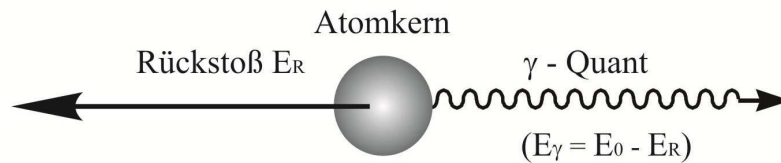


Abb. 20: Kernresonanz von $^{57}_{26}\text{Fe}$. ^[96]

Entscheidend für das Gelingen dieses Resonanzvorganges ist, dass die Energie des transmittierten γ -Quants exakt der Energiedifferenz nach Gleichung 30 zwischen dem angeregten und dem Grundzustand entspricht und sowohl beim Emissions- als auch Absorptionsprozess praktisch nicht verändert wird. Eben diese Bedingung ist in der Gasphase und in der Lösung nicht erfüllt. Denn hier erfährt ein angeregter Atomkern, der sich in einem frei beweglichen Atom oder Molekül befindet, bei der Emission eines γ -Quants aus Gründen der Impulserhaltung einen Rückstoß. Infolgedessen fliegt der Atomkern mit einer gewissen Geschwindigkeit, die der Rückstoßenergie E_R entspricht, in die zum emittierten γ -Quant entgegengesetzte Richtung (Abbildung 21).

Abb. 21: Rückstoßeffekt bei der Emission. ^[96]

Damit ist die Energie des ausgesandten Gammaquants nicht durch den energetischen Niveauabstand E_0 gegeben, sondern ist infolge des Rückstoßverlustes kleiner. Es gilt:

$$E_\gamma = E_0 - E_R \quad \text{Gl. (31)}$$

Ein entsprechender Rückstoßeffekt tritt bei der Absorption eines γ -Quants durch einen Atomkern in einem frei beweglichen Atom oder Molekül auf. Hier muss – wenn Resonanzabsorption eintreten soll – das γ -Quant eine Energie mitbringen, die um den Betrag der beim Absorptionsprozess infolge Impulsübertragung auf den Kern verlorengehenden Rückstoßenergie E_R größer ist als E_0 . Die Folge dieser Rückstoßeffekte ist, dass Emissions- und Absorptionslinie nicht an der Stelle E_0 auftreten, sondern jeweils um den Betrag E_R verschoben werden, die Emissionslinie nach kleineren und die Absorptionslinie nach größeren Energiewerten bezüglich E_0 .

Wird die Rückstoßenergie mit folgender Gleichung berechnet:

$$E_R \approx \frac{E_0^2}{2Mc^2} \quad \text{Gl. (32)}$$

mit:

M = Masse des Atomkerns

c = Lichtgeschwindigkeit

E_0 = Übergangsenergie

und vergleicht man sie mit den Werten für die natürliche Linienbreite Γ , die für die Kernresonanzabsorption von γ -Strahlen von Interesse sind, so wird festgestellt, dass die Werte für die Rückstoßenergie E_R um einige Größenordnungen größer sind als diejenigen für die natürliche Linienbreite Γ . Beispielsweise beträgt für die 14.4-keV-Mössbauerstrahlung des Isotops ^{57}Fe die Rückstoßenergie $E_R = 2 \times 10^{-3}$ eV, während die natürliche Linienbreite $\Gamma = 4.6 \times 10^{-9}$ eV ist. Da Emissions- und Absorptionslinie infolge des Rückstoßeffektes um den Betrag $2 E_R$ voneinander getrennt auftreten, ist eine Überlappung beider Linien und damit die Beobachtung von Kernresonanzabsorption von γ -Strahlen in Gasen und in flüssiger Phase praktisch unmöglich.

R. L. Mössbauers Entdeckung bestand darin, dass ein γ -Quant ohne Rückstoß-Energieverlust emittiert oder absorbiert werden kann, wenn die Atomkerne im Festkörper gebunden sind. Die Emission oder Absorption des γ -Quants kann dann mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit ohne Rückstoß-Energieabgabe an das Kristallgitter erfolgen. Dann ist die Energieverteilung der emittierten γ -Quanten $I(E)$ um die Übergangsenergie E_0 herum durch die Breit-Wigner-Formel^[95] gegeben (lorentzförmige Linienform):

$$I(E) = \frac{\Gamma^2 / 4}{(E - E_0)^2 + \Gamma^2 / 4} \quad \text{Gl. (33)}$$

mit:

Γ = natürliche Linienbreite

Die natürliche Halbwertsbreite dieser Linie ergibt sich zu:

$$\Gamma = \frac{\hbar}{\tau} \quad \text{Gl. (34)}$$

mit:

τ = mittlere Lebensdauer des angeregten Zustandes

Um sich eine Vorstellung über die tatsächlichen vorliegenden Größenordnungen zu verschaffen, soll das Energieniveauschema und Emissionsspektrum von $^{57}_{26}\text{Fe}$ dargestellt werden (Abbildung 22). Der erste angeregte Zustand E_a liegt 14.4 keV über dem Grundzustand E_g , so dass $E_0 = 14.4$ keV ist. Die mit der Lebensdauer τ verknüpfte Zeit beträgt $1.4 \cdot 10^{-7}$ s. Daraus ergibt sich nach Gleichung (34) die natürliche Linienbreite $\Gamma = 4.6 \cdot 10^{-9}$ eV. Um den 14.4 keV Zustand E_a zu erreichen, wird vom radioaktiven $^{57}_{27}\text{Co}$ als Mössbauer-Quelle ausgegangen, wegen der großen Halbwertszeit von 270 Tagen. Durch K-Einfang (Einfang eines Elektrons der K-Schale durch den Atomkern) verwandelt sich $^{57}_{27}\text{Co}$ in einen höheren angeregten Zustand des $^{57}_{26}\text{Fe}$, der durch Emission von ca. 126-keV- γ -Strahlung in den Zustand E_a übergeht. Der Mössbauer-Übergang in den Grundzustand E_g erfolgt sowohl durch innere Umwandlung als auch durch 14.4-keV- γ -Emission.^[94]

In Abbildung 22 stellt die Kurve (rechts) das lorentzförmige Profil der Emissions- oder Absorptionslinie beim Mössbauer-Effekt dar.

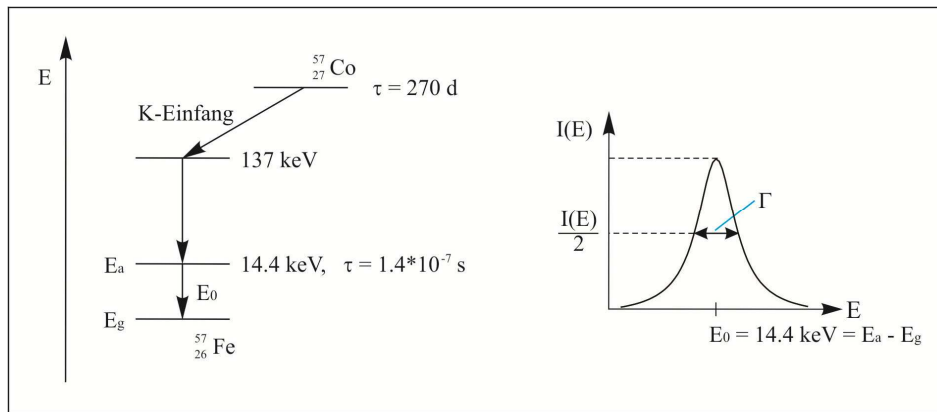


Abb. 22: Rechts: Lorentzform einer Spektrallinie, Links: Energieniveauschema von $^{57}_{26}\text{Fe}$. ^[94]

Die Mössbauerlinie zeichnet sich durch eine extreme Energieschärfe aus. Um die Resonanzabsorption in einem $^{57}_{26}\text{Fe}$ -haltigen Absorber (Probe) zu messen, wird die Energie der 14.4-keV- γ -Quanten der Mössbauer-Quelle um ihre Energie E_0 herum variiert. Dies geschieht dadurch, dass die Quelle auf einem Lautsprecher als Antrieb montiert und mechanisch mit definierten bekannten Geschwindigkeiten v periodisch hin- und her bewegt wird. Wegen des Doppler-Effekts ist dann die Energie E_γ der von der Quelle emittierten γ -Quanten gegeben durch:

$$E_\gamma(v) = E_0 + (v/c)E_0 = E_0(1 + v/c) \quad \text{Gl. (35)}$$

mit:

c = Lichtgeschwindigkeit

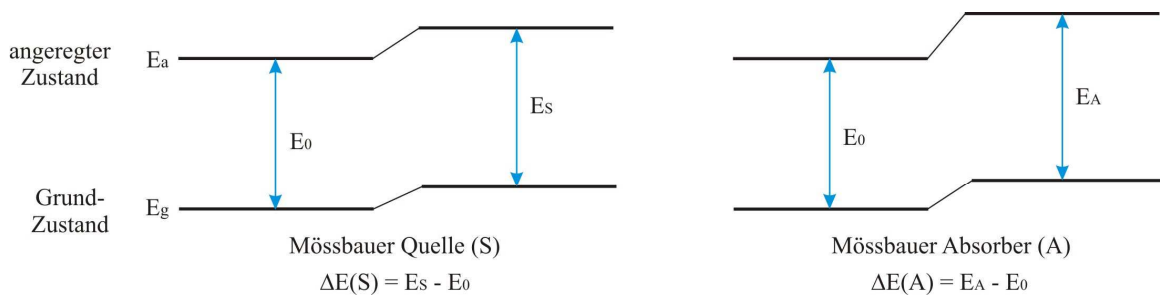
Um die Resonanz zu zerstören reichen beim ^{57}Fe kleine Geschwindigkeiten der Größe mm/s aus.

Wegen der geringen Linienbreite von 4.6×10^{-9} eV beim ^{57}Fe lassen sich schwache elektromagnetische Wechselwirkungen zwischen Kern und Hüllelektronen (Hyperfleinwechselwirkungen), welche die Energien E_a und E_g und damit die γ -Energie beeinflussen können, mössbauerspektroskopisch nachweisen. Diese Hyperfeinwechselwirkungen machen sich im Mössbauerspektrum bemerkbar als: ^[94]

- 1) Isomerieverschiebung (chemische Verschiebung)
- 2) Elektrische Quadrupolaufspaltung
- 3) Magnetische Aufspaltung (Kern-Zeeman-Aufspaltung)

2.6.3.1 Isomerieverschiebung (IS)

Die Übergangsenergie E_0 tritt bei Kernübergängen zwischen dem angeregten und dem Grundzustand in Abwesenheit jeglicher Störungen und Wechselwirkungen auf. Da Atome oder Moleküle im Festkörper in Betracht genommen werden und da die Atomkerne eine räumliche Ausdehnung haben, die im angeregten Zustand anders ist als im Grundzustand, tritt bei Kernübergängen eine gegenüber E_0 sehr geringfügig geänderte Energie E_S (in der Quelle) bzw. E_A (im Absorber) auf (Abbildung 23).^[96]



$$\text{Isomerieverschiebung: } \delta = \Delta E(A) - \Delta E(S) = E_A - E_S$$

Abb. 23: Isomerieverschiebung^[96]

Der Grund dafür ist die sogenannte elektrische Monopolwechselwirkung zwischen Atomkernen und Elektronen am Kernort. Dies lässt sich folgendermaßen kurz erklären:

In Atomen bewegen sich die Elektronen nicht nur um den Atomkern, sondern sie können sich auch im Atomkern selbst aufhalten (vorwiegend s-Elektronen haben diese Fähigkeit). Hierbei ist die Rede von einer Elektronendichte am Kernort. Der Energiezustand des Kerns ändert sich deswegen, weil die Elektronen am Kernort mit dem positiv geladenen Atomkern in Coulombsche Wechselwirkung treten (elektrische Monopolwechselwirkung). Wie bekannt hat der Atomkern im angeregten Zustand eine andere räumliche Ausdehnung als im Grundzustand. Dadurch ist auch die elektrische Monopolwechselwirkung in den beiden Kernzuständen verschieden stark, selbst wenn natürlich die Elektronendichte am Kernort gleich ist. Als Folge ist eine unterschiedliche Verschiebung des Energieniveaus im Grundzustand und im angeregten Zustand zu beobachten. Die virtuelle Übergangsenergie E_0 in der Quelle geht dann in die wahre Übergangsenergie E_S über. Durch die Elektronendichte am Kernort (sogenannter Hüllenfaktor) und die unterschiedliche räumliche Ausdehnung des Atomkerns im angeregten und im Grundzustand wird die Differenz $\Delta E(S) = E_S - E_0$ bestimmt. Somit wird für $\Delta E(S)$ in der Quelle die folgende Gleichung ausgedrückt:^[96, 98]

$$\Delta E(S) = E_S - E_0 \quad \text{Gl. (36)}$$

Für den Absorber gilt analoges. Es gilt die Gleichung für $\Delta E(A)$:^[96, 98]

$$\Delta E(A) = E_A - E_0 \quad \text{Gl. (37)}$$

Wenn sich die Umgebung des Mössbauer-Kern in Quelle und Absorber in chemischer Hinsicht (z.B. verschiedene Verbindungen) oder physikalischer Hinsicht (z.B. unterschiedlicher äußerer Druck in Quelle und Absorber) unterscheidet, dann sind die Energiedifferenzen $\Delta E(S)$ und $\Delta E(A)$ verschieden, weil in Quelle und Absorber verschiedene Elektronendichten am Kernort vorliegen.

Bei einem Mössbauer-Experiment können die Absolutbeträge der Energieverschiebungen $\Delta E(S)$ und $\Delta E(A)$ für sich nicht beobachtet werden. Es wird immer nur die Differenz gemessen:^[96, 98]

$$\delta = \Delta E(A) - \Delta E(S) = E_A - E_S \quad \text{Gl. (38)}$$

Hierbei wird δ als die Isomerieverschiebung (oder chemische Verschiebung) bezeichnet. Für Veränderungen in der Valenzschale ist δ eine äußerst empfindliche Sonde. Denn Änderungen im Oxidationszustand oder in den Bindungsverhältnissen, z. B. durch Elektronenverschiebungen zwischen Zentralatom und Liganden in Übergangsmetallkomplexen, haben eine Änderung in der Elektronendichte am Kernort und damit die Isomerieverschiebung δ ^[96, 98] als Folge.

Zusammengefasst kann gesagt werden, dass die Isomerieverschiebung mit der potentiellen Energie der Atomelektronen zusammenhängt. Wenn ein Kern vom angeregten Zustand in den Grundzustand übergeht, so ändert sich seine Ladungsstruktur und damit auch die potentielle Elektronenenergie. Die Energieänderung trägt zur Quantenenergie der γ -Strahlung bei, verschiebt also deren Frequenz. Die Isomerieverschiebung ist zur Differenz der Elektronendichten (am Kernort) von Quelle und Absorber proportional. Die Elektronendichte hängt von der Chemie der Quelle oder des Absorbers ab. Daher wird von Isomerieverschiebung gesprochen.^[94] Die Isomerieverschiebung liefert also Informationen über die s-Elektronendichte. Daraus können Rückschlüsse auf Oxidationszustand, Koordination, Elektronegativität von Liganden und π -Akzeptoreigenschaften von Liganden in Komplexen gezogen werden.^[40]

Im Spektrum ist die Isomerieverschiebung gleich dem Abstand der Resonanzlinie bzw. des Schwerpunkts eines Multipletts von der Relativgeschwindigkeit Null ($v = 0$ mm/s) zwischen Quelle und Absorber (siehe Abbildung 24).

2.6.3.2 Elektrische Quadrupolaufspaltung

Die Kernenergieniveaus (mit einem Spin $I > 1/2$) kann in $(I + 1/2)$ Subniveaus aufgespalten werden, wenn das inhomogene elektrische Feld am Kernort (gekennzeichnet durch einen elektrischen Feldgradienten, EFG) mit dem Quadrupolmoment Q des Kerns wechselwirkt. Dabei sind die einzelnen Kern-Subniveaus durch die magnetische Spinquantenzahl m_I der Kernzustände charakterisiert. Der Grundzustand von $^{57}_{26}\text{Fe}$ spaltet nicht auf, weil die Kernniveaus mit einem Spin $I = 0$ und $1/2$ kein Quadrupolmoment besitzen. [96, 98]

Bei Quadrupolwechselwirkung treten bei hinreichender Stärke zwei oder mehr Resonanzlinien im Mössbauerspektrum auf. Einerseits hängt die Anzahl der Resonanzlinien vom Spin I der beteiligten Atomkerne im angeregten bzw. Grundzustand ab, und andererseits von den Auswahlregeln, die angeben, welche Übergänge zwischen den Subniveaus des angeregten Zustands und denen des Grundzustands erlaubt und welche verboten sind. [96, 98]

Kurz zusammengefasst kann gesagt werden, dass die Quadrupolaufspaltung vorliegt, wenn das elektrische Feld, das die Elektronen und Nachbaratome am Kernort erzeugen, inhomogen ist und einen Feldgradienten besitzt. Eine Voraussetzung ist außerdem, dass der Atomkern ein elektrisches Quadrupolmoment besitzt. [94] Das quadrupolaufgespaltene Spektrum des ^{57}Fe besteht aus einem Dublett (Abbildung 24). Mit Hilfe der Quadrupolaufspaltung kann durch deren Größe Informationen über Molekülsymmetrie, Gitterplatzsymmetrie, Oxidationszustand, Koordination und Ligandenfeldaufspaltung erhalten werden. [40]

2.6.3.3 Magnetische Aufspaltung

Wenn der Kern ein magnetisches Dipolmoment besitzt und am Kernort ein Magnetfeld vorliegt, dann tritt die magnetische Hyperfeinfeldaufspaltung aufgrund des Kern-Zeeman-Effekts auf. Die einzelnen Kern-Subniveaus sind durch die magnetische Spinquantenzahl m_I der Kernzustände charakterisiert. Dieses Magnetfeld kann von den zum Mössbauer-Kern gehörenden Elektronen, von den Elektronen des Leitungsbandes, von den

magnetischen Momenten der Nachbaratome oder von makroskopischen Magneten kommen. ^[94] Das Zeeman-aufgespaltene ⁵⁷Fe-Spektrum besteht aus einem Sextett (Abbildung 24). Die magnetische Aufspaltung liefert Informationen über den magnetischen Zustand (Ferromagnetismus, Ferrimagnetismus, Antiferromagnetismus) und die Stärke innerer Magnetfelder, die u.a. vom Oxidationszustand (Spin-Zustand) des Mössbauer-Atoms abhängt. Aus den bei verschiedenen Temperaturen gemessenen Spektren können Curie-Temperaturen oder (im Falle superparamagnetischer Nanopartikel) Blocking-Temperaturen ermittelt werden. ^[40]

Zum Schluss gibt Abbildung 24 eine Zusammenfassung über die wichtigsten Parameter in der ⁵⁷Fe-Mössbauerspektroskopie und ihre Bedeutung für die Chemie.

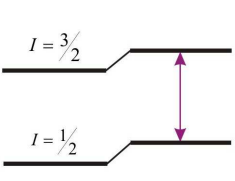
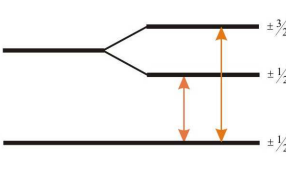
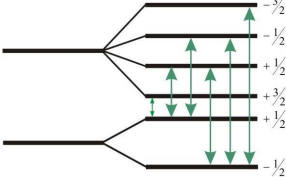
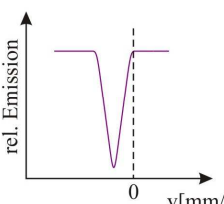
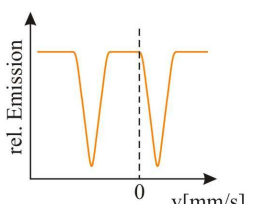
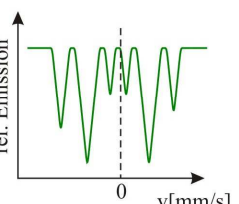
Wechselwirkung	Elektrische Monopol Wechselwirkung	Elektrische Quadrupol-Wechselwirkung	Magnetische Dipol-Wechselwirkung
Energieniveaus und Übergänge	Verschiebung der Energieniveaus	Quadrupolaufspaltung des angeregten Zustandes	
angeregter Zustand Grundzustand	 Singulett	 Dublett	 Sextett
Spektrum			
Parameter	δ Isomerieverschiebung	ΔE_Q Quadrupolaufspaltung	ΔE_M Magnetische Aufspaltung
Information	Oxidationszustand, Koordination, Bindungspolarität, π -Akzeptorcharakter von Liganden	Molekülsymmetrie, Platzsymmetrie, Oxidationszustand, Koordination	Magnetischer Zustand, Stärke innerer Magnetfelder

Abb. 24: Hyperfeinwechselwirkungen des ⁵⁷Fe ($I = \text{Kern-Spinquantenzahl}$). ^[40, 96, 98]

Die Größen Isomerieverschiebung (IS), Quadrupolaufspaltung (QS) und magnetische Aufspaltung (MS) können mit Hilfe der Lage der Peaks im Spektrum bestimmt werden. Das Wort “S” steht für “Splitting”. Ihr Auftreten ist eine Folge elektrischer und

magnetischer Felder, die durch Nachbaratome im Kristallgitter und Atomelektronen hervorgerufen werden. Die Isomerieverschiebung ist in dem Spektrum die Verschiebung des Schwerpunkts gegenüber der Lage $v = 0$ mm/s. In Spektren mit zwei Linien ("Dublett") lässt sich die Quadrupolaufspaltung als Abstand der beiden Linien angeben. Wenn eine magnetische Aufspaltung vorliegt, dann wird ein Spektrum mit sechs Linien ("Sextett") erhalten. Die Aufspaltung und damit die Größe des magnetischen Hyperfeinfeldes B_{hf} lassen sich aus dem Abstand der beiden äußeren Linien ermitteln.

2.6.3.4 Mössbauerspektroskopie an Magnetit und Maghemit

In stöchiometrischem massivem (Bulk-) Magnetit wird gewöhnlich bei 300 K ein Mössbauerspektrum, das sich aus zwei überlagerten Zeeman-Sextetts zusammensetzt, nämlich einem Sextett für Fe_A^{3+} auf A-Plätzen und einem anderen Sextett für $Fe_B^{2.5+}$ auf B-Plätzen, beobachtet. Oberhalb der sogenannten Verwey-Temperatur ($T_V = 120$ K in stöchiometrischem Bulk-Magnetit) beobachtet man keine getrennten Sextetts für die Fe_B^{2+} - und Fe_B^{3+} -Ionen der B-Plätze, sondern nur ein einziges gut definiertes Sextett für $Fe_B^{2.5+}$, weil zwischen diesen Kationen ein schneller Elektronenaustausch erfolgt. Daher wird nur das Sextett eines gemittelten $Fe^{2.5+}$ -Ladungszustandes beobachtet. Eine Beschreibung der Mössbauer-Parameter von massivem Magnetit (Fe_3O_4) und Maghemit (γ - Fe_2O_3) und von größeren Eisenoxid-Teilchen (200 nm) wurde von Da Costa et al. gegeben. ^[99] Für gut kristallisierten massiven stöchiometrischen Magnetit wird bei 300 K folgende Parameter gefunden: ^[100]

$$B_{hf,A} = 49.0 \text{ T}, \delta_A = 0.29 \text{ mm/s für } Fe_A^{3+} \text{ und}$$

$$B_{hf,B} = 46.0 \text{ T}, \delta_B = 0.66 \text{ mm/s für } Fe_B^{2.5+}$$

(δ_A, δ_B relativ zu metallischem Eisen bei 300 K).

Die Quadrupol-Linienverschiebung ist $\epsilon_A = \epsilon_B = 0$. Bei RT wird für das relative spektrale Flächenverhältnis des A- und B-Sextetts $1 : 1.88 = 0.53$ gemessen ^[101] und nicht $1 : 2 = 0.50$, wie es sich aus der chemischen Formel ergeben sollte. Dies ist eine Folge der leicht unterschiedlichen Debye-Waller-Faktoren f_A und f_B der beiden Gitterplätze.

Wenn das Mössbauer-Spektrum in einem starken externen Magnetfeld (B_{ext}) gemessen wird, wie z.B. in $B_{ext} = 5$ T, wird eine bessere Auflösung der beiden Sextetts erhalten, weil

sich das angelegte Feld B_{ext} im Fall des A-Platzes zum intrinsischen Hyperfeinfeld $B_{\text{hf,A}}$ vektoriell addiert, während es sich für den B-Platz vom Hyperfeinfeld $B_{\text{hf,B}}$ vektoriell subtrahiert. Daher wird bei RT bei Anlegen eines Feldes $B_{\text{ext}} = 5 \text{ T}$ für den A-Platz ein effektives Feld $B_{\text{eff,A}} = 49.0 \text{ T} + 5 \text{ T} = 54.0 \text{ T}$, während sich für den B-Platz ein effektives Feld von $B_{\text{eff,B}} = 46.0 \text{ T} - 5 \text{ T} = 41.0 \text{ T}$ ergibt, gemessen. Dies setzt voraus, dass alle Feldvektoren kollinear, d.h. nicht verkantet, sind.

Für die Mössbauer-Parameter von massivem (Bulk-) Maghemit bei 300 K werden von Da Costa et al. folgende Werte angegeben: ^[99]

$$B_{\text{hf,A}} = 50.6 \text{ T}, \delta_{\text{A}} = 0.233 \text{ mm/s und}$$

$$B_{\text{hf,B}} = 50.7 \text{ T}, \delta_{\text{B}} = 0.357 \text{ mm/s}$$

($\delta_{\text{A}}, \delta_{\text{B}}$ relativ zu metallischem Eisen bei 300 K).

Die Quadrupol-Linienschiebung ist $\epsilon_{\text{A}} = \epsilon_{\text{B}} = 0$.

Die beiden Hyperfeindfelder $B_{\text{hf,A}}$ und $B_{\text{hf,B}}$ liegen so dicht zusammen, dass die zugehörigen Sextetts nur durch numerische Spektrumsanalyse, d.h. durch Anpassung, erhalten werden kann. Eine bessere Auflösung der beiden Sextetts wird erzielt, wie auch bei Magnetit, durch Anlegen eines starken Magnetfeldes. Interessant ist, dass die Isomeriewerschiebung δ_{A} des A-Platzes ungefähr 0.12 mm/s geringer sein soll als δ_{B} des B-Platzes, nämlich für alle Temperaturen. ^[99]

Nichtstöchiometrischer Magnetit ($\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$) enthält Kationen-Leerstellen, die im Bereich von $\delta = 0$ (stöchiometrischer Magnetit) bis $\delta = 1/3$ (Maghemit) liegen können. Wenn auch der ($\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$)-Elektronenaustausch berücksichtigt wird, lässt sich folgende Formel ergeben ^[99]:



mit: $y = 3\delta$.

Demnach befinden sich auf den B-Plätzen Fe^{2+} - Fe^{3+} -Ionenpaare mit Elektronenaustausch ($\text{Fe}_B^{2.5+}$) und ungepaarte Fe^{3+} -Ionen (Fe_B^{3+}), letztere stabilisiert durch Leerstellen. Bei 300 K sollten die Hyperfeindfelder von Fe_A^{3+} und $\text{Fe}_B^{2.5+}$ ähnlich sein wie die entsprechenden Werte in stöchiometrischem Magnetit. Andererseits wird erwartet, dass das ungepaarte Fe_B^{3+} ein großes Hyperfeinfeld von $B_{\text{hf,B}}(\text{Fe}^{3+}) = 50.0 \text{ T}$ und eine Isomeriewerschiebung von $\delta_{\text{B}}(\text{Fe}^{3+}) = 0.39 \text{ mm/s}$ besitzt, so wie in Maghemit. ^[102] Dies führt dazu, dass das Nullfeldspektrum von massivem nichtstöchiometrischem (Bulk-) Magnetit demjenigen von reinem stöchiometrischem (Bulk-) Magnetit ähnelt, aber das

spektrale Flächenverhältnis des A- und B-Sextetts vom Wert $1 : 1.88 = 0.53$ abweicht und größer wird, weil es weniger Fe_B^{2+} -Ionen gibt und weil das ungepaarte Fe_B^{3+} -Ion zum A-Sextett beiträgt, obwohl es sich auf einem B-Platz befindet. Interessant ist, dass die Stöchiometrieabweichung δ für $Fe_{3-\delta}O_4$ im Falle kleiner Teilchen viel höhere Werte annehmen kann als im Falle des massiven Materials: Für kleine Teilchen (<100 nm) wurde $\delta = 0.20$ gefunden. ^[103, 104] Dies zeigt, dass die Eigenschaften massiver Eisenoxide nicht einfach auf kleine Partikel übertragen werden darf. Unterhalb der Verwey-Temperatur (T_V) ändert sich das Mössbauerspektrum von massivem (Bulk-) Magnetit drastisch. ^[105, 106] Früher wurde unterhalb T_V das Magnetitspektrum mit vier Komponenten (Sextetts) angepasst. ^[107] In den meisten Fällen gelang es allerdings eine gute Anpassung (Fit) mit fünf Sextetts. ^[105, 108, 109] In den fünf Sextett-Fits für Bulk-Magnetit bei 4.2 K wurde folgende Zuordnung getroffen:

$B_{hf,A} = 50.7$ T, $\delta_A = 0.39$ mm/s für Fe_A^{3+} auf dem tetraedrischen A-Platz,

$B_{hf,B} = 52.3$ T, $\delta_B = 0.51$ mm/s für Fe_B^{3+} auf dem oktaedrischen B-Platz.

Hierbei ist bei 4.2 K $B_{hf,B} > B_{hf,A}$. Die drei weiteren Sextetts mit $B_{hf,B} = 51.6, 48.8$ und 35.9 T bzw. $\delta_B = 0.81, 0.98$ und 0.102 mm/s entsprechen verschiedenen oktaedrischen B-Plätzen, die mit Fe^{2+} -Ionen besetzt sind (Fe_B^{2+}). Man beachte die großen Isomerieverschiebungswerte δ_B von Fe_B^{2+} auf B-Plätzen. Das Auftreten der fünf Sextetts kann der komplexen monoklinen Kristallstruktur von Fe_3O_4 bei $T < T_V$ zugeschrieben werden, was zu elektrischen Feldgradienten auf den Kationenplätzen mit verzerrter oktaedrischer Umgebung in den verschiedenen Untergittern führt. ^[109] Ähnlich wie bei 300 K zeigt massiver (Bulk-) Maghemit auch bei tiefer Temperatur nur ein Sextett-Spektrum mit breiten asymmetrischen Linien, was darauf hinweist, dass auch bei tiefer Temperatur die Hyperfeinfelder von A- und B-Plätzen ähnlich groß sind und die zugehörigen beiden Sextetts kaum aufgelöst sind. Im Nullfeld kann die Tieftemperatur-Hyperfeinparameter auch nur durch numerische Spektrumsanalyse ermittelt werden. Eine bessere Auflösung der beiden Sextetts wird durch Anlegen eines starken Magnetfeldes erhalten. In Tabelle 1 des Übersichtsartikels von Murad werden die Mössbauer Parameter verschiedener massiver (Bulk-) Eisenoxide angegeben. ^[110] Für die auf $T = 0$ K extrapolierten Hyperfeinfelder von Bulk-Maghemit wird dort $B_{hf,A} = 52.0$ T und $B_{hf,B} = 53.0$ T angegeben. Bei Maghemit ist also $B_{hf,B}$ des B-Platzes bei tiefer Temperatur etwas größer als $B_{hf,A}$ des A-Platzes. Außerdem gilt bei tiefer Temperatur (z.B. 4.2 K) für

gut kristallisierten massiven Maghemit für die Isomerieverschiebungsdifferenz $\delta_B - \delta_A = 0.12 \text{ mm/s}$, genau wie bei 300 K. Dies ist eine Folge der größeren Kovalenz des Fe_A^{3+} -Ions im Vergleich zum Fe_B^{3+} -Ion. ^[111] Laut da Costa et al. ^[111] wird diese Differenz allerdings in schlecht kristallisierten Maghemit-Nanoteilchen (Größe: 35-44 nm) deutlich kleiner, nämlich $\delta_B - \delta_A = 0.08 \text{ mm/s}$. Daher scheint der Parameter $\delta_B - \delta_A$ für die Identifizierung der Maghemit-Phase in kleineren, schlecht kristallisierten Nanopartikeln problematisch zu sein.

2.6.4 Rheologie

Die Rheologie ist diejenige Wissenschaft, welche die Erscheinungen zu beschreiben, zu erklären, zu messen und anzuwenden sucht, die bei der Verformung von materiellen Stoffen an denselben auftreten. ^[112]

Das Wort Rheologie leitet sich aus dem griechischen „*rheos*“ = *der Fluss, das Fließen* ab. Es ist ein Teilgebiet der Physik und beschäftigt sich mit der Deformations- und dem Fließverhalten fluider und fester Materie unter der Einwirkung mechanischer Kräfte. ^[113, 114]

2.6.4.1 Rheologische Phänomene

Wann ein Körper als elastisch, plastisch, viskos oder viskoelastisch bezeichnet werden kann, soll anhand der folgenden Abbildung dargestellt und erklärt werden.

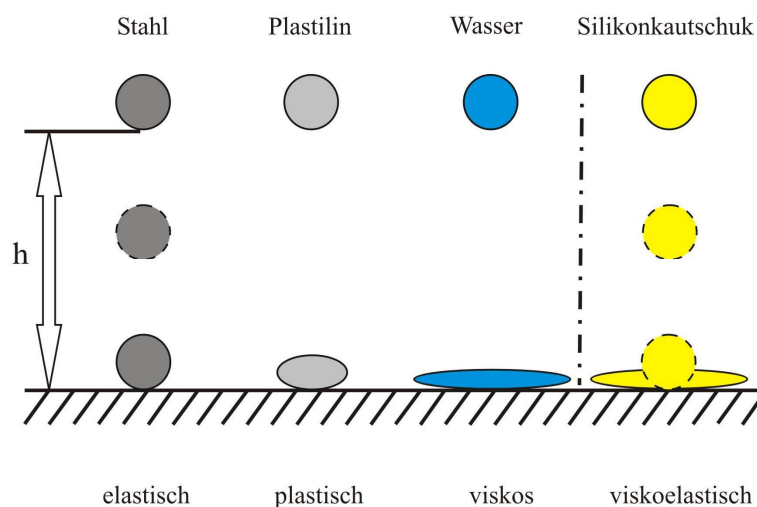


Abb. 25: Beispiele für rheologische Eigenschaften. ^[113]

Wenn eine Stahlkugel aus nicht zu großer Höhe h auf eine saubere Stahlplatte fällt, dann springt es wieder hoch und nach einer bestimmten Zeit kommt es zum Ruhezustand. Dabei bleibt die Form der Stahlkugel unverändert. Hierbei wird von einem rein elastischen Festkörper gesprochen, da keine bleibende Verformung erkennbar ist. Wird jedoch eine Plastilinkugel fallen gelassen, dann verformt sich diese plastisch und behält diese Verformung auch im Ruhezustand. Bei diesem Zustand wird von einem plastisch-elastischen Feststoffverhalten der Plastilinkugel gesprochen. Beim Wassertropfen dagegen bildet sich ein dünner Film. Somit ist Wasser eine viskose Flüssigkeit. Wenn ein viskoser Körper belastet wird, so verformt er sich, wobei die Verformung nicht reversibel ist. Der Silikonkautschuk zeigt das Verhalten sowohl von einer Stahlkugel als auch von einem Wassertropfen. Geführt wird das gleiche Experiment auch mit einem Silikonkautschuk (hüpfender Kitt). Dieser hüpfert wie eine Stahlkugel mehrfach und verhält sich somit wie ein elastischer Körper. Doch ruht sie längere Zeit, dann beginnt sie wie ein Wassertropfen zu zerfließen. Daher wird dieser Silikonkautschuk als eine viskoelastische Flüssigkeit betrachtet. ^[113]

2.6.4.2 Rheologische Grundbegriffe

Im Folgenden werden die wichtigsten rheologischen Grundbegriffe zusammengestellt. Dazu werden die grundlegenden rheologischen Parameter mit Hilfe des Zwei-Platten Modells definiert.

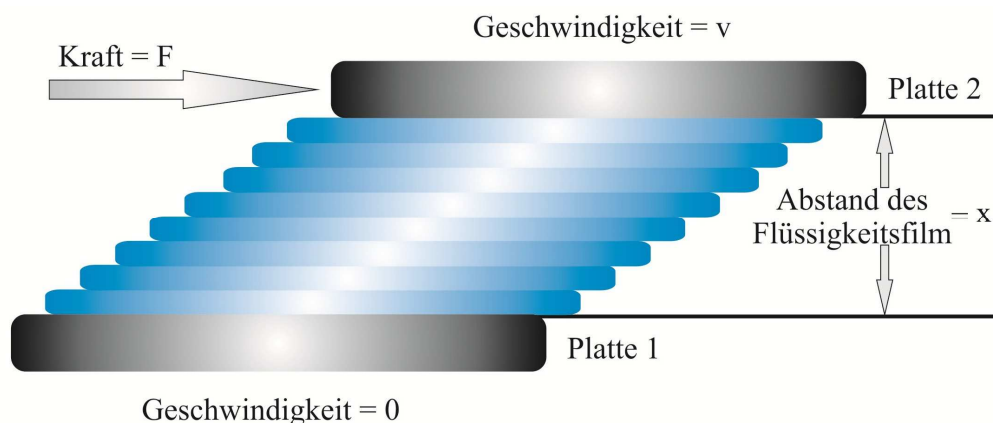


Abb. 26: Zwei-Platten Modell.

Zur Definition der Viskosität soll das in Abbildung 26 dargestellte Experiment dienen. Eine Flüssigkeit befindet sich im Abstand x zwischen zwei parallelen, gleich großen Platten, wobei die untere Platte 1 unbeweglich befestigt und die obere Platte 2 lose ist. Die Flüssigkeit zwischen den beiden Platten wird in Schichten unterteilt. Wird nun Platte 2 mit der Geschwindigkeit v bewegt, so bewegt sich die Schicht in unmittelbarer Nachbarschaft zu Platte 2 auf Grund der Haftung ebenfalls mit der Geschwindigkeit v . Wenn die obere Platte 2 sich nicht bewegt hätte, dann würde kein Fluid mehr vorliegen, sondern bei der Probe würde es sich um einen Festkörper handeln. Da die untere Platte 1 fest verankert ist, bewegt sich auch ihre Nachbarschicht nicht. Die innen liegenden Flüssigkeitsschichten gleiten mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten aneinander vorbei. Die Geschwindigkeit nimmt von der ruhenden Platte zur bewegten zu. Im einfachsten Fall besteht eine lineare Abhängigkeit.

Die **Scherrate** $\dot{\gamma}$ wird als der Quotient aus der Geschwindigkeit v und dem Plattenabstand h definiert. Ebenso ist es ein Maß zwischen benachbarten Schichten.

$$\dot{\gamma} = \frac{v}{h} \quad \text{Gl. (40)}$$

Die Einheit ist: $\left[\frac{1}{s} \right] = [s^{-1}]$

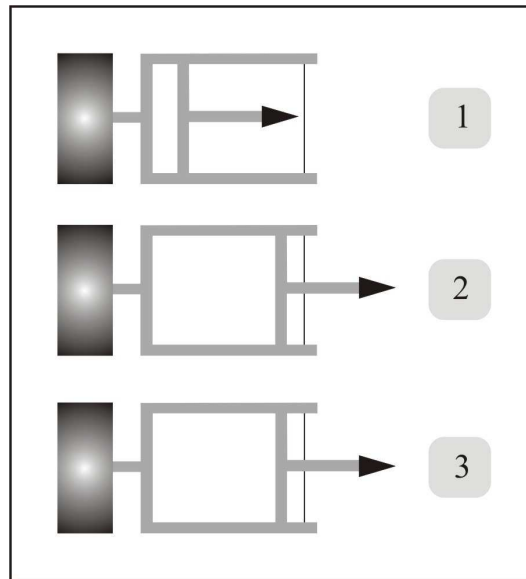
Die **Schubspannung** τ (Dimension: Pa = N/m²), welche durch das Ziehen auf die Platte ausgeübt wird, ist proportional der Plattengeschwindigkeit und umgekehrt proportional dem Abstand zwischen den beiden Platten. Definiert wird sie als der Quotient aus der auf die obere, bewegliche Platte wirkende Kraft F [N] und der Scherfläche A [m²].

$$\tau = \frac{F}{A} \quad \text{Gl. (41)}$$

Die **Scherviskosität** η ist bei konstanter Temperatur für idealviskose Fluide das Verhältnis zwischen der Schubspannung τ und der Scherrate $\dot{\gamma}$ und ist eine Materialkonstante.

Das **Newton'sche Gesetz** beinhaltet die Scherviskosität. Mit dem Newton'schen Gesetz kann formal das Idealviskose oder Newton'sche Fließverhalten beschrieben werden:

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad \text{Gl. (42)}$$

Abb. 27: Dämpfer-Modell ^[114]

Mit Hilfe des Dämpfer-Modells kann das Verhalten einer idealviskosen Flüssigkeit (nach Newton) gezeigt werden. Kurz zusammengefasst kann gesagt werden, dass eine idealviskose Substanz nach einem Belastungs-/Entlastungs-Zyklus vollständig im deformierten Zustand bleibt.

Die **Deformation** wird folgendermaßen definiert:

$$\gamma = \frac{s}{h} \quad \text{Gl. (43)}$$

mit:

s = Auslenkung [m]

h = Plattenabstand [m]

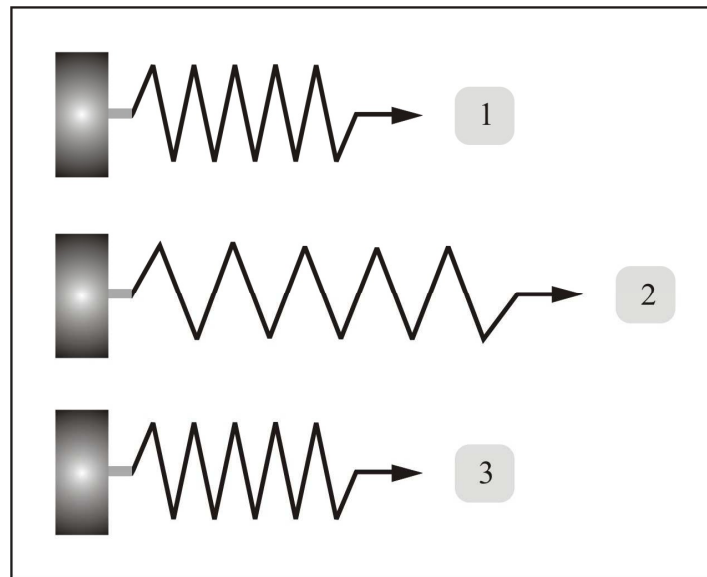
Da γ die Einheit [1] hat, ist sie dimensionslos.

Als **Schubmodul** G wird für elastische Festkörper bei fester Temperatur im reversiblen Deformationsbereich, dem sogenannten „linear-elastischen Bereich“, das Verhältnis zwischen Schubspannung τ und Deformation γ eine Materialkonstante bezeichnet.

Das **Hook'sche Gesetz**, welches das idealelastische oder Hook'sche Deformationsverhalten beschreibt, beinhaltet der Schubmodul G .

$$\tau = G \cdot \gamma \quad \text{Gl. (44)}$$

Die Einheit von G ist [Pa].

Abb. 28: Feder-Modell ^[114]

Das Verhalten eines idealelastischen Körpers (nach Hooke) wird mit Hilfe des Feder-Modells beschrieben. Bei diesem Modell kann eine idealelastische Substanz nach einem Belastungs-/Entlastungs-Zyklus vollständig ihren Ausgangszustand wieder einnehmen.

2.6.4.3 Viskoelastische Flüssigkeit nach Maxwell

Wenn der Dämpfer und die Feder in Reihe geschaltet werden, kann so die viskoelastische Flüssigkeit beschrieben werden. Das Feder-Modell wird nach Hooke und das Dämpfer-Modell nach Newton beschrieben. Abbildung 29 zeigt die schematische Darstellung des Deformationsverhaltens nach dem Maxwell-Modell.

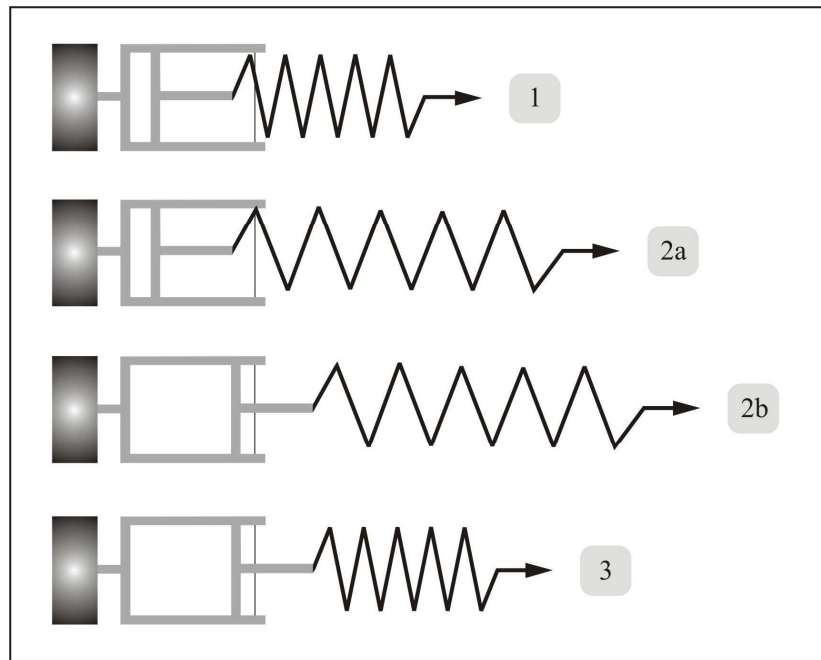


Abb. 29: Deformationsverhalten der viskoelastischen Flüssigkeit ^[114]

- 1) Vor der Belastung sind beide Komponente undeformiert
- 2) Während der Belastung:
 - a) wird zuerst nur von der Feder eine sofortige Verformung beobachtet.
 - b) danach bewegt sich der Dämpfer unter konstanter Krafterwirkung weiter. Nach einer gewissen Belastungszeit sind beide Komponenten bis zu einem gewissen Maße deformiert.
- 3) Bei Entlastung stellt die Feder sich sofort und vollständig zurück. Der Dämpfer dagegen bleibt ausgelenkt.

Zusammengefasst kann gesagt werden, dass nach einem Belastungs-/Entlastungs-Zyklus das Material auf Grund des Stoßdämpferanteils teilweise deformiert bleibt. Daher wird von einer viskoelastischen Flüssigkeit gesprochen.

Für die Auswertung des Belastungs-/Entlastungs-Zyklus wird die folgende Differenzialgleichung mit Hilfe von zwei Annahmen herangezogen.

Annahme 1:

Die Gesamtdeformation ergibt sich aus dem Anteil der Feder und dem Anteil des Dämpfers zusammen.

$$\gamma = \gamma_v + \gamma_e \quad \text{Gl. (45)}$$

Hierbei steht v für den viskosen und e für den elastischen Anteil.

Folglich setzt sich auch die Scherrate ($\dot{\gamma} = d\gamma / dt$) aus dem Anteil der viskosen und elastischen zusammen:

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_v + \dot{\gamma}_e \quad \text{Gl. (46)}$$

Annahme 2:

Die Schubspannung auf beide Komponenten ist immer dieselbe:

$$\tau = \tau_v = \tau_e \quad \text{Gl. (47)}$$

Es folgt das Gesetz von Newton für das viskose Element:

$$\eta = \frac{\tau_v}{\dot{\gamma}_v} \quad \text{oder} \quad \dot{\gamma}_v = \frac{\tau_v}{\eta} \quad \text{Gl. (48)}$$

Das Gesetz von Hooke für den elastischen Anteil lautet:

$$G = \frac{\tau_e}{\gamma_e} \quad \text{oder} \quad \gamma_e = \frac{\tau_e}{G} \quad \text{bzw.} \quad \dot{\gamma}_e = \frac{\dot{\tau}_e}{G} \quad \text{Gl. (49)}$$

mit der zeitlichen Änderung der Schubspannung $\dot{\tau} = d\tau / dt$ [Pa/s]

Schließlich wird mit Hilfe der Summe der Scherrate die Differenzialgleichung nach Maxwell erhalten:

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_v + \dot{\gamma}_e = \frac{\tau_v}{\eta} + \frac{\dot{\tau}_e}{G} = \frac{\tau}{\eta} + \frac{\dot{\tau}}{G} \quad \text{Gl. (50)}$$

2.6.4.4 Viskoelastischer Festkörper nach Kelvin/Voigt

Wenn Dämpfer und Feder parallel geschaltet werden, so wird dadurch das Verhalten des viskoelastischen Feststoffs beschrieben. Beide Komponenten sind durch einen starren Rahmen verbunden und somit abhängig voneinander. In Abbildung 30 ist das Kelvin/Voigt-Modell schematisch dargestellt.

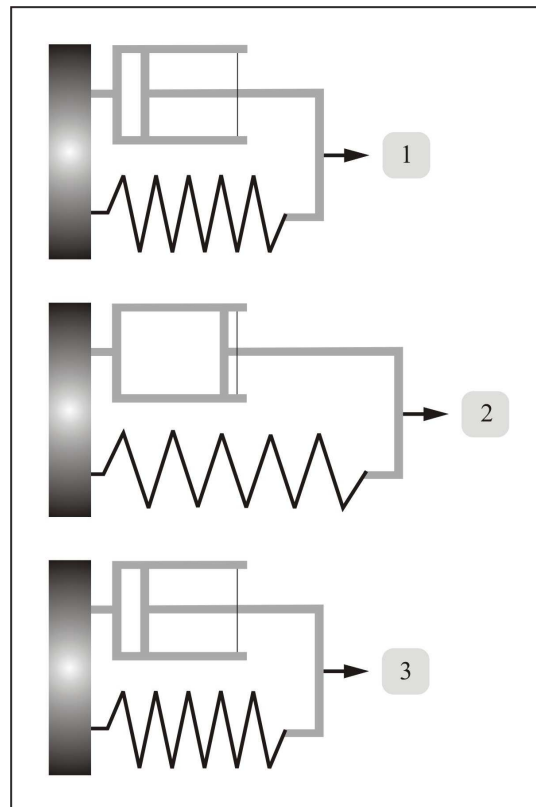


Abb. 30: Deformationsverhalten des viskoelastischen Festkörpers ^[114]

- 1) Vor der Belastung sind beide Komponenten undeformiert
- 2) Da beide Einzelkomponenten durch einen starren Rahmen verbunden sind, können sie während der Belastung nur zusammen deformieren. Die Verformung bleibt so lange erhalten bis keine konstante Belastungskraft mehr wirkt.
- 3) Bei Entlastung erfolgt wegen des Dämpfers eine zeitlich verzögerte, aber eine vollständige Rückdeformation.

Zusammengefasst kann gesagt werden, dass das Material nach einem Belastungs-/Entlastungs-Zyklus zeitverzögert in seinen ursprünglichen Zustand zurückkehrt.

Die Auswertung des Belastungs-/Entlastungs-Zyklus beruht mit folgender Differenzialgleichung auf zwei Annahmen:

Annahme 1:

Auf beide Komponenten wird die Gesamt-Schubspannung verteilt:

$$\tau = \tau_v + \tau_e \quad \text{Gl. (51)}$$

Annahme 2:

Sowohl die Deformation als auch die Scherrate ($\dot{\gamma} = d\gamma / dt$) beider Komponente ist gleich groß:

$$\gamma = \gamma_v = \gamma_e \text{ bzw. } \dot{\gamma} = \dot{\gamma}_v = \dot{\gamma}_e \quad \text{Gl. (52)}$$

Es gilt das Gesetz von Newton für das viskose Element:

$$\tau_v = \eta \cdot \dot{\gamma}_v \quad \text{Gl. (53)}$$

Es folgt das Gesetz von Hooke für das elastische Element:

$$\tau_e = G \cdot \gamma_e \quad \text{Gl. (54)}$$

Mit der Summe der Schubspannung folgt schließlich die Differenzialgleichung nach Kelvin/Voigt:

$$\tau = \tau_v + \tau_e = \eta \cdot \dot{\gamma}_v + G \cdot \gamma_e = \eta \cdot \dot{\gamma} + G \cdot \gamma \quad \text{Gl. (55)}$$

2.6.4.5 Rheologische Messungen

2.6.4.5.1 Oszillationsversuche

Mit Oszillationstests lassen sich alle Arten von viskoelastischen Substanzen, niederviskosen Flüssigkeiten über Polymerlösungen und -schmelzen, Dispersionen, Pasten, Gele bis hin zu Elastomeren und sogar starren Festkörpern untersuchen.

Für die Erklärung des Oszillationsversuchs leistet das Zwei-Platte-Modell gute Dienste. Bei Oszillationsversuchen bewegt sich der Messkörper nicht permanent in eine Richtung, sondern oszillierend um die Rotationsachse. Hierbei werden nicht nur Messwerte, die das viskose Fließverhalten kennzeichnen, sondern zusätzlich auch Messwerte für die Steifigkeit (Elastizität) der Probe erhalten. ^[115]

Mit Hilfe mechanischer Schwingungsmessungen macht sich das Relaxationsverhalten einer viskoelastischen Probe in einer Phasenverschiebung zwischen Spannung und Deformation bemerkbar. Aus dieser Phasenverschiebung σ und dem Verhältnis der Amplituden von Schubspannung und Deformation können Speichermodul G' und Verlustmodul G'' errechnet werden. G' ist ein Maß für die Elastizität. G'' dagegen repräsentiert das viskose Fließen.

Aus dem Verhältnis der Amplituden von Schubspannung und Deformation sowie der Kreisfrequenz ω kann die komplexe Viskosität η^* ermittelt werden.

Oszillationsmessungen erlauben Aussagen zum strukturellen Aufbau von Polymer-systemen und eine Erweiterung des Messbereiches.

2.6.4.5.2 Zeittest

Beim Zeittest werden die dynamischen Module (Speicher- und Verlustmodul) und der Betrag der komplexen Viskosität in Abhängigkeit von der Zeit bei konstanter Amplitude und Frequenz gemessen. Dieses Vorgehen erlaubt die Kinetik von Strukturveränderungen und die Veränderung der Materialeigenschaften zu beobachten.

2.6.4.5.3 Frequenztest (Frequency Sweep)

Der Frequenztest dient zur Bestimmung des elastischen und viskosen Verhaltens der Meßprobe. Zusätzlich kann aus der Kurvenform auf die molekulare Struktur geschlossen und das Relaxationszeitspektrum ermittelt werden.

Bei diesem Versuch wird die Kreisfrequenz ω variiert und die Deformationsamplitude γ_0 konstant gehalten. Oft wird der Test auch als Frequenz-Sweep bezeichnet. In der erhaltenen Messkurve wird die Abhängigkeit des Speichermoduls $G'(\omega, \gamma)$ und des Verlustmoduls $G''(\omega, \gamma)$, der komplexen Viskosität $|\eta^*(\omega, \gamma)|$ und des Verlustfaktors $\tan \delta$ von der Kreisfrequenz $\omega(\text{rad/s})$ dargestellt.

Wenn bei niedrigen Frequenzen der Verlustmodul $G''(\omega, \gamma)$ höher liegt als der Speichermodul $G'(\omega, \gamma)$ so überwiegt der viskose Anteil gegenüber dem elastischen Anteil. Hier besitzt die Substanz den Charakter einer Flüssigkeit. Wenn aber bei hohen Frequenzen der Speichermodul $G'(\omega, \gamma)$ höher als der Verlustmodul $G''(\omega, \gamma)$ liegt, so verhält sich die Substanz in diesem Bereich wie ein elastischer Festkörper. Der Schnittpunkt der beiden Kurven beschreibt den Übergang vom viskosen zum elastischen Verhalten. ^[114]

2.6.4.5.4 Amplitudentest (Strain Sweep)

Zur Bestimmung der Stabilität einer Probe bzw. zur Eingrenzung des linear viskoelastischen Verhaltens wird ein Amplitudentest eingesetzt. Hierzu wird die Deformationsamplitude bei konstanter Frequenz variiert.

Beim Amplitudentest werden die Module G' und G'' gegen die Deformation aufgetragen. Die Module im linear-viskoelastischen Bereich (LVE-Bereich) bei kleinen Deformationen kennzeichnen die Ruhestuktur der Probe.

Bei diesem Test wird eine konstante Kreisfrequenz ω vorgegeben und die Deformationsamplitude γ_0 variiert. Ebenso kann anstelle der Deformationsamplitude auch die Schubspannungsamplitude $\sigma_0 = \sigma_0(t)$ vorgegeben werden (Stress Sweep).

Bei der Auftragung der Messergebnisse werden Speicher- und Verlustmodul in Abhängigkeit von der Deformation γ dargestellt.

Dieser Test liefert u.a. Aussagen über die Grenze des linear-viskoelastischen Deformationsbereiches (LVE-Bereich). Ab einer kritischen Grenzamplitude γ_l fallen die Werte des Speichermoduls $G'(\omega, \gamma)$ und des Verlustmoduls $G''(\omega, \gamma)$ ab. Der Speichermodul $G'(\omega, \gamma)$ und Verlustmodul $G''(\omega, \gamma)$ durchlaufen einen Plateauwert für Amplituden die kleiner als der Wert γ_l sind. Dieser Plateauwert gibt Information darüber dass die Struktur der Substanz unzerstört vorliegt. Wenn die Amplituden größer als der Wert γ_l wird, so ist der linear viskoelastische Bereich überschritten und es kommt zu einer bleibenden Zerstörung des Netzwerkes. ^[114]

3 Experimenteller Teil

3.1 Material

3.1.1 Verwendete Chemikalien

Für die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen wurden folgende Substanzen verwendet:

Tabelle 3: Verwendete Substanzen mit ihrer Summenformel, Bezugsquelle und Reinheit

Name der Substanz	Summenformel	Bezugsquelle	Reinheit
Di-(2-ethylhexyl)-natriumsulfosuccinat (AOT)	$C_{20}H_{37}NaO_7S$	Fluka	> 96%
Eisen(III)sulfat Heptahydrat	$FeSO_4 \cdot 7 H_2O$	VWR	p.A.
Eisen(II)-chlorid-Tetrahydrat	$FeCl_2 \cdot 4 H_2O$	VWR	$\geq 99\%$
Eisen(III)-chlorid-Hexahydrat	$FeCl_3 \cdot 6 H_2O$	VWR	$\geq 99\%$
n-Octadecyltrichlorsilan	$C_{18}H_{37}Cl_3Si$	ABCR	95%
n-Dodecyltrichlorsilan	$C_{12}H_{25}Cl_3Si$	ABCR	96%
n-Decyltrichlorsilan	$C_{10}H_{21}Cl_3Si$	Alfa Aeser	97%
Hexadecyltriethoxysilan	$C_{22}H_{48}O_3Si$	ABCR	95%
Tetradecyltrichlorsilan	$C_{14}H_{29}Cl_3Si$	ABCR	95%
n-Hexadecyltrichlorsilan	$C_{16}H_{33}Cl_3Si$	ABCR	95%
Triethoxyvinylsilan	$C_8H_{18}O_3Si$	Merck	98%
(3-Aminopropyl)-triethoxysilan	$C_9H_{23}NO_3Si$	Sigma Aldrich	99%
n-Octadecyltrimethoxysilan	$C_{21}H_{46}O_3Si$	ABCR	95%
7-Octenyltrimethoxysilan	$C_{11}H_{24}O_3Si$	ABCR	95%
3-Mercaptopropyltrimethoxysilan	$C_6H_{16}O_3SSi$	ABCR	95%
11-Mercaptoundecyltrimethoxysilan	$C_{14}H_{32}O_3SSi$	ABCR	95%
Allyltrimethoxysilan	$C_6H_{14}O_3Si$	ABCR	97%
(3-Aminopropyl)-trimethoxysilan	$C_6H_{17}NO_3Si$	ABCR	96%
Undecyltrichlorsilan	$C_{11}H_{23}Cl_3Si$	ABCR	97%
n-Octyltrichlorsilan	$C_8H_{17}Cl_3Si$	ABCR	97%
Hexyltrichlorsilan	$C_6H_{13}Cl_3Si$	ABCR	97%
Butyltrichlorsilan	$C_4H_9Cl_3Si$	ABCR	97%
n-Propyltrichlorsilan	$C_3H_7Cl_3Si$	ABCR	97%
Ethyltrichlorsilan	$C_2H_5Cl_3Si$	ABCR	98%
Phenyltrichlorsilan	$C_6H_5Cl_3Si$	ABCR	97%
Diphenyldichlorsilan	$C_{12}H_{10}Cl_2Si$	ABCR	97%
p-t-Butylphenethyltrichlorsilan	$C_{12}H_{17}Cl_3Si$	ABCR	97%
Methoxyethoxyundecyltrichlorsilan	$C_{14}H_{29}Cl_3O_2Si$	ABCR	95%
11-Acetoxyundecyltrichlorsilan	$C_{13}H_{25}Cl_3O_2Si$	ABCR	95%

Tabelle 4: Verwendete Substanzen mit ihrer Summenformel, Bezugsquelle und Reinheit

Name der Substanz	Summenformel	Bezugsquelle	Reinheit
Ammoniaklösung (28-30%)	NH ₃	Merck	
<i>p</i> -Xylol	C ₈ H ₁₀	Sigma Aldrich	99%
Isooctan	C ₈ H ₁₈	Sigma Aldrich	99.5%

Alle Substanzen wurden ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Die Molekülstruktur des in dieser Arbeit verwendeten anionischen Tensids AOT wurde in Kapitel 2 Abschnitt 2.1.1 dargestellt.

3.1.2 Herstellung der Lösungen

3.1.2.1 Organotrichlorsilan in Isooctan bzw. *p*-Xylol

Für die Herstellung der Nanokapseln wird eine definierte Menge an Organotrichlorsilan, die unter Schutzgasatmosphäre aus Argon gelagert wird, eingesetzt. Alle hergestellten Nanopartikeln wurden mit einer 20 mM Organotrichlorsilan Lösung verkapselt. Für die rheologischen Messungen wurde eine Konzentrationsreihe von 0.1 bis 100 mM vorbereitet. Die verwendeten Lösungsmittel dafür waren Isooctan und *p*-Xylol.

3.1.2.2 Synthese der Nanopartikel aus zwei inversen Mikroemulsionen

Bei der Synthese von Nanopartikel in Mikroemulsionen dienen die monodispersen Wassertröpfchen (inverse Mizellen) als nanometergroße Reaktoren, in denen die Partikelbildung abläuft. Zur Synthese wurden zunächst zwei Mikroemulsionen angesetzt. Bei der Herstellung der Mikroemulsionen wurde nur bidestilliertes Wasser verwendet, da geringe Mengen von enthaltenen Ionen können die Ausbildung von Mikroemulsionsgebieten beeinflussen können.

Eine Mikroemulsion enthielt in der wässrigen Phase das zu reduzierende Metallsalz (**ME 1** = 60 ml einer 0.14 M AOT-Lösung in Isooctan + 2 ml einer 1 M Eisensalz-Lösung in bidest. H₂O), die andere ein Reduktionsmittel (**ME 2** = 50 ml einer 0.14 M AOT-

Lösung in Isooctan + 2 ml einer 28-30% NH_3 -Lösung). Die hergestellten Mikroemulsionen wurden ca. 10 min. gerührt und anschließend ca. 15 min. zentrifugiert um Verschmutzungen aus der Lösung zu entfernen. Die Nanopartikelbildung wurde durch Mischen der beiden Mikroemulsionen in verschiedenen Verhältnissen (Tabelle 5) und Zutropf-Zeiten (5-, 30-, 150- und 300-sek.) unter Argonatmosphäre initiiert. Wenn zwei Partikel aufeinander treffen, so können sie auf Grund der wirkenden Adhäsionskräfte Dimere bilden. Solch einen Prozess wird als Koagulation bezeichnet. Inverse Mizellen sind durch dynamische Prozesse gekennzeichnet. Bei einem Zusammenstoß können sie zusammenfließen und es wird ein Materialaustausch ermöglicht. ^[117] Aufgrund des dynamischen Austauschprozesses zwischen den einzelnen Wassertröpfchen erfolgt beim Vermischen der Mikroemulsionen auch ein Vermischen der Reaktanden in den Tröpfchen. Nach dem Vermischungsvorgang bildeten sich grünlich-schwarze Flocken aus. Die Ausfällung von Eisenhydroxid führt unmittelbar zu grünlichen Flocken. Die leichte grünliche Färbung wird dabei von Eisen(III) im Eisenhydroxid verursacht. Das Eisen(III) liegt zum einen als Verunreinigung im Eisen(II)-sulfat vor und wird zum anderen durch Oxidation aus Eisen(II) gebildet. ^[118] Bei der anschließenden Oxidation mit Luft ändert sich die Farbe der Flocken über dunkelgrün nach schwarz bzw. braun. Durch die chemische Reduktionsreaktion entstehen die einzelnen Eisenoxid-Nanopartikel innerhalb der Wassertröpfchen.

Die Kontrolle der Größe und Gestalt der gebildeten Nanopartikel erfolgt auch durch die Tensidaggregate selbst. Die Größe und Form der verwendeten Tensidaggregate lässt sich gezielt beispielsweise durch die Art der verwendeten Tenside und Lösungsmittel verändern. ^[119]

Abbildung 31 zeigt schematisch die Herstellung der Nanopartikel.

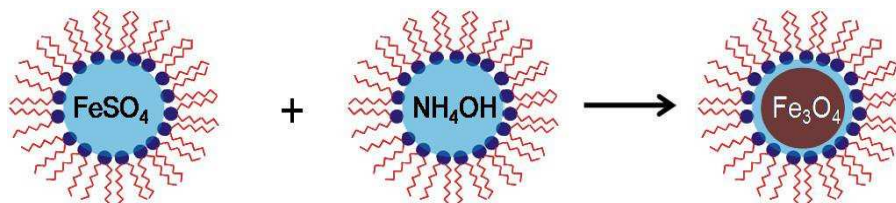


Abb. 31: Schematische Darstellung der Synthese der Eisenoxid-Nanopartikel. ^[49] Durch Mischen der beiden Mikroemulsionen in verschiedenen Mischverhältnissen können die Eisenoxid-Nanopartikel erzeugt werden.

Tabelle 5 zeigt, die in dieser Arbeit hergestellten Nanopartikel mit ihrer Probenbezeichnung und Herstellungsweise. Eine Übersicht über die Mischverhältnisse der Mikroemulsionen ist ebenfalls in dieser Tabelle zu entnehmen.

Tabelle 5: Zusammensetzung der hergestellten Nanopartikel mit ihrer Probenbezeichnung, Herstellungsweise und Mischverhältnis von ME 1 zu ME 2

Probenbezeichnung	Zusammensetzung der Probe	Mischverhältnis ME 1 : ME 2
N 0	ME 1: AOT (0.14 M) + FeSO ₄ (1 M) ME 2: AOT (0.14 M) + NH ₃ (28-30 %)	1 : 1
N 1	ME 1: AOT (0.14 M) + FeSO ₄ (1 M) ME 2: AOT (0.14 M) + NH ₃ (28-30 %)	1 : 2
N 2	ME 1: AOT (0.14 M) + FeSO ₄ (1 M) ME 2: AOT (0.14 M) + NH ₃ (28-30 %)	1 : 3
N 3	ME 1: AOT (0.14 M) + FeSO ₄ (1 M) ME 2: AOT (0.14 M) + NH ₃ (28-30 %)	2 : 1
N 4	ME 1: AOT (0.14 M) + FeSO ₄ (1 M) ME 2: AOT (0.14 M) + NH ₃ (28-30 %)	3 : 1
N 8	ME 1: AOT (0.14 M) + FeCl III (1 M) ME 2: AOT (0.14 M) + NH ₃ (28-30 %)	1 : 1
N 10	ME 1: AOT (0.14 M) + 3g FeCl II und 6g FeCl III in 8.25 ml H ₂ O ME 2: AOT (0.14 M) + NH ₃ (28-30 %)	1 : 3
N 13	ME 1: AOT (0.14 M) + FeCl II (1 M) ME 2: AOT (0.14 M) + NH ₃ (28-30 %)	1 : 1

Bei den synthetisierten Nanopartikeln wurde eine Konzentration im Bereich von ca. 0.2 bis 0.35 M ermittelt. Probe N 10 dagegen wurde mit einer Konzentration von ca. 1.7 M hergestellt.

Der Synthese der Magnetit-Nanopartikel mittels inverser Mikroemulsionen liegt folgende Reaktionsgleichung zu Grunde:

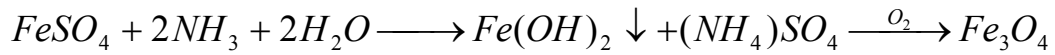


Abb. 32 : Reaktionsgleichung für Eisenoxid-Nanopartikel.

Hierbei erfolgt die Fällung des Eisenhydroxids und die anschließende Oxidation durch Luftsauerstoff.

Schematisch dargestellt sieht der Vorgang folgendermaßen aus:

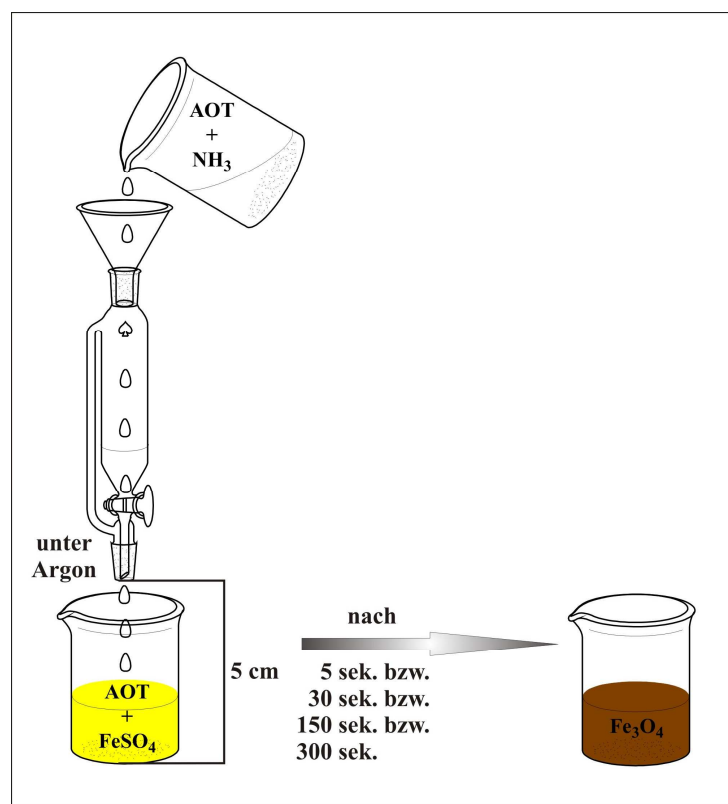


Abb. 33: Schematische Darstellung der Synthese der Eisenoxid-Nanopartikel.

Durch Zutropfen von Mikroemulsion 2 zu Mikroemulsion 1 unter Argon-Atmosphäre aus einer Höhe von 5 cm, sowie mit Zutropf-Zeiten von 5 sek., 30 sek., 150 sek. und 300 sek. erfolgt die Bildung der einzelnen Eisenoxid-Nanopartikel.

3.1.2.3 Synthese der Polysiloxan-Nanokapseln aus Nanopartikeln

Da die Nanopartikel, die aus zwei inversen Mikroemulsionen hergestellt werden, instabil sind und es im Laufe der Zeit zu einem Wachstum der Partikel kommt, müssen sie mit einer Hülle aus zweidimensional vernetzten Monomeren stabilisiert werden. Dafür sind Monomere, die an der Wasser/Öl-Grenzfläche polymerisieren, am besten geeignet. Denn an solch einer Grenzfläche muss die Polymerisation erfolgen. Es können Polyorganosiloxane, wie z.B. Trichlorsilane, als Verkapselungsmaterial verwendet werden. Die in Abbildung 34 gezeigte schematische Darstellung verdeutlicht den Ablauf der Verkapselung. ^[49]

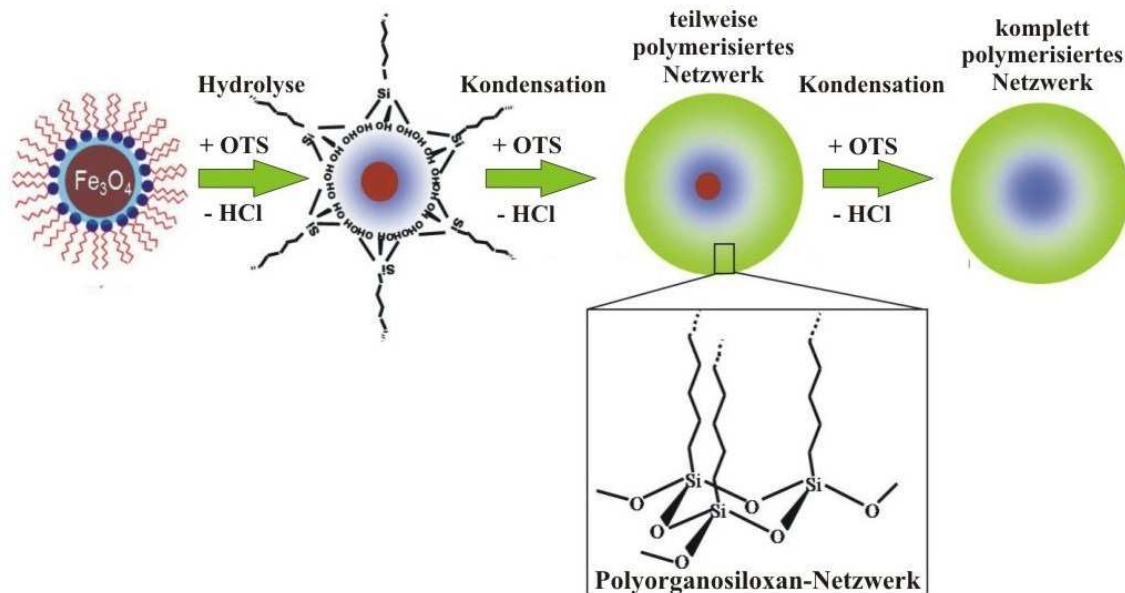


Abb. 34: Herstellung der Nanokapseln. ^[49] Um Eisenoxid-Nanopartikel, die durch Vereinigung zweier inverser Mikroemulsionen erzeugt wurden, wird durch die Zugabe von Silan-Monomeren (z.B. OTS) eine Polysiloxanhülle gebildet. Durch den Polymerisationsprozess wird HCl freigesetzt. Je nach Polymerisierungsgrad (steuerbar durch die Monomerkonzentration) kann sich der magnetische Kern teilweise oder ganz auflösen.

Bei der Synthese erfolgt ein Austausch der sich um die Eisenoxid-Partikel angelagerten AOT-Moleküle durch Moleküle der verwendeten Silanverbindung. Über freie OH-Gruppen auf den Nanopartikeln und Spuren von Wasser im Umfeld des Partikels kann ab einer bestimmten Silan-Konzentration die Polykondensation stattfinden. Durch den Polymerisationsprozess entsteht Salzsäure (HCl) in der Lösung. Nach der Zugabe von OTS wurden die Nanokapseln mit destilliertem Wasser gewaschen, um überschüssiges AOT und OTS zu entfernen. Dabei wurden die Lösungen trüb. Nach 24 h werden wieder

transparente Lösungen erhalten, die ca. 15 min. zentrifugiert wurden um Verunreinigungen vollständig zu entfernen (Kapitel 4 Abschnitt 4.2.2.1). Alle Lösungen wurden bei Raumtemperatur hergestellt. Statt des Lösungsmittels Isooctan wurden die Nanopartikel auch mit dem Lösungsmittel *p*-Xylol hergestellt und untersucht.

3.1.2.4 Synthese der Polysiloxan-Nanokapseln aus Mikroemulsion 1 (ME 1)

Da die Mikroemulsion 1, wie die Eisenoxid-Nanopartikel, eine Instabilität im Bezug auf ihre Größe zeigt, wurde bei dieser durch die Zugabe von unterschiedlichen Mengen an Organochlorsilanen eine Verkapselung durchgeführt. Eine schematische Darstellung des gesamten Vorgangs zur Synthese der Nanokapseln soll in der folgenden Abbildung gezeigt werden.

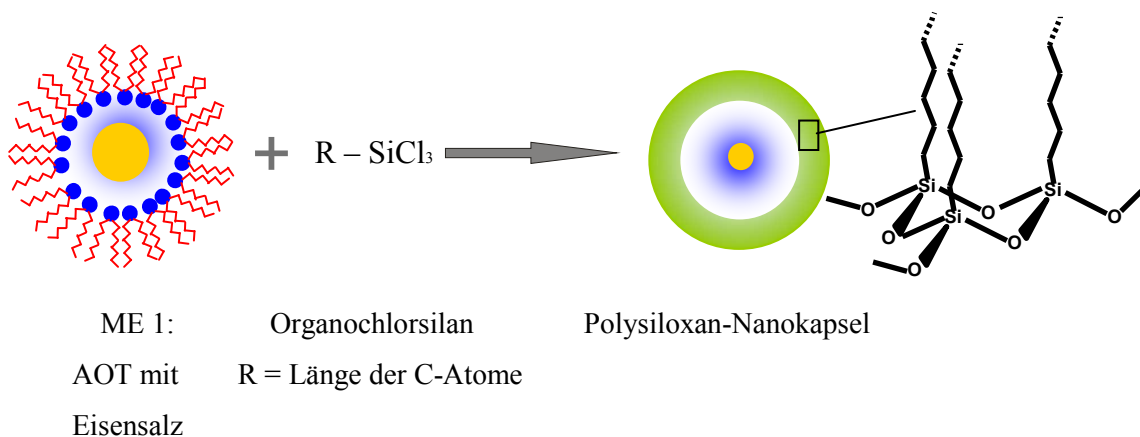


Abb. 35: Schematische Darstellung der Nanokapsel-Synthese: Durch die Zugabe von OTS in die ME 1 unter Argon-Atmosphäre erfolgt ein Austausch der AOT-Moleküle durch die OTS-Moleküle. Durch den Austausch wird eine Polysiloxanhülle um die ME gebildet.

Das Prinzip der Nanokapselherstellung aus Mikroemulsionen ist ähnlich wie die Synthese der Nanokapseln aus Nanopartikeln. Durch die Zugabe von OTS in die Mikroemulsion mit dem Eisensalz erfolgt ein Austausch der AOT-Moleküle durch Moleküle der verwendeten Silanverbindung. Über freie OH-Gruppen auf dem Partikel und Spuren von Wasser im Umfeld des Partikels kann ab einer bestimmten Silan-Konzentration die Polykondensation stattfinden.

3.2 Methoden

3.2.1 Verwendete Geräte

Im Folgenden werden die in dieser Arbeit verwendeten Methoden dargestellt.

3.2.2 Dynamische Lichtstreuung (DLS)

Wie in Kapitel 2 Abschnitt 2.6.1.1 erwähnt wurde, misst DLS die Teilchengröße nicht direkt, sondern die Geschwindigkeit, mit der die Teilchen aufgrund ihrer Brown'schen Bewegung diffundieren. Die primäre Messgröße ist die Geschwindigkeit, mit der die Intensität des Streulichtes fluktuiert.

Wie anhand der Abbildung 36 gezeigt wird besteht ein typisches DLS System aus sechs wichtigen Komponenten.

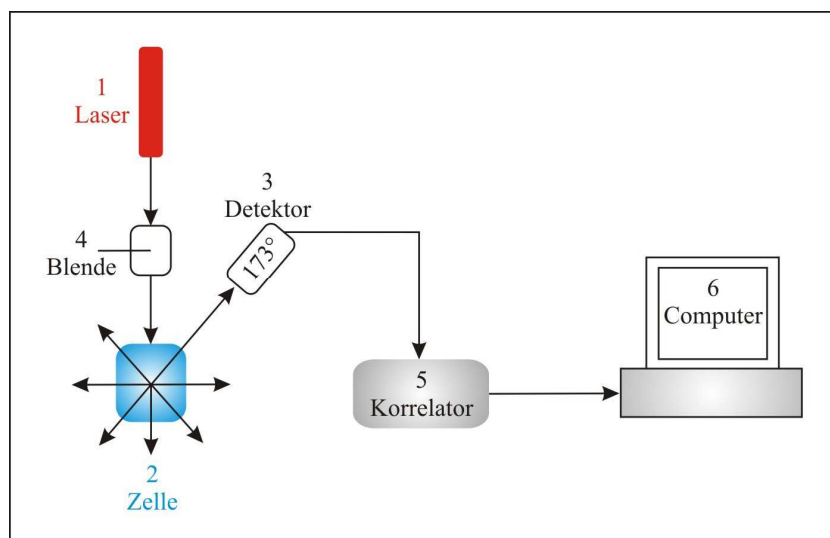


Abb. 36: Aufbau der Lichtstreuungs-Apparatur.

Die Messungen mit der dynamischen Lichtstreuung wurden mit einem Zetasizer Nano ZS von Malvern Instruments durchgeführt. Als Lichtquelle wird ein 4 mW Helium-Neon-Laser (633 nm Wellenlänge) verwendet, das gestreute Licht wird ausschließlich in 173°-Geometrie detektiert. Die Probenflüssigkeit befindet sich dabei in einer verschlossenen, temperierten Küvette. Das Laserlicht durchläuft zunächst eine Blende. Je nach Intensität des gestreuten Lichtes, lässt die Blende mehr oder weniger Laserlicht auf die Probe fallen, um eine Überlastung des Detektors zu vermeiden. Am Detektor werden Intensitätsfluktuationen beobachtet, deren Geschwindigkeit direkt die Bewegungsgeschwindigkeit der Teilchen widerspiegelt, die wiederum von deren Größe abhängt. Für kleine Teilchen

sind die Fluktuationen schneller als für große Teilchen. Die Streulichtintensität, die auf dem Detektor trifft, wird an den Korrelator weitergeleitet. Ein Korrelator vergleicht eingehende Signale. Es gibt zwei Möglichkeiten. Entweder wird die Ähnlichkeit zweier Signale verglichen oder aber ein Signal wird über einen bestimmten Zeitverlauf mit sich selbst hinsichtlich der Ähnlichkeitsänderungen verglichen.

Wenn die Korrelation länger andauert, d.h. wenn die Funktion nach einer längeren Zeit auf den Wert Null abgeklungen ist, kann davon ausgegangen werden, dass dies nur bei der Diffusion von großen Partikeln vorkommt. Bei kleinen Partikeln dagegen läuft die Korrelation deutlich schneller ab, da kleine Partikel schneller diffundieren. Die graphische Darstellung der Korrelation wird als Autokorrelationsfunktion bezeichnet. Die folgenden beiden Abbildungen zeigen zwei Beispielkorrelogramme.

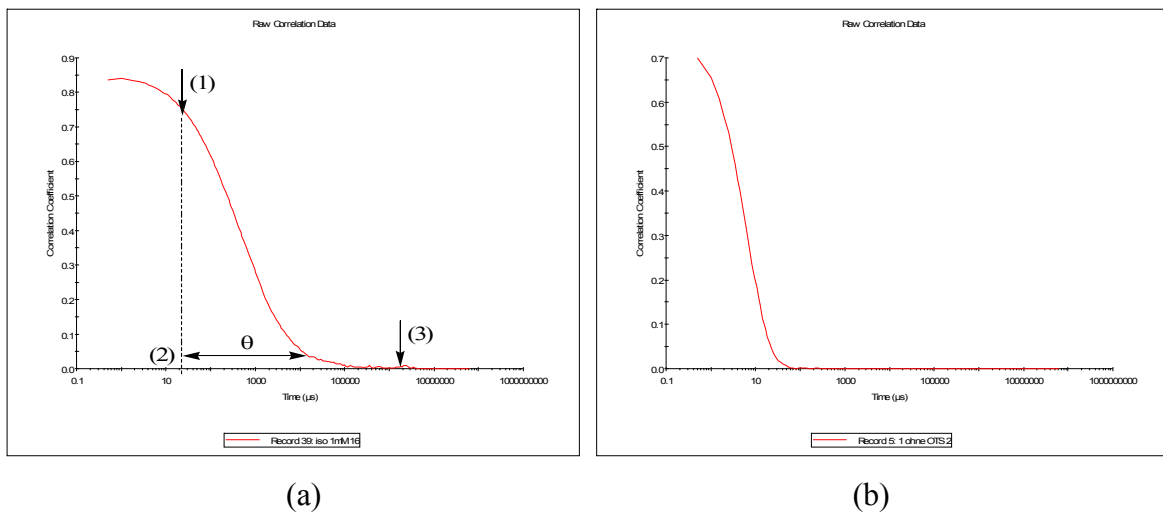


Abb. 37: Beispielkorrelogramme:

- (a) Verlauf für größere Teilchen, da ein langsames Abklingen zu beobachten ist
- (b) Verlauf für kleinere Teilchen, da ein schnelles Abklingen zu beobachten ist

Der Verlauf einer Autokorrelation liefert wichtige Informationen über die Probe. Folgende Teile sind von Bedeutung:

- (1)** der Punkt, an dem der Abfall der Kurve beginnt, liefert bezogen auf die Zeitachse Informationen zur mittleren Diffusionsgeschwindigkeit und somit auch zur mittleren intensitätsgewichteten Teilchengröße
- (2)** die Steilheit bzw. der Winkel des Abfalls gibt Auskunft über die Verteilungsbreite bzw. Polydispersität der Probe
- (3)** das Abklingverhalten und die Basislinie geben Information darüber, ob große Partikel oder Aggregate vorhanden sind oder nicht

Mit Hilfe des Programmes Dispersion Technology Software 5.0 der Firma Malvern Instruments Ltd., das zugleich Mess- und Auswertesoftware ist, lässt sich die Partikelgröße bestimmen.

Nach dem Einsetzen der staubfreien Probe in die Zelle der dynamischen Lichtstreuung wurde ca. 10 min. abgewartet, um die Probenflüssigkeit auf 25°C zu temperieren.

3.2.2.1 Die Autokorrelationsfunktion (AKF)

Es wurde bereits erwähnt, dass die Teilchen der zufälligen Brown'schen Bewegung unterliegen. Somit fluktuiert die Intensität des gestreuten Lichtes als Funktion der Zeit. Der digitale Korrelator, der in der DLS-Apparatur arbeitet, formt aus den zeitaufgelösten erfassten Streuintensitäten die Autokorrelationsfunktion $G(\tau)$:

$$G(\tau) = \langle I(t) \cdot I(t+\tau) \rangle \quad \text{Gl. (56)}$$

mit:

τ = Zeitintervall der Verfolgung der Signalintensitäten

$I(t)$ = Intensität zum Zeitpunkt t bzw. $t+\delta, \dots, t+n\delta$

G = Korrelationsfunktion

Die funktionale Verarbeitung der Signale erfolgt als Produktsumme nach Gleichung 56.

Bei frei diffundierenden monodispersen Teilchen ist die Korrelationsfunktion eine exponentiell abklingende Funktion über der Korrelationszeit τ :

$$G(\tau) = A [1 + B \exp(-2 \Gamma \tau)] \quad \text{Gl. (57)}$$

wobei:

A = Baselinie der AKF

B = Amplitude der AKF

$\Gamma = Dq^2$ mit D = translatorische Diffusionskoeffizient und q = Streuvektor

Definiert wird der Streuvektor folgendermaßen:

$$q = (4\pi n / \lambda_0) \sin(\theta/2) \quad \text{Gl. (58)}$$

mit:

n = Brechungsindex des Dispergiermediums

λ_0 = Lichtwellenlänge des Lasers

θ = Streuwinkel

Bei polydispersen Proben wird Gleichung 57 umgeformt und es ergibt sich:

$$G(\tau) = A [1 + B g_I(\tau)^2] \quad \text{Gl. (59)}$$

In dieser Gleichung stellt $g_I(\tau)$ die Summe aller in der AKF enthaltenen exponentiellen Abklingfunktionen dar. Damit ist die Autokorrelationsfunktion eine komplexe e -Funktion. Mit verschiedenen Algorithmen kann aus der Autokorrelationsfunktion die Teilchengröße ermittelt werden. Die Kumulantenanalyse ist eine Methode, mit der der mittlere intensitätsgewichtete Durchmesser (z -Average) und die Weite der Größenverteilung berechnet werden können.

3.2.2.2 Kumulantenanalyse

Dass bei monodispersen Teilchen die Korrelationsfunktion eine exponentiell abklingende Funktion über der Korrelationszeit τ ist, wurde in Gleichung 57 gezeigt.

Die halblogarithmische Darstellung einer einfachen e -Funktion ist eine Gerade, deren Anstieg vom Exponentialterm bestimmt wird. In dem Exponentialterm ist der Diffusionskoeffizient und damit die Teilchengröße wieder zu finden. Dies kann mit einer einfachen linearen Funktion beschrieben werden:

$$\ln[G_I(\tau)] = a + b\tau \quad \text{Gl. (60)}$$

mit: b = Anstieg der Funktion

Falls es sich um polydisperse Teilchen handelt, die AKF eine komplexe e -Funktion. Damit ist auch die halblogarithmische Darstellung dieser e -Funktion keine Gerade mehr. Die resultierende Kurvenform wäre durch ein Polynom geeigneter Ordnung beschreibbar. Da Parameter mit höherer Ordnung kompliziert sind, wird ein Polynom 3. Ordnung in Betracht genommen. Die Beschreibung als quadratische Funktion:

$$\ln[G_I(\tau)] = a + b\tau + c\tau^2 \quad \text{Gl. (61)}$$

mit $b\tau$ als erstem und $c\tau^2$ als zweitem Kumulanten, ermöglicht die Ableitung des Anstiegs b aus dem ersten abfallenden Teil der Graphik, der den intensitätsgewichteten mittleren Diffusionskoeffizient enthält. Daraus ist dann die mittlere intensitätsgewichtete Teilchengröße (z -Average) ableitbar.

Falls Abweichungen von der Linearität bestehen, wird der Parameter c des quadratischen Gliedes der Funktion relevant. Der Polydispersitätsindex (PDI) wird eingeführt, um die Abweichung zu quantifizieren:

$$\text{PDI} = 2c / b^2 \quad \text{Gl. (62)}$$

wobei der quadratische und lineare Parameter miteinander in Beziehung stehen.

Der Polydispersitätsindex (PDI) steht für die Abweichung vom idealen linearen Zusammenhang und somit auch die Abweichung von der idealen Monodispersität. Die Polydispersität ist dimensionslos. Sie ist ein Maß für die Breite der Verteilung.

Der PDI-Wert wird in der Praxis folgendermaßen bewertet:

- $\text{PDI} < 0.05$ monodispers
- $0.1 < \text{PDI} < 0.2$ enge Verteilung
- $0.2 < \text{PDI} < 0.5$ breite Verteilung
- $0.5 < \text{PDI} < 0.7$ sehr breite Verteilung
- $0.7 < \text{PDI}$ praktisch nicht auswertbare Autokorrelationsfunktion

Der mit der Kumulantenanalyse erhaltene z-Average-Durchmesser hat nur dann eine Bedeutung, wenn die Probe monomodal (d.h. nur eine Größenpopulation) und monodispers (sehr enge Verteilung) ist. Die z-Average-Werte sind folglich intensitätsgewichtete Mittelwerte. Die nach der Kummulanten-Methode erhaltene intensitätsgewichtete Verteilung kann ebenso in eine volumengewichtete oder anzahlgewichtete Verteilung umgerechnet werden. Abbildung 38 stellt die drei möglichen Verteilungen dar.

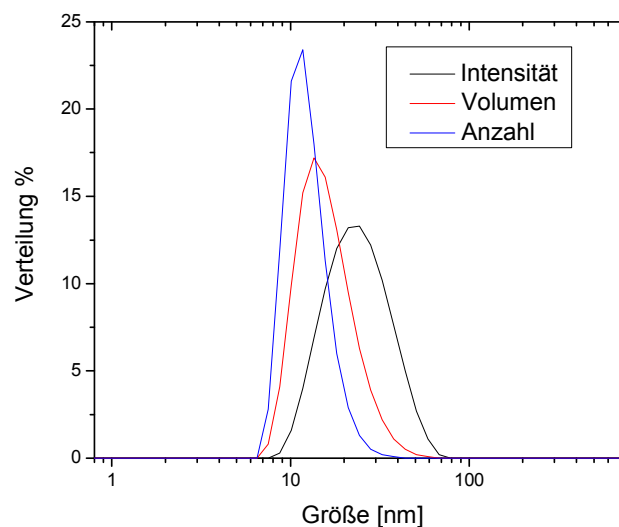


Abb. 38: Drei mögliche Verteilungen bei der dynamischen Lichtstreuung.

3.2.3 UV-Vis-Spektroskopie

UV-Vis-spektroskopische Methoden können wegen der teilchengrößenabhängigen Absorptionsspektren sowohl zur Analyse der Partikelgrößenentwicklung als auch für Aussagen über den Kern der Partikel eingesetzt werden.

UV-Vis-Spektren wurden mit einem CARY 1E UV-Vis der Firma Varian Spektrophotometer unter Verwendung von Quarz-Küvetten mit einer Schichtdicke von 10 mm gegen eine Vergleichs-Küvette mit dem entsprechenden Lösungsmittel aufgezeichnet. Die Spektren wurden bei einer Wellenlänge von 190 bis 800 nm aufgenommen.

Abbildung 39 zeigt einen Ausschnitt aus dem verwendeten Zweistrahlphotometer, bei dem der Lichtstrahl in einen Mess- und Referenzstrahlengang aufgeteilt wird. Als Referenzküvette wird nur das Lösungsmittel genommen, in der auch der Analyt gelöst ist. Auf diese Weise wird als Messergebnis ein nicht durch das Spektrum des Lösungsmittels überlagertes Absorptionsspektrum der Substanz (Probe) erhalten. Der von der Strahlungsquelle kommende Strahl fällt zuerst auf eine Linse und davon auf das optische Gitter (Monochromator). Monochromatisches Licht wird durch einen rotierenden Spiegel so abgelenkt, dass es nacheinander die beiden Küvetten (zu untersuchende Probe und Referenzlösung) durchquert. Am Ende des Strahlengangs befindet sich ein Detektor, der die Aufgabe hat, die eintreffende Lichtstrahlung möglichst gleichmäßig über den gesamten Wellenlängenbereich in ein auswertbares elektrisches Messsignal umzuwandeln.

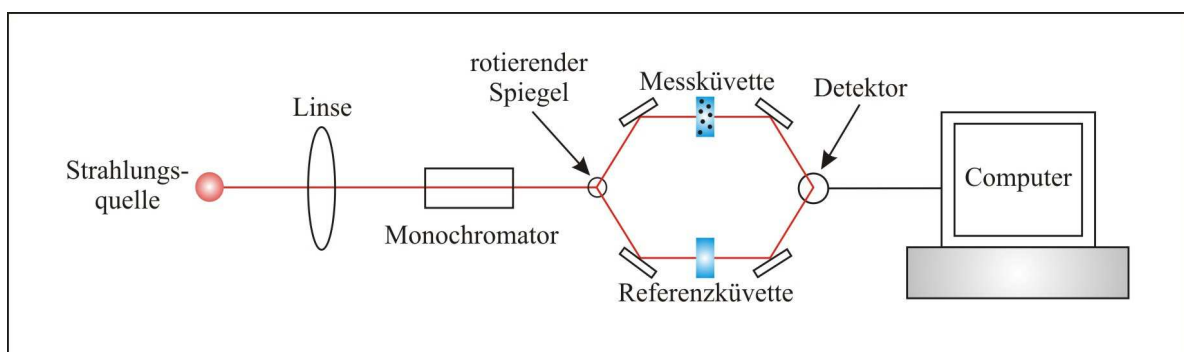


Abb. 39: Aufbau des Zweistrahlphotometers.

3.2.4 Mössbauer-Spektroskopie

Die ^{57}Fe -Mössbauerexperimente wurden mit einem konventionellen Spektrometer in Transmissionsgeometrie durchgeführt. Es wurde eine kommerzielle Mössbauer-Einlinienquelle mit einer Aktivität von ca. 50 mCi verwendet, deren radioaktives ^{57}Co in einer Rhodium-Matrix (Folie) eindiffundiert war (russisches Fabrikat). Für die periodische Bewegung der Mössbauerquelle wurde ein elektromechanischer Geschwindigkeitsantrieb (Lautsprecher-Typ) mit Elektronik der Firma Wissenschaftliche Elektronik (WISSEL) GmbH (D-82319 Starnberg) benutzt. Die Quelle wurde im Modus der konstanten Beschleunigung, d.h. mit zeitlich gleichförmig zunehmender oder abnehmender Geschwindigkeit, periodisch mit ca. 10 Hz hin und her bewegt. Als Detektor für die 14.4-keV-Gammastrahlung der Quelle diente ein kommerzielles Proportional-Zählrohr (Fa. WISSEL), gefolgt von konventionellem elektronischen Vorverstärker, Hauptverstärker und Diskriminator. Die Zählrate wurde in einem im Zeit-Modus arbeitenden Vielkanalanalysator (mit 512 Kanälen) geschwindigkeitssortiert gespeichert. Der Inhalt des Vielkanalanalysators wurde zur weiteren Datenverarbeitung in einen PC übertragen. Jeder Messpunkt im Mössbauerspektrum gibt dann die gemessene Zählrate an 14.4-keV-Gammaquanten (Ordinate) in einem kleinen Geschwindigkeitsintervall Δv zwischen v und Δv an (Abszisse). Den gemessenen Spektren wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate ein oder mehrere theoretische Unterspektren (hier: Sextetts) mit lorentzförmigen Linien angepasst. Dabei wurde das Mössbauer-Fitprogramm „NORMOS“ von R. A. Brand (zu beziehen von der Firma WISSEL) verwendet.^[130, 131] Da die Mössbauer-Spektroskopie nur auf Festkörper angewandt werden kann, wurden die Proben für die Mössbauer-Untersuchungen durch Verdampfen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer bei ca. 40°C präpariert. Auf diese Weise wurden die Eisenoxid-Nanoteilchen in Verdünnung in einer polymerisierten festen Matrix mit gelbbraunem Aussehen eingebettet. Zur Herstellung der Mössbauer-Absorber wurde eine geeignete Menge des Probenmaterials (kleine ca. 5 mm dicke Stücke des Polymers mit den darin eingebetteten Eisenoxid-Nanoteilchen) in einem zylindrischen Plexiglashalter (mit ca. 10 mm Durchmesser) gebracht, welcher an dem Kupfer-Probenhalter eines Mössbauer-Kryostaten befestigt wurde. Für die Mössbauer-Messungen bei 4.2 K ohne (Nullfeld) und mit angelegtem Magnetfeld (5 T) wurde ein durch flüssiges Helium gekühlter „top-loading“ Bad-Kryostat mit supraleitenden Magnetfeldspulen („split-coil“) eingesetzt. Die Magnetfeldrichtung war parallel zur Richtung des auf die Probe einfallenden Gammastrahls der Quelle. Den

erhaltenen Spektren wurden mit Hilfe des Rechenprogramms NORMOS ^[130] nach der Methode der kleinsten Quadrate Theoriekurven angepasst. Einige temperaturabhängige Mössbauer-Messungen (im Bereich von 4.2 K bis 300 K) im Nullfeld wurden in einem standardmäßigen „top-loading“ Helium-Badkryostaten durchgeführt. Die Gesamtmesszeit pro Spektrum betrug ca. 1-2 Tage. Die hier angegebenen Werte der Isomerieverschiebung beziehen sich auf einen Referenzabsorber (Standard) aus massivem ferromagnetischen Eisen (Eisenfolie) bei Raumtemperatur, dessen Spektrum ein Zeeman-Sextett mit einem magnetischen Hyperfeinfeld am ⁵⁷Fe-Kernort von $B_{hf} = 33.0 \text{ T}$ ist bei einer Isomerieverschiebung (gemessen mit der ⁵⁷Co-in-Rhodium-Quelle) von -0.106 mm/s . Die Isomerieverschiebungen der mit der ⁵⁷Co(Rh)-Quelle gemessenen Spektren unserer Eisenoxid-Nanopartikel sind auf diesen Standardwert bezogen.

3.2.5 Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Für alle AFM-Messungen in dieser Arbeit wurde mit einem NanoScope IV Controller der Firma Veeco Instruments GmbH verwendet.

Nach der Erfindung der Rastertunnelmikroskopie (STM = Scanning Tunneling Microscopy) im Jahre 1981 durch Gerd Binnig, Heinrich Rohrer, Christoph Gerber und Edmund Weibel, hat sich die Rasterkraftmikroskopie (engl. AFM = Atomic Force Microscopy) mit ihrer Einführung im Jahre 1986 zu einer der am meisten genutzten Rastersonden-Methode entwickelt. ^[121, 122, 124, 126-129]

AFM ist eine der am häufigsten verwendeten Oberflächenanalysemethoden. Diese Technik erlaubt die Untersuchung der Oberflächentopographie von beliebigen Materialien.

Bei einem AFM-Experiment wird die Oberfläche abgetastet. Es werden Wechselwirkungen zwischen der Abtastspitze und der Oberfläche gemessen, beispielsweise aufgrund von elektrostatischen, van-der-Waals-, Reibungs-, Kapillar- oder magnetischen Kräften. ^[123] Hierbei wird die Kontaktkraft zwischen der Mikroskopspitze und der Oberfläche an jedem Rasterpunkt gemessen. ^[74] Mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie können die Größe, die Größenverteilung und die Gestalt von Nanopartikel auf Oberflächen bestimmt werden.

Ein allgemeiner Aufbau eines Rasterkraftmikroskopes ist schematisch in Abbildung 40 dargestellt. Die Spitze ist an einem elastischen Balken, genannt Cantilever, befestigt. Die Auslenkung des Cantilevers wird über der Probe aufgezeichnet, während die Probe unter der Sonde abgetastet wird, was je nach Rasterbereich, Oberflächenrauigkeit und Auflösungsgrad mehrere Sekunden bis mehrere Minuten pro Bild dauert. ^[123] Ein Laserstrahl wird mittels einer Laserdiode auf die Oberseite des Cantilevers eingestrahlt, dort reflektiert und über einen Spiegel auf einen in Quadranten aufgeteilten Photodiodendetektor fokussiert. Durch Vermessung der vertikalen (A-B) und horizontalen (C-D) Verschiebung auf der Photodiode ist es möglich, sowohl vertikale als auch laterale Kräfte zu bestimmen. ^[122, 124] Zum Schluss werden die dabei gewonnenen Messwerte dann mit Hilfe eines Computers zu einem Bild zusammengesetzt.

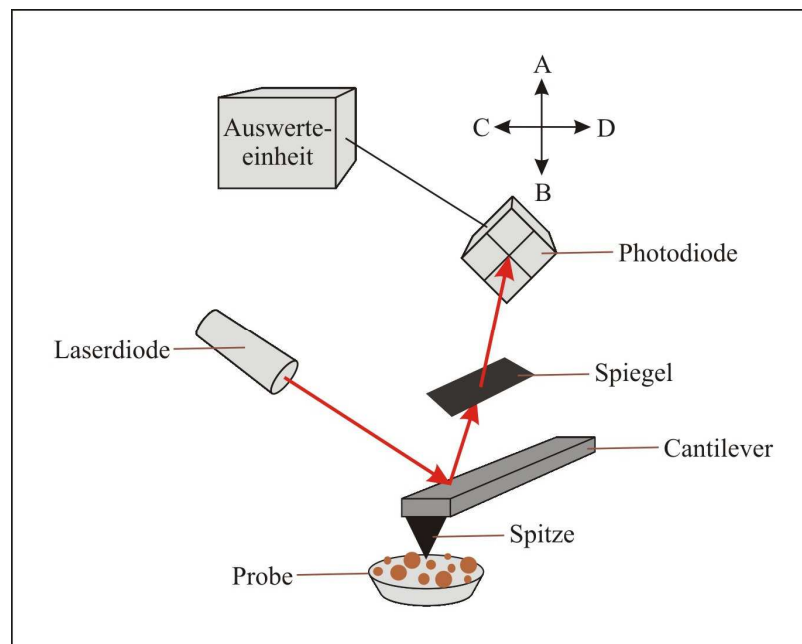


Abb. 40: Prinzipskizze zur Funktionsweise eines Rasterkraftmikroskops (AFM). ^[122]

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Probenoberflächen mit dem AFM abgebildet, um die Größe und Form der Teilchen bestimmen zu können. AFM-Bilder wurden mit dem NanoScop IV Controller (Veeco Instruments, USA) aufgenommen. Die Proben sind, wie in Abschnitt 3.1.2 beschrieben, hergestellt worden. Der Si-Waver wurde erst mit dem Lösungsmittel gereinigt, in unserem Fall war es Isooctan, um Verunreinigungen zu entfernen. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels wurde der Si-Waver in die zu untersuchende Probe eingetaucht. Nach dem Herausziehen aus der Lösung wurde die Probe an der Luft getrocknet, damit das Lösungsmittel verdampft, und danach nochmals mit Wasser gewaschen, um das überschüssige OTS und AOT zu entfernen.

3.2.6 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die REM-Bilder wurden mit einem Gerät der Firma Hitachi vom Typ S 4500 bei einer Beschleunigungsspannung von 1 kV aufgenommen. Es ist mit einer Feld-Emissions-Kathode bestückt.

Die Idee des Rasterelektronenmikroskops geht zurück auf M. Knoll und M. von Ardenne. Sie wurde von Oatley et al. wieder aufgegriffen und zur Abbildung von Oberflächen angewendet. ^[125]

Einstein führte erstmals den Begriff Photon ein. Daraufhin stellte er eine Dualität von Welle und Teilchen auf. De Broglie ging 1924 davon aus, dass nicht nur Licht Wellen- und Teilcheneigenschaften haben, sondern dass auch Materieteilchen, wie Elektronen, Welleneigenschaften besitzen können. Somit können nicht nur mit Hilfe von Licht, sondern auch mittels Elektronen mikroskopische Abbildungen erzeugt werden. ^[120] Nach de Broglie lässt sich die Wellenlänge von bewegten Elektronen wie folgt berechnen:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{m \cdot v} \quad \text{Gl. (63)}$$

mit:

λ = Wellenlänge der bewegten Elektronen

h = Plancksche Konstante

p = Impuls der Elektronen ($p = m \cdot v$)

m = Masse des Elektrons

v = Geschwindigkeit des Elektrons

Mit der Rasterelektronenmikroskopie ist es möglich, durch Verwendung von Elektronen eine etwa hundertfach höhere Auflösung zu erzielen als mit einem Lichtmikroskop. Der Elektronenstrahl muss aber zuerst für die Aufnahme eines REM-Bildes erzeugt werden. Durch Erhitzen der Kathode (z.B. eines Wolframdrahtes) wird ein Primärelektronenstrahl erzeugt, der durch einen Streuzylinder (Wehnelt-Zylinder) fokussiert und durch eine Anode beschleunigt wird. Anschließend passiert der Primärelektronenstrahl die Kondensoren (elektromagnetische Spulen). Dadurch erfährt der Strahl eine feine Bündelung und trifft fokussiert auf das Objekt auf. Wenn der Primärstrahl auf eine Objektoberfläche trifft, so treten Wechselwirkungen zwischen Elektronen und Materie auf. Zur Abbildung der Oberfläche werden die Sekundärelektronen und die reflektierten Elektronen ausgenutzt. Hierbei werden unter Sekundärelektronen die inelastisch gestreuten

Primärelektronen verstanden. Alle Elektronen, deren Energie unter 50 eV liegt, werden als Sekundärelektronen bezeichnet. Im Gegensatz zu den Primärelektronen besitzen die Sekundärelektronen eine deutlich geringere Energie (2-5 eV).^[125] Die durch den primären Elektronenstrahl durch Stoßprozesse freigesetzten Sekundärelektronen werden schräg zur Probe detektiert und anschließend zu einem optischen Bild verarbeitet.

Im Gegensatz zum TEM tastet der Elektronenstrahl beim REM die Oberfläche Zeile für Zeile ab.

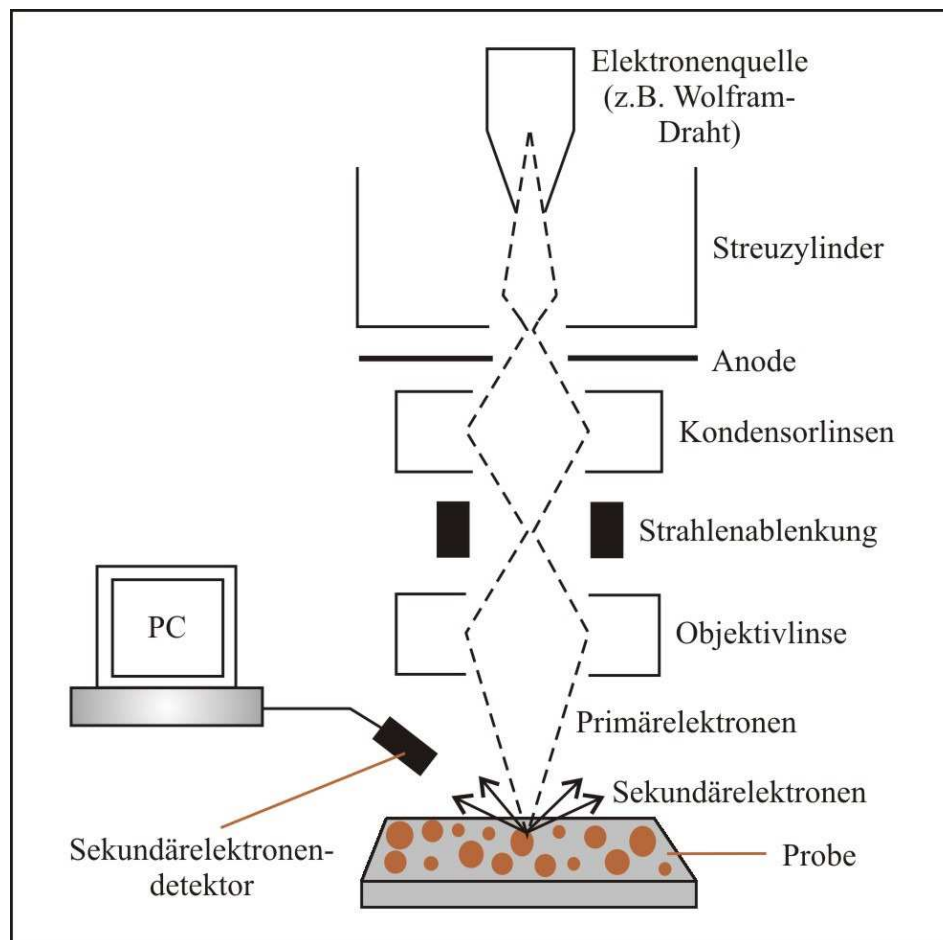


Abb. 41: Prinzipskizze zur Funktionsweise eines Rasterelektronenmikroskopes (REM).

3.2.7 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Zur Aufnahme der TEM-Bilder kam ein FEI CM200 der Firma Philips zum Einsatz. Als Probenträger für die Transmissionselektronenmikroskopie wurden Kupfergitter verwendet, die zuvor mit einem Kohlenstofffilm belegt wurden.

Die Transmissionselektronenmikroskopie kann die Struktur im Probeninneren untersuchen. Das TEM kommt bei Beobachtung von kleinen Strukturen mit einer Dimension von einigen μm bis hin zu 0.1 nm zum Einsatz. Natürlich hängt die Bildqualität in der TEM auch von der Qualität der Probenpräparation ab. Dünne und elektronentransparente Proben sind von Vorteil. Ein großer Vorteil von Transmissionselektronenmikroskopen ist, dass sowohl das Beugungsbild als auch eine vergrößerte Abbildung der Probe betrachtet werden können. Aus Beugungsbildern können die Kristallstruktur und die Elektronendichte bestimmt werden.

Das TEM ist vom Prinzip her dem Lichtmikroskop sehr ähnlich. Statt einer Lichtquelle wird im TEM eine Elektronenquelle verwendet. Die ausgesendeten Elektronen werden zu der Anode hin beschleunigt. Der Elektronenstrahl wird mit einer elektromagnetischen Linse, dem sogenannten Kondensator, gebündelt und von einer weiteren Linse, der Objektivlinse, auf das Präparat fokussiert. Während beim REM zwei elektromagnetische Linsen, Kondensator und Objektiv, ausreichend sind, folgen beim TEM nach der Objektivlinse noch insgesamt vier weitere Linsen. Um eine Abbildung der Probe zu erhalten, wird die Zwischenbildebene durch das nachfolgende Linsensystem (Beugungslinse, Zwischenlinse, Projektivlinsen) auf dem Leuchtschirm abgebildet. Bei der Aufnahme eines Beugungsbildes wird die Erregung der Beugungslinse so verändert, dass die hintere Brennebene des Objektivs, und damit das Beugungsbild, auf dem Leuchtschirm abgebildet werden.

Sowohl das TEM als auch das REM befinden sich in der sogenannten Säule, die luftdicht verschlossen ist. Durch entsprechendes Pumpen muss in der Säule Vakuum erzeugt werden, damit die Elektronen weder an Gasmolekülen gestreut noch von diesen absorbiert werden können.

Abbildung 42 zeigt den Aufbau eines Philips CM Elektronenmikroskops, wie es auch hierbei zum Einsatz kam.

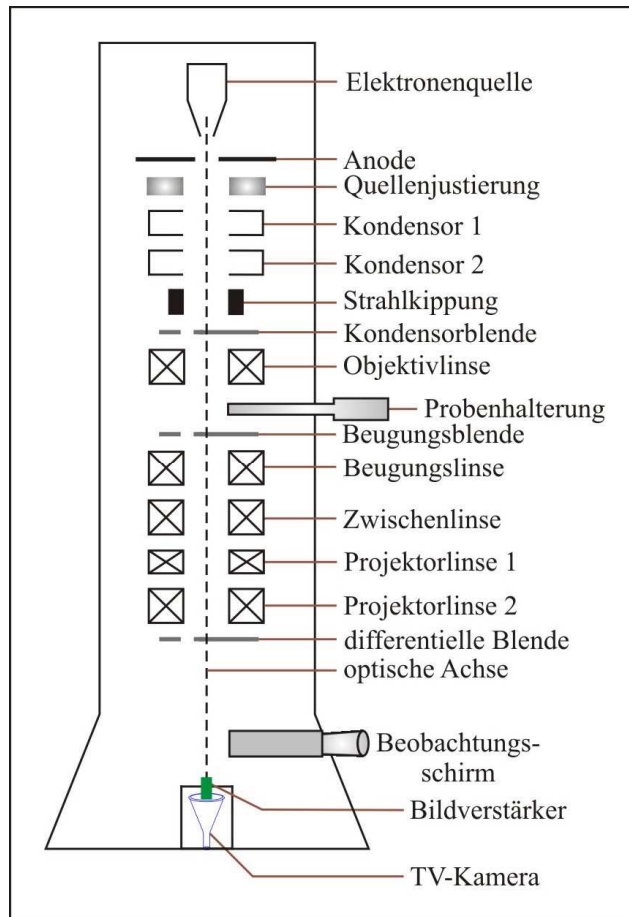


Abb. 42: Prinzipskizze zur Funktionsweise eines Transmissionselektronenmikroskopes (TEM) der Philips CM-Serie.

3.2.8 RFS II-Rheometer

Die rheologischen Messungen erfolgten alle mit einem zweidimensionalen-Couettesystem. Verwendet wurde das Rotationsrheometer RFS II der Firma Rheometric Scientific.

Die Proben wurden unter Argon in 100 ml Isooctan bzw. *p*-Xylol gelöst, so dass 0.1 bis 100 mM Lösungen erhalten wurden. Für die angesetzten Lösungen wurde der Reihe nach Zeit-, Frequenz- und Amplitudentest durchgeführt.

Zu Beginn der Messung wird der Messstempel mit einer Kegelgeometrie präzise in die Phasengrenze zwischen Luft und Wasser (100 mL) gebracht. Anschließend werden 15 mL der präparierten organischen Phase an der Phasengrenze Wasser/Luft überschichtet. An dieser Phasengrenze bildet sich zwischen Gefäßwand und Stempel durch Polymerisation eine haftende Membran. Durch Rotation des Messbechers wird eine Deformation induziert, die durch die Membran, abhängig von ihren Materialeigenschaften, übertragen und am Messstempel als Drehmoment detektiert wird. Die Messungen erfolgten in allen Fällen bei Raumtemperatur. Ein schematischer Aufbau der Messapparatur befindet sich in Abbildung 43.

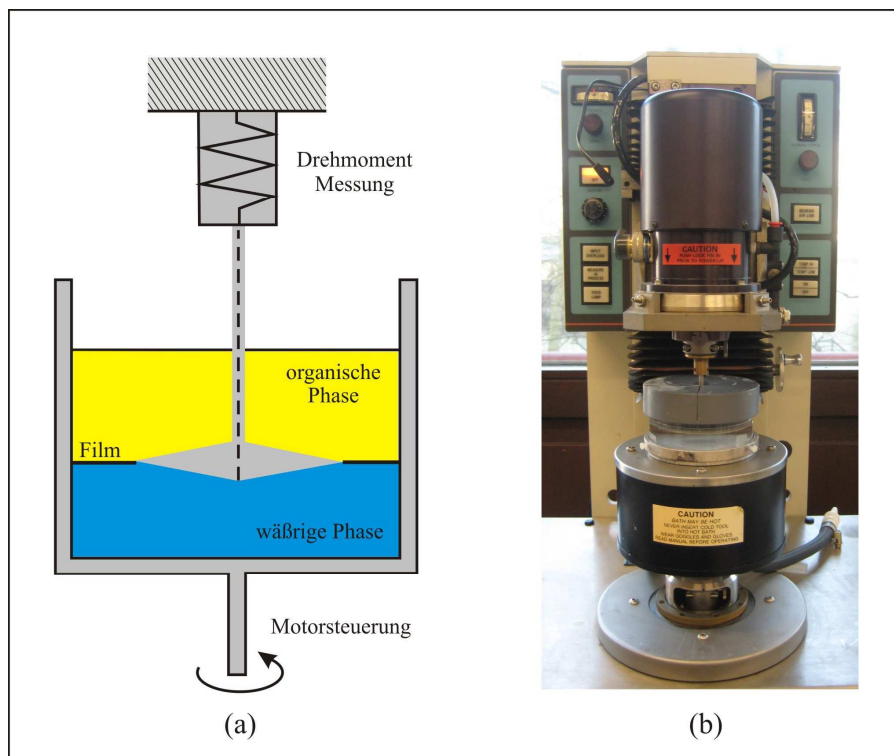


Abb. 43: (a) Schematische Zeichnung des Rheometers^[116], (b) Photographie des Rheometers.

4 Ergebnisse und Diskussion

Die Diskussion der Ergebnisse ist in drei Teile gegliedert. Der erste Teil präsentiert die Rheologie-Ergebnisse. Vor der Herstellung der Polysiloxan-Nanokapseln erfolgte die Suche nach einem geeigneten Verkapselungsmaterial. Die rheologischen Untersuchungen werden zeigen, welche Monomere bzw. Organochlorsilane am besten für die Verkapselung von Nanopartikeln bzw. Mikroemulsion geeignet sind.

Im zweiten Teil wird auf die Bildung von Polysiloxan-Nanokapseln aus Nanopartikeln eingegangen. In diesem Teil der Arbeit wird zuerst der Einfluss des Lösungsmittels, der Zutropf-Zeit sowie des Mischungsverhältnisses von Mikroemulsion 1 zu Mikroemulsion 2 auf die Bildung und Größenverteilung der ungeschützten Nanopartikel untersucht. Darüber hinaus wird der Frage nachgegangen, ob die erzeugten Nanopartikel magnetisch steuerbar sind. Eine erfolgreiche Herstellung von unterschiedlich großen Nanopartikel ist notwendig, um sie mit verschiedenen Monomeren, die sich in der Länge der Alkylkette unterscheiden, zu verkapseln und damit stabile Polysiloxan-Nanokapseln zu gewinnen.

Als letztes werden Polysiloxan-Nanokapseln aus einer inversen Mikroemulsion hergestellt. Hierfür wird die Mikroemulsion 1, die in ihrer wässrigen Phase ein Eisensalz enthält, verwendet. Ziel war es, ein geeignetes Eisensalz und eine entsprechende Tensidkonzentration zu finden, um eine Grundrezeptur für eine stabile Kapsel zu entwickeln.

Dazu wird erst die Stabilität der Mikroemulsion untersucht. Anschließend werden diese mittels Organochlorsilanen verkapselt und mit unterschiedlichen Methoden auf ihre Größe und Struktur charakterisiert.

4.1 Ergebnisse der Rheologie-Untersuchungen

4.1.1 Darstellung der Monomere

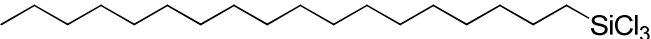
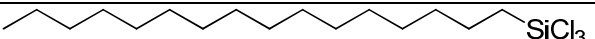
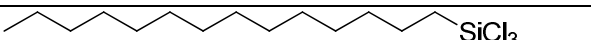
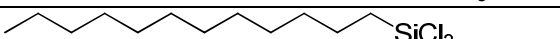
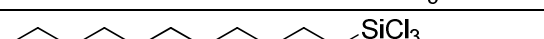
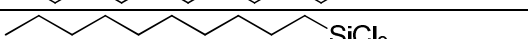
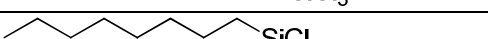
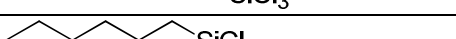
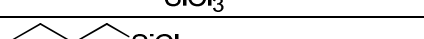
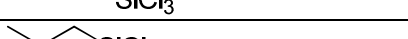
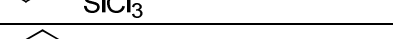
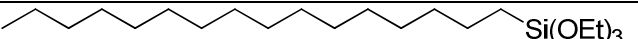
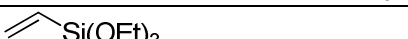
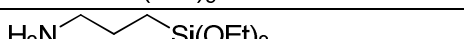
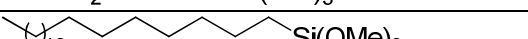
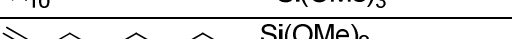
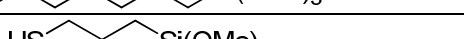

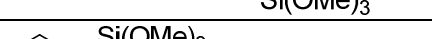
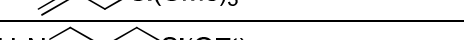
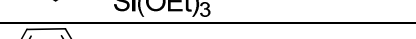
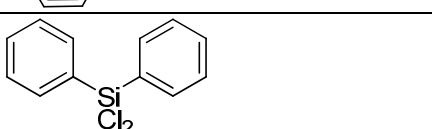
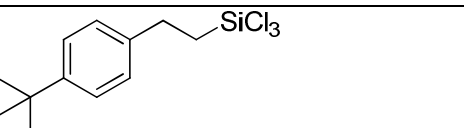
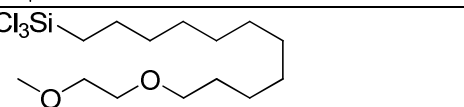
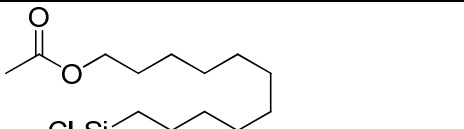
M. Husmann untersuchte in seiner Doktorarbeit sehr ausführlich die Netzwerkbildung von verschiedenen Silanen an der Phasengrenze *p*-Xylol/Wasser. ^[115] Da die Nanokapseln in Isooctan synthetisiert wurden, ist es von Interesse zu zeigen, ob die unterschiedlichen Silane auch an der Phasengrenze Isooctan/Wasser Netzwerke ausbilden oder nicht.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden insgesamt 25 Organosilanverbindungen einem Zeit-, Frequenz- und Amplitudentest unterzogen. Die folgenden Tabellen (6 und 7) zeigen die untersuchten Substanzen mit der jeweiligen Namensabkürzung, Summen- und Strukturformel. Dargestellt werden die Ergebnisse an den Verbindungen von Nummer 1 bis 4, da diese vier Silane in dieser Arbeit als Verkapselungsmaterial eingesetzt werden. Die restlichen Ergebnisse, die zu einem Erfolg geführt haben, sind im Anhang zu finden.

Tabelle 6: Name, Abkürzung und Summenformel der untersuchten Verbindungen

Nummer	Name	Abkürzung	Summenformel
1	n-Octadecyltrichlorsilan	OTS	C ₁₈ H ₃₇ Cl ₃ Si
2	n-Hexadecyltrichlorsilan	HTS	C ₁₆ H ₃₃ Cl ₃ Si
3	Tetradecyltrichlorsilan	TTS	C ₁₄ H ₂₉ Cl ₃ Si
4	n-Dodecyltrichlorsilan	DTS	C ₁₂ H ₂₅ Cl ₃ Si
5	Undecyltrichlorsilan	UTS	C ₁₁ H ₂₃ Cl ₃ Si
6	n-Decyltrichlorsilan	Decyl TS	C ₁₀ H ₂₁ Cl ₃ Si
7	n-Octyltrichlorsilan	Octyl TS	C ₈ H ₁₇ Cl ₃ Si
8	Hexyltrichlorsilan	Hexyl TS	C ₆ H ₁₃ Cl ₃ Si
9	Butyltrichlorsilan	Butyl TS	C ₄ H ₉ Cl ₃ Si
10	n-Propyltrichlorsilan	Propyl TS	C ₃ H ₇ Cl ₃ Si
11	Ethyltrichlorsilan	Ethyl TS	C ₂ H ₅ Cl ₃ Si
12	Hexadecyltriethoxysilan	HTES	C ₂₂ H ₄₈ O ₃ Si
13	Triethoxyvinylsilan	TEVS	C ₈ H ₁₈ O ₃ Si
14	(3-Aminopropyl)-triethoxysilan	3-APTES	C ₉ H ₂₃ NO ₃ Si
15	n-Octadecyltrimethoxysilan	ODTMS	C ₂₁ H ₄₆ O ₃ Si
16	7-Octenyltrimethoxysilan	7-OTMS	C ₁₁ H ₂₄ O ₃ Si
17	3-Mercaptopropyltrimethoxysilan	3-MPTMS	C ₆ H ₁₆ O ₃ SSi
18	11-Mercaptoundecyltrimethoxysilan	11-MUTMS	C ₁₄ H ₃₂ O ₃ SSi
19	Allyltrimethoxysilan	ATMS	C ₆ H ₁₄ O ₃ Si
20	(3-Aminopropyl)trimethoxysilan	3-APTMS	C ₆ H ₁₇ NO ₃ Si
21	Phenyltrichlorsilan	PTS	C ₆ H ₅ Cl ₃ Si
22	Diphenyldichlorsilan	DPDS	C ₁₂ H ₁₀ Cl ₂ Si
23	<i>p</i> - <i>t</i> -Butylphenethyltrichlorsilan	<i>p</i> - <i>t</i> -BPETS	C ₁₂ H ₁₇ Cl ₃ Si
24	Methoxyethoxyundecyltrichlorsilan	MEUTS	C ₁₄ H ₂₉ Cl ₃ O ₂ Si
25	11-Acetoxyundecyltrichlorsilan	11-AUTS	C ₁₃ H ₂₅ Cl ₃ O ₂ Si

Tabelle 7: Strukturformel der untersuchten Verbindungen

Nummer	Strukturformel
1	
2	
3	
4	
5	
6	
7	
8	
9	
10	
11	
12	
13	
14	
15	
16	
17	
18	
19	
20	
21	
22	
23	
24	
25	

Die Ergebnisse an den Trichlorsilanen werden im Folgenden vorgestellt.

4.1.1.1 Untersuchung der Netzwerkbildung von OTS bei Verwendung von Isooctan als Ölphase

Als erstes wird der Zeittest für OTS an der Isooctan/Wasser-Grenzfläche durchgeführt. Abbildung 44 zeigt einen typischen Zeittest. Aufgetragen ist hier der zweidimensionale Speichermodul μ' und Verlustmodul μ'' als Funktion der Reaktionszeit t .

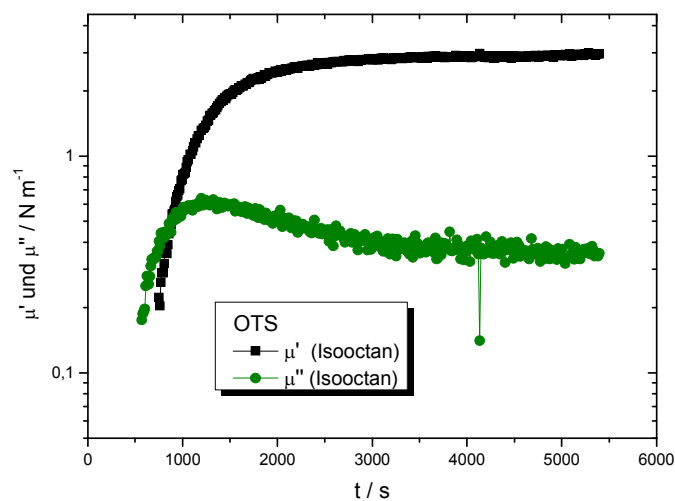


Abb. 44: Oszillationszeittest bei $\omega = 1 \text{ rad/s}$ und $\gamma = 0.025 \%$. Netzwerkbildung mit $c(\text{OTS}) = 0.1 \text{ mM}$ an der Phasengrenze Isooctan/Wasser.

Am Anfang der Messung herrscht ein Sol-Zustand. Mit der Zeit erfolgt im Speichermodul μ' und im Verlustmodul μ'' ein Anstieg der Kurven, wobei der Speichermodul μ' nach ca. 800 s oberhalb des Verlustmoduls μ'' liegt. Das Grenzflächennetzwerk liegt ab diesem Zeitpunkt als Gel vor. Das Wachstum von μ' stellt den Fortschritt der Vernetzung dar, was gemäß der Theorie der Kautschukelastizität entspricht.^[132] Nach etwa 1 h erreichen beide Module näherungsweise konstante Werte, d.h. dass die Vernetzung abgeschlossen ist. Damit zeigt dieser Zeittest, dass OTS in Isooctan ein Netzwerk ausbildet. Bildet sich kein Netzwerk aus, wird, wie bei Octyl TS in Abbildung 45 zu erkennen ist, einen konstanten Verlauf der beiden Module beobachtet. Da in Abbildung 44 der Speichermodul μ' oberhalb des Verlustmoduls μ'' liegt, bedeutet dies, dass der Speichermodul μ' dominiert und damit der elastische Anteil gegenüber dem viskosen Anteil überwiegt.

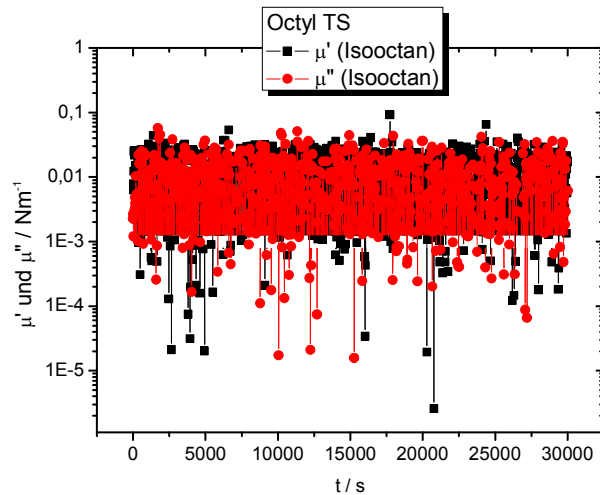


Abb. 45: Oszillationszeittest bei $\omega = 1 \text{ rad/s}$ und $\gamma = 0.025 \%$. Netzwerkbildung mit $c (\text{Octyl TS}) = 0.1 \text{ mM}$ an der Phasengrenze Isooctan/Wasser.

Zur Auswertung des Frequenztests werden die Messgrößen Speichermodul μ' und Verlustmodul μ'' gegen der Frequenz ω aufgetragen (Abbildung 46). Die Messdaten bei niedrigen Frequenzen beschreiben das Probenverhalten bei langsamer und bei hoher Frequenz das Verhalten bei schneller Belastung.

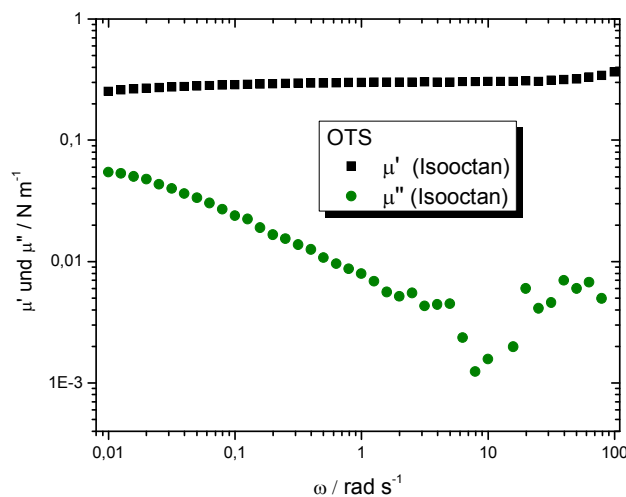


Abb. 46: Oszillationsfrequenztest bei $\gamma = 0.2 \%$. Netzwerkbildung mit $c (\text{OTS}) = 0.1 \text{ mM}$ an der Phasengrenze Isooctan/Wasser.

Wie beim Zeittest ist auch beim Frequenztest in Abbildung 46 ersichtlich, dass die Werte des Speichermoduls μ' über denen des Verlustmoduls μ'' liegen. Somit verhält sich das Netzwerk elastisch. Es ergibt sich ein festkörperartiges Fließverhalten. Die Abnahme der

Frequenz führt zum Anstieg des Verlustmoduls μ'' . Dies ist ein Hinweis darauf, dass temporäre Verknüpfungen innerhalb des Netzwerks ausgebildet werden.

Beim Amplitudentest werden, wie in Abbildung 47 zu sehen ist, Speicher- (μ') und Verlustmodul (μ'') gegen die Deformation γ aufgetragen.

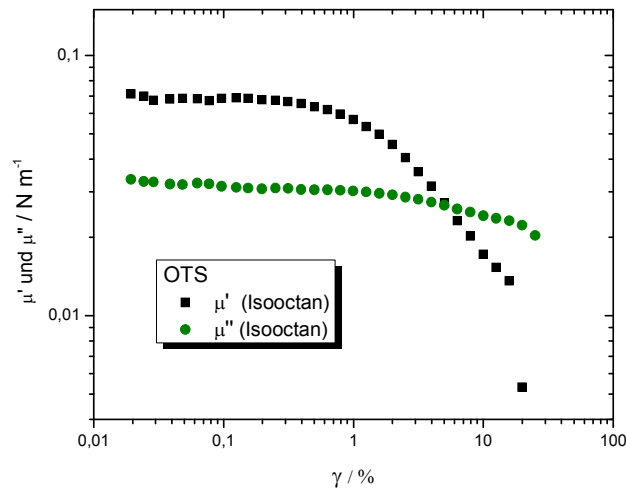


Abb. 47: Deformationsamplitudentest bei $\omega = 0.1$ rad/s. Netzworkebildung mit c (OTS) = 0.1 mM an der Phasengrenze Isooctan/Wasser.

Bei geringen Deformationen sind μ' und μ'' konstant, die Probenstruktur ist ungestört. Es wird vom sogenannten LVE-Bereich gesprochen. Sobald die Module abnehmen, wird die Struktur permanent deformiert, d.h. das Ende des LVE-Bereichs ist erreicht. Der Schnittpunkt der beiden Kurven und die starke Abnahme der Werte deuten auf die Netzwerkzerstörung hin. Der Plateauwert von μ' im LVE-Bereich beschreibt die Steifigkeit der Probe im Ruhezustand. Der Plateauwert von μ'' ist ein Maß für die Viskosität der ungescherten Probe. Das Verhältnis der beiden Module zueinander erlaubt eine Aussage zur Konsistenz des Materials. Da der Speichermodul μ' höher als der Verlustmodul μ'' liegt, hat die Probe den Charakter eines viskoelastischen Festkörpers mit überwiegend Gel- oder Feststoffeigenschaften.

Je weiter die Module auseinander liegen, desto mehr tendieren die Eigenschaften zur reinen Flüssigkeit bzw. zum reinen Festkörper.

Beim Amplitudentest bleiben die elastischen Eigenschaften bis zu einer definierten Deformation konstant. Der Wert der kritischen Deformation beträgt etwa 0.2 %. Ab einer

Deformation von 0.4 % gehen die elastischen Eigenschaften und somit die Werte des Speichermoduls μ' stark zurück.

Im Folgenden wird die Netzbildung der untersuchten OTS bei unterschiedlichen Ölphasen verglichen. Die Ergebnisse der Zeit-, Frequenz- und Amplitudentests dieser Proben sind in folgenden Diagrammen aufgetragen.

4.1.1.2 Untersuchung der Netzbildung von OTS bei Verwendung von Isooctan bzw. *p*-Xylol als Ölphase

Gemessen wurden die Module μ' und μ'' , aber aufgetragen wird nur der Speichermodul μ' gegen die Zeit t , da der elastische Anteil gegenüber dem viskosen Anteil überwiegt.

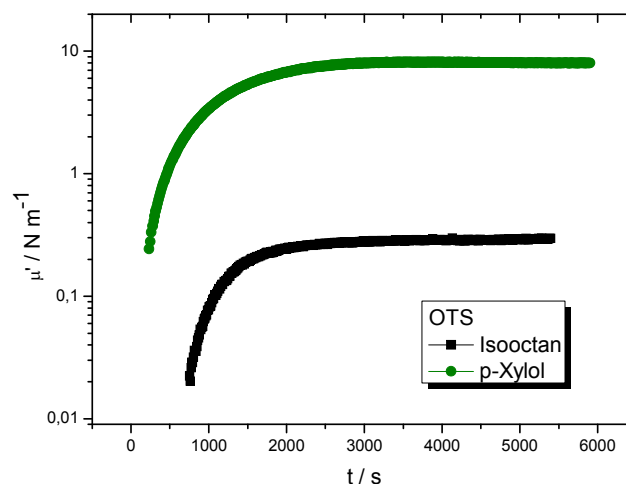


Abb. 48: Oszillationszeittests bei $\omega = 1$ rad/s und $\gamma = 0.025$ %. Netzbildung mit c (OTS) = 0.1 mM an der Phasengrenze Isooctan/Wasser bzw. *p*-Xylol/Wasser.

Der Speichermodul μ' von OTS in *p*-Xylol liegt über dem Speichermodul μ' von OTS in Isooctan. Dies bedeutet, dass OTS in *p*-Xylol einen höheren und in Isooctan dagegen einen niedrigeren Elastizitätsmodul besitzt. Eine mögliche Ursache könnte der Wassergehalt im Lösungsmittel sein. Wenn der Wassergehalt im Lösungsmittel sehr hoch ist, kann die Polymerisation schon in der präparierten organischen Phase stattfinden und nicht nach der Überschichtung der präparierten Phase an der Phasengrenze Wasser/Luft. Durch eine Destillation^[136] oder durch Verwendung des Molekularsiebs^[133-135] kann der Wassergehalt

des Lösungsmittels reduziert werden. Eine weitere Erklärung, warum OTS in *p*-Xylol einen höheren Elastizitätsmodul hat als in Isooctan, kann auch in der Struktur des Lösungsmittels liegen. Betrachtet man die Molekülstruktur der beiden Lösungsmittel, so fällt auf, dass Isooctan eine lineare und *p*-Xylol dagegen eine aromatische Struktur besitzt. Lineare Ketten können sich leichter und schneller in die Silanmoleküle einlagern als aromatische Verbindungen.

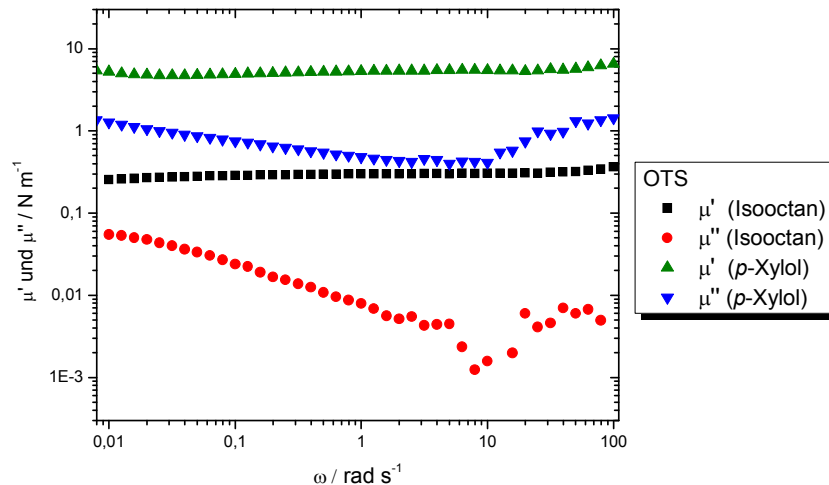


Abb. 49: Oszillationsfrequenztests bei $\gamma = 0.2 \%$. Netzwerkbildung mit $c(\text{OTS}) = 0.1 \text{ mM}$ an der Phasengrenze Isooctan/Wasser bzw. *p*-Xylol/Wasser.

Aus dem Frequenztest geht hervor, dass die elastischen Anteile gegenüber dem viskosen Anteil überwiegen. Sowohl der Speicher- μ' als auch der Verlustmodul μ'' von OTS in *p*-Xylol liegen über dem Speicher- μ' und dem Verlustmodul μ'' von OTS in Isooctan. Der lineare Verlauf des Speichermoduls μ' , sowohl bei höheren als auch bei niedrigeren Frequenzen, deutet auf eine permanent vernetzte Struktur hin. Mit abnehmender Frequenz steigt dagegen der Verlustmodul μ'' . Damit liegen temporäre Verknüpfungen innerhalb des Netzwerkes vor.

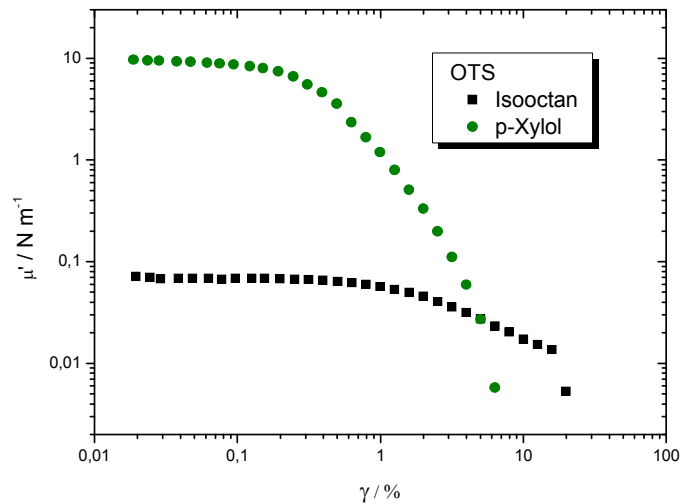


Abb. 50: Deformationsamplitudentests bei $\omega = 0.1$ rad/s. Netzwerkbildung mit c (OTS) = 0.1 mM an der Phasengrenze Isooctan/Wasser bzw. *p*-Xylol/Wasser.

Aus Abbildung 50 wird ersichtlich, dass der LVE-Bereich beim OTS in *p*-Xylol sehr niedrig im Gegensatz zu OTS in Isooctan ist. Damit ist die Struktur von OTS in *p*-Xylol steifer als in Isooctan. Das Netzwerk in dem Lösungsmittel *p*-Xylol ist somit nicht so stabil wie in Isooctan. Während der Wert der kritischen Deformation von OTS in *p*-Xylol unter 0.1 % liegt, weist OTS in Isooctan einen dreifach so großen Wert auf. Dieses Ergebnis war zu erwarten, da beim Zeittest festgestellt werden konnte, dass die Elastizität der gebildeten Netzwerke beim OTS in *p*-Xylol einen viel größeren Wert besaß als in Isooctan.

4.1.2 Vergleich der Rheologie-Ergebnisse

4.1.2.1 Einfluss der Länge der Alkylkette bei Verwendung von Isooctan als Ölphase

Im Folgenden werden die Zeit-, Frequenz-, und Amplitudentests von Trichlorsilanen mit unterschiedlichen Alkylkettenlängen in Isooctan dargestellt. Da das elastische Verhalten gegenüber dem viskosen Verhalten überwiegt, ist es sinnvoll, nur den Speichermodul μ' gegen die Reaktionszeit t beim Zeittest oder gegen die Kreisfrequenz ω beim Frequenztest

bzw. gegen die Deformation γ beim Amplitudentest aufzutragen. Des Weiteren hat man einen besseren Überblick, wenn nur der Speichermodul μ' aufgetragen ist.

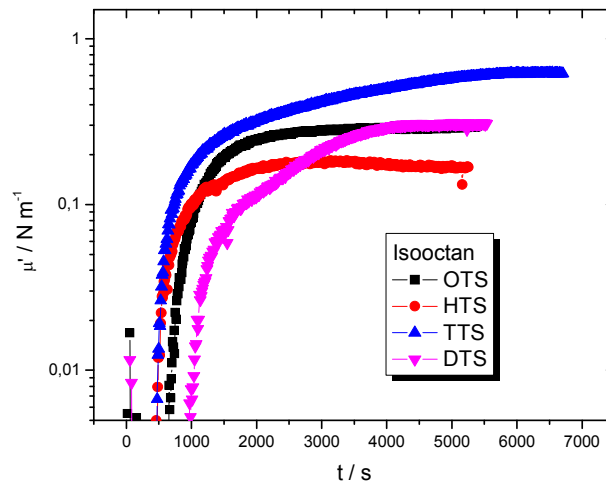


Abb. 51: Darstellung des Zeittests von Trichlorsilanen mit unterschiedlichen Alkylkettenlängen in Isooctan.

Der Zeittest in Abbildung 51 zeigt, dass die unterschiedlichen Alkylkettenlängen der Trichlorsilane einen signifikanten Einfluss auf den Elastizitätsmodul haben. Für alle Trichlorsilane liegt der Bereich der Elastizität unter 1 N/m. Die verschiedenen Alkylkettenlängen weisen unterschiedliche Elastizitätsbereiche auf. Auffällig ist, dass mit der Zunahme der Länge der Alkylkette der Plateauwert schneller erreicht wird.

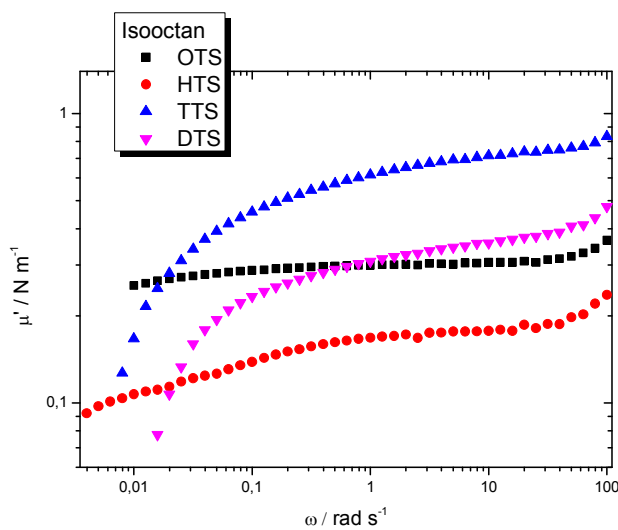


Abb. 52: Darstellung des Frequenztests von Trichlorsilanen mit unterschiedlichen Alkylkettenlängen in Isooctan.

Beim Frequenztest in Abbildung 52 kann nur bei OTS ein linearer Verlauf beobachtet werden. Je kürzer die Alkylkette, desto mehr neigt der Speichermodul μ' dazu, bei niedrigeren Frequenzen abzunehmen. Die Abnahme ist ein Hinweis dafür, dass sich keine permanent vernetzte Struktur bildet.

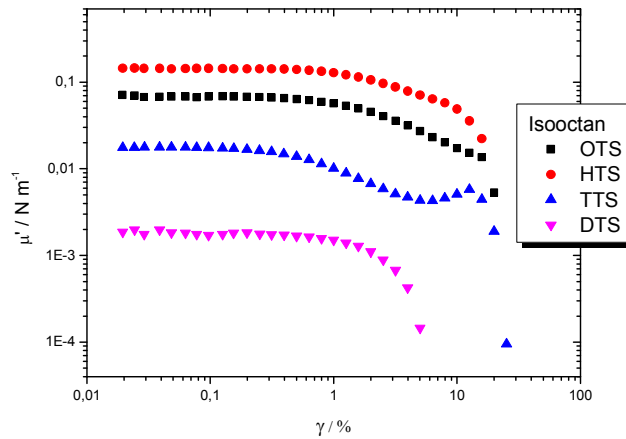


Abb. 53: Darstellung des Amplitudentests von Trichlorsilanen mit unterschiedlichen Alkylkettenlängen in Isooctan.

Die Stabilität des gebildeten Films wurde mit Hilfe des Amplitudentests durchgeführt. Mit abnehmender Alkylkettenlänge wird das gebildete Netzwerk instabiler, da der Wert der kritischen Deformation mit abnehmender Alkylkettenlänge abnimmt (Abbildung 53).

4.1.2.2 Einfluss der Kettenlänge bei Verwendung von *p*-Xylol als Ölphase

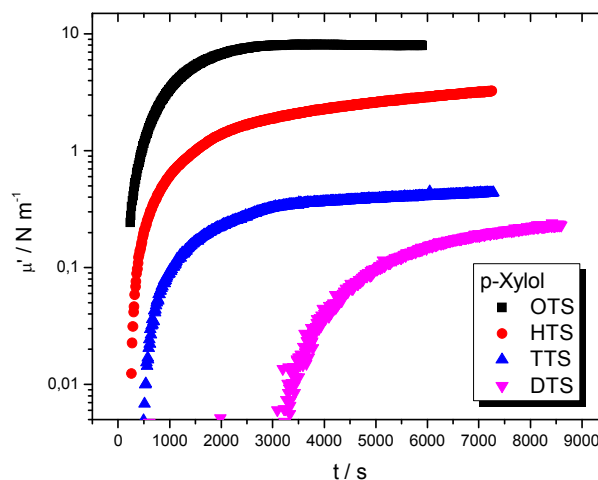


Abb. 54: Darstellung des Zeittests von Trichlorsilanen mit unterschiedlichen Alkylkettenlängen in *p*-Xylol.

Ein Vergleich von Abbildung 51 und 54 zeigt, dass das Lösungsmittel einen deutlichen Unterschied im Hinblick auf die Elastizität bewirkt. Sowohl beim Zeittest als auch beim Frequenz-, und Amplitudentest ist die Verschiedenheit deutlich beobachtbar. Die Elastizität der gebildeten Netzwerke nimmt in dem Lösungsmittel *p*-Xylol Werte bis zu 10 N/m an. Das Lösungsmittel Isooctan dagegen weist bei allen Trichlorsilanen Werte unter 1 N/m auf. Eine Gemeinsamkeit von Abbildung 51 und 54 ist, dass die Länge der Alkylkette die Kinetik der Filmbildung sehr stark beeinflusst. Der Plateauwert wird langsamer erreicht, je kürzer die Alkylkette ist. Während bei OTS der Plateauwert nach 1 h erzielt ist, braucht die kürzeste Kette, DTS, doppelt so lange (siehe Abbildung 54).

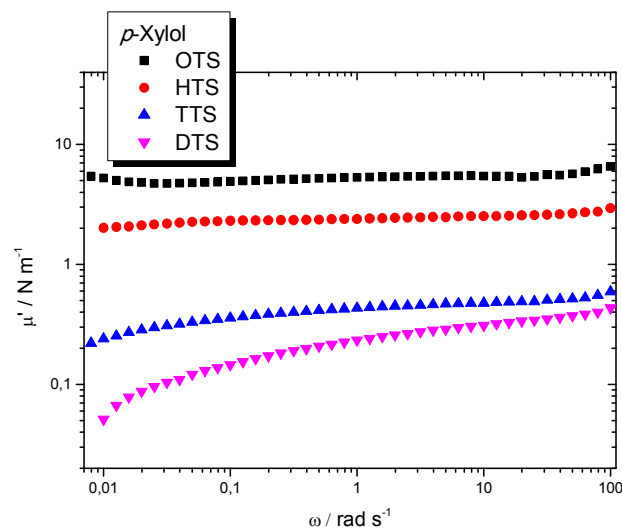


Abb. 55: Darstellung des Frequenztests von Trichlorsilanen mit unterschiedlichen Alkylkettenlängen in *p*-Xylol.

Der Frequenztest zeigt hier, welchen Einfluss die Länge der Alkylkette auf die Netzwerkausbildung hat. Während OTS und HTS über der gesamten Messzeit Plateauwerte präsentieren, kann bei TTS eine leichte und bei DTS eine etwas stärkere Abnahme des Speichermoduls μ' bei niedrigerer Frequenz ermittelt werden. Das zeigt, dass weniger permanente Verknüpfungen vorliegen, je kürzer die Alkylkette ist.

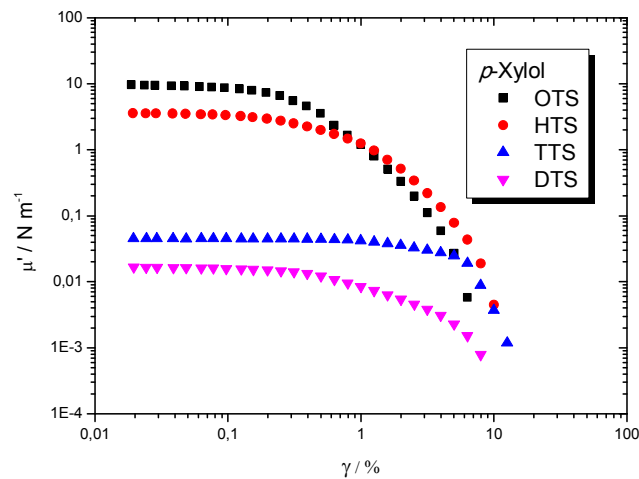


Abb. 56: Darstellung des Amplitudentests von Trichlorsilanen mit unterschiedlichen Alkylkettenlängen in *p*-Xylol.

Beim Amplitudentest von *p*-Xylol wird im Vergleich zu Isooctan, Abbildung 53, ein gegenteiliges Verhalten beobachtet. Kürzere Alkylketten bewirken einen breiten LVE-Bereich. Während der Wert des LVE-Bereiches von OTS in *p*-Xylol unter 0.1 % liegt, kann bei TTS ein Wert von ca. 0.8 % erfasst werden. Daraus lässt sich schlußfolgern, dass durch die Verkürzung der Alkylkette die Stabilität des Netzwerkes zunimmt.

4.1.3 Zusammenfassung der Rheologie-Ergebnisse

Die unten aufgeführten Tabellen 8 und 9 geben eine Zusammenfassung aller untersuchten Organosilanverbindungen, welche Netzwerke oder keine ausbildeten.

Tabelle 8: Ergebnisse der untersuchten Verbindungen in Hinblick auf eine Netzwerkbildung

Name	Abkürzung	Summenformel	c [mM]	Lösungsmittel	Netzwerkbildung
n-Octadecyltrichlorsilan	OTS	C ₁₈ H ₃₇ Cl ₃ Si	0.1	Isooctan	Ja
			0.1	<i>p</i> -Xylol	Ja
n-Hexadecyltrichlorsilan	HTS	C ₁₆ H ₃₃ Cl ₃ Si	0.1	Isooctan	Ja
			0.1	<i>p</i> -Xylol	Ja
Tetradecyltrichlorsilan	TTS	C ₁₄ H ₂₉ Cl ₃ Si	0.1	Isooctan	Ja
			0.1	<i>p</i> -Xylol	Ja
n-Dodecyltrichlorsilan	DTS	C ₁₂ H ₂₅ Cl ₃ Si	0.1	Isooctan	Ja
			0.1	<i>p</i> -Xylol	Ja
Undecyltrichlorsilan	UTS	C ₁₁ H ₂₃ Cl ₃ Si	0.1	Isooctan	Ja
			0.1-100	<i>p</i> -Xylol	Nein
n-Decyltrichlorsilan	Decyl TS	C ₁₀ H ₂₁ Cl ₃ Si	0.1	Isooctan	Ja (Zeittest)
			0.1-100	<i>p</i> -Xylol	Nein
n-Octyltrichlorsilan	Octyl TS	C ₈ H ₁₇ Cl ₃ Si	0.1-100	Isooctan	Nein
			0.1-100	<i>p</i> -Xylol	Nein
Hexyltrichlorsilan	Hexyl TS	C ₆ H ₁₃ Cl ₃ Si	0.1-100	Isooctan	Nein
			0.1-100	<i>p</i> -Xylol	Nein
Butyltrichlorsilan	Butyl TS	C ₄ H ₉ Cl ₃ Si	0.1-100	Isooctan	Nein
			0.1-100	<i>p</i> -Xylol	Nein
n-Propyltrichlorsilan	Propyl TS	C ₃ H ₇ Cl ₃ Si	0.1-100	Isooctan	Nein
			0.1-100	<i>p</i> -Xylol	Nein
Ethyltrichlorsilan	Ethyl TS	C ₂ H ₅ Cl ₃ Si	0.1-100	Isooctan	Nein
			0.1-100	<i>p</i> -Xylol	Nein
Hexadecyltriethoxysilan	HTES	C ₂₂ H ₄₈ O ₃ Si	0.1-100	Isooctan	Nein
			0.1-100	<i>p</i> -Xylol	Nein
Triethoxyvinylsilan	TEVS	C ₈ H ₁₈ O ₃ Si	0.1-100	Isooctan	Nein
			0.1-100	<i>p</i> -Xylol	Nein
(3-Aminopropyl)triethoxysilan	3-APTES	C ₉ H ₂₃ NO ₃ Si	0.1-100	Isooctan	Nein
			0.1-100	<i>p</i> -Xylol	Nein
n-Octadecyltrimethoxysilan	ODTMS	C ₂₁ H ₄₆ O ₃ Si	0.1-100	Isooctan	Nein
			0.1-100	<i>p</i> -Xylol	Nein
7-Octenyltrimethoxysilan	7-OTMS	C ₁₁ H ₂₄ O ₃ Si	0.1-100	Isooctan	Nein
			0.1-100	<i>p</i> -Xylol	Nein

Tabelle 9: Ergebnisse der untersuchten Verbindungen in Hinblick auf eine Netzwerkbildung

Name	Abkürzung	Summenformel	c [mM]	Lösungsmittel	Netzwerkbildung
3-Mercaptopropyltrimethoxysilan	3-MPTMS	C ₆ H ₁₆ O ₃ SSi	0.1-100	Isooctan	Nein
			0.1-100	<i>p</i> -Xylol	Nein
11-Mercaptoundecyltrimethoxysilan	11-MUTMS	C ₁₄ H ₃₂ O ₃ SSi	0.1-100	Isooctan	Nein
			0.1-100	<i>p</i> -Xylol	Nein
Phenyltrichlorsilan	PTS	C ₆ H ₅ Cl ₃ Si	0.1	Isooctan	Nein
			10	<i>p</i> -Xylol	Nein
Diphenyldichlorsilan	DPDS	C ₁₂ H ₁₀ Cl ₂ Si	0.1-100	Isooctan	Nein
			10	<i>p</i> -Xylol	Nein
<i>p</i> -t-Butylphenethyltrichlorsilan	<i>p</i> -t-BPETS	C ₁₂ H ₁₇ Cl ₃ Si	0.1-100	Isooctan	Nein
			0.1-100	<i>p</i> -Xylol	Nein
Methoxyethoxyundecyltrichlorsilan	MEUTS	C ₁₄ H ₂₉ Cl ₃ O ₂ Si	0.1	Isooctan	Ja
			0.1	<i>p</i> -Xylol	Ja
11-Acetoxyundecyltrichlorsilan	11-AUTS	C ₁₃ H ₂₅ Cl ₃ O ₂ Si	0.1	Isooctan	Ja
			0.1-100	<i>p</i> -Xylol	Nein
Allyltrimethoxysilan	ATMS	C ₆ H ₁₄ O ₃ Si	0.1-100	Isooctan	Nein
			0.1-100	<i>p</i> -Xylol	Nein
(3-Aminopropyl)trimethoxysilan	3-APTMS	C ₆ H ₁₇ NO ₃ Si	8	Isooctan	Ja
			0.1-100	<i>p</i> -Xylol	Nein

Organosilanverbindungen, welche als Abgangsgruppe drei Chloratome trugen, erzeugten Netzwerke. Chlorsilane sind relativ hydrophil. Das Lösungsmittel Isooctan zeigte, dass ab einer Kettenlänge von $m = 8$ ein elastischer Film ausgebildet werden kann. Beim *p*-Xylol konnten die Verbindungen von 12 bis 18 Kohlenstoffatomen erfolgreich ein Netzwerk ausbilden. Die Molekülstruktur des Lösungsmittels spielt vermutlich eine bedeutende Rolle bei der Netzwerkbildung. Lineare Ketten können leichter in die Silanmoleküle einlagern als aromatische Verbindungen. Elastische Filme, die in dem Lösungsmittel Isooctan gebildet wurden, waren viel stabiler als bei Verwendung des Lösungsmittels *p*-Xylol.

Die Trimethoxy- und Triethoxysilane konnten aufgrund ihrer Unreaktivität, auch bei höherer Monomerkonzentration, kein Netzwerk ausbilden. Diese Substanzen sind nicht grenzflächenaktiv und werden daher auch kein Netzwerk ausbilden können.

Erstaunlicherweise wurde bei (3-Aminopropyl)trimethoxysilan (3-APTMS) ein elastischer Film bei Verwendung des Lösungsmittels Isooctan beobachtet. Vermutet wird, dass bei der Hydrolyse die Methoxygruppe durch eine Hydroxygruppe ersetzt wird und diese zur Netzwerkbildung beigetragen hat. Aminogruppen können aufgrund ihres basischen

Charakters Wasser deprotonieren und somit OH^- -Ionen erzeugen, was die Hydrolyse und die anschließende Polykondensation auslöst.

Beim 11-Acetoxyundecyltrichlorsilan (11-AUTS) konnte ein nicht erwartetes Ergebnis festgestellt werden. Beim Zeittest konnte kein konstanter Verlauf des Speicher- μ' und des Verlustmoduls μ'' erkannt werden. Die Werte stiegen bis zu einem gewissen Punkt an, blieben dann für eine sehr kurze Zeit konstant und fingen wieder an zu steigen. Bei dieser Verbindung konnte nachgewiesen werden, dass sich weitere Schichten bzw. Strukturen bilden. Durch die Acetoxy-Gruppe können noch zusätzliche Wasserstoffbrückenbindungen eingebaut werden.

Die bisherigen Untersuchungen zeigen, dass die vier Trichlorsilane (OTS, HTS, TTS und DTS) sowohl im Lösungsmittel Isooctan als auch in *p*-Xylol hervorragend Netzwerkstruktur ausbilden, weshalb sie als Verkapselungsmaterial eingesetzt werden können.

4.2 Herstellung von Polysiloxan-Nanokapseln aus Nanopartikeln

4.2.1 Untersuchung der unbeschichteten Nanopartikel

4.2.1.1 Einfluss des Lösungsmittels auf die Synthese der Nanopartikel

Die Untersuchungen der unbeschichteten Nanopartikel wurden von V. Jakobi im Rahmen ihrer Bachelorarbeit ebenfalls durchgeführt. ^[138]

Für die Netzwerkbildung erwies sich *p*-Xylol, neben Isooctan, als besonders gutes Lösungsmittel (Abschnitt. 4.1). Daher wurde die Fragestellung untersucht, wie stabil die Nanopartikel, die aus *p*-Xylol hergestellt werden, sind. Während meiner Masterarbeit zeigte sich, dass die Stabilität der Nanopartikel abhängig von dem Lösungsmittel, in dem sie hergestellt werden, ist. Die Nanopartikel in dem Lösungsmittel *n*-Heptan waren instabiler, was bedeutet, dass sie nicht länger aufbewahrt werden konnten als im Lösungsmittel Isooctan.

Abbildung 57 zeigt Lösungen mit unbeschichteten Nanopartikeln, die aus zwei Mikroemulsionen in einem Verhältnis von 1 zu 1 innerhalb von 5 sek. hergestellt wurden, in dem Lösungsmittel Isooctan bzw. *p*-Xylol.

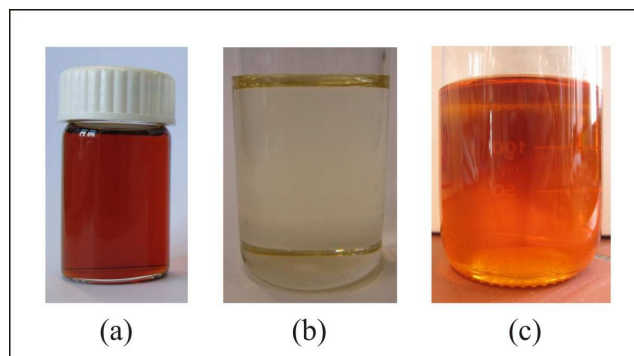


Abb. 57: Herstellung der NP in verschiedenen Lösungsmitteln:

- (a) NP in Isooctan hergestellt
- (b) NP in *p*-Xylol hergestellt, wobei die Herstellungsweise identisch mit (a) ist
- (c) NP in *p*-Xylol, hergestellt mit höherem Anteil an FeSO_4 .

Optisch ist ein Unterschied zwischen den identisch hergestellten Partikeln (Abbildung 57 (a) und (b)) zu erkennen. Die Partikel in Isooctan (a) zeigen eine eindeutig dunklere Färbung als die in *p*-Xylol (b) hergestellten. Auf den ersten Blick wird sofort erkannt, dass sich in Abbildung 57 (b) keine Partikel gebildet haben, weil die Lösung fast farblos ist. Vermutet war, dass der eingesetzte Volumenanteil an Eisensulfat in *p*-Xylol zu gering ist.

So wurde der Volumenanteil verdreifacht (Abbildung 57 (c)). Trotzdem konnten die Partikel, die in Abbildung 57 (a) zu sehen sind, mit *p*-Xylol nicht hergestellt werden.

Die in Abbildung 58 dargestellten UV-Vis-Spektren zeigen eindeutig die Unterschiede zwischen den beiden Proben, die in Abbildung 57 (a) und (c) zu sehen sind.

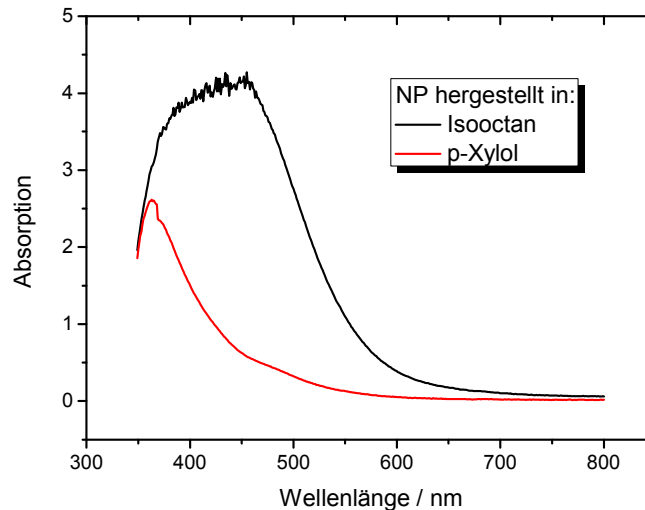


Abb. 58: UV-Vis-Spektren der unbeschichteten Eisenoxid-Nanopartikel, hergestellt in Isooctan (Abb. 57 (a)) und *p*-Xylol (Abb. 57 (c)).

Im Vergleich mit der Kurve für die in *p*-Xylol dispergierten Nanopartikel zeigt sich bei Isooctan eine sehr viel höhere Absorption, was wiederum dem optischen Unterschied zwischen den Proben entspricht und die Existenz des Kerns beweist. Der Verlauf der Kurve für *p*-Xylol dagegen zeigt deutlich die Auflösung des Kerns, da die breite Plasmonresonanzbande nicht ersichtlich ist. Aus der Literatur ist bekannt, dass Eisenoxid-Nanopartikel ihre Plasmonresonanzbande im Bereich von 370 bis 425 nm haben.^[49] Die Kurve für die in Isooctan hergestellten Nanopartikel zeigt den in der Literatur beschriebenen Verlauf der Plasmonresonanzbande. Der entscheidende Faktor für die Herstellung von Eisenoxid-Nanopartikel ist hier das Lösungsmittel. Die Struktur des gewählten Lösungsmittels bestimmen Typ, Stabilität und Eigenschaften der gebildeten Assoziat. Aromatische Verbindungen sind, wegen ihrer strukturellen und physikalischen Eigenschaften, nicht in der Lage Eisenoxid-Nanopartikel herzustellen.

Im Gegensatz zu *p*-Xylol lassen sich Nanopartikel in Isooctan herstellen (Abbildung 59 (a)). Diese sind jedoch nicht länger als 1 Woche stabil (Abbildung 59 (b)), da sie im Verlauf der Zeit untereinander zur Aggregatbildung neigen. Dies führt mit der Zeit zu großen koagulierten Partikeln, die so schwer werden, dass sie sedimentieren. Optisch

macht sich dies durch einen braunen Niederschlag am Boden merkbar (Abbildung 59 (b)). Nach einer bestimmten Zeit kommt es zum vollständigen Absetzen der Partikel, sichtbar durch einen dunklen Bodensatz mit einem fast klaren Überstand. Das bedeutet, dass sich die Emulsionen destabilisieren.



Abb. 59: Eisenoxid-Nanopartikel aus zwei inversen ME'en in einem Verhältnis von 1 zu 1 innerhalb von 5 sek. hergestellt. Die Bilder zeigen die unbeschichteten Nanopartikel (a) am Tag ihrer Herstellung und (b) nach einem Monat.

Bevor der Niederschlag sichtbar wurde, konnte mittels dynamischer Lichtstreuung nach einem Tag eine Instabilität in Hinblick auf ihre Größe beobachtet werden. Abbildung 60 zeigt, wie sich die Partikelgröße der Nanopartikel nach einem Tag verändert. Die Veränderung kann in der Verschiebung der Größenverteilung erkannt werden. Aufgetragen ist hier die intensitätsgewichtete Verteilung gegen den hydrodynamischen Durchmesser.

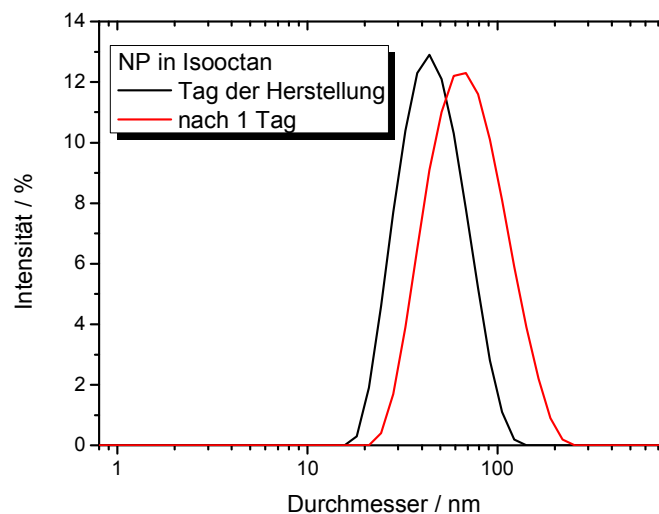


Abb. 60: Intensitätsverteilung der unbeschichteten Eisenoxid-Nanopartikel, hergestellt in dem Lösungsmittel Isooctan.

Die unbeschichteten Nanopartikeln in dem Lösungsmittel Isooctan wurden mit einer anfänglichen Größe von ca. 40 nm und einer engen Größenverteilung hergestellt. Nach einem Tag konnte jedoch ein Durchmesser von ca. 90 nm bestimmt werden (Abbildung 60). Mittels DLS und durch optische Beobachtung konnte nachgewiesen werden, dass unbeschichtete Nanopartikel im Laufe der Zeit zur Aggregatbildung neigen und damit instabil sind.

4.2.1.2 Herstellung von magnetisch steuerbaren Nanopartikeln

Ein weiteres Ziel der Arbeit ist es, magnetisch steuerbare Nanokapseln herzustellen. Die in Abbildung 59 dargestellten Nanopartikeln haben mit 0.3 M eine zu geringe Konzentration, um daraus die magnetischen Eigenschaften bestimmen zu können. Die Nanopartikel können in höheren Konzentrationen hergestellt werden, so dass die magnetischen Eigenschaften auch optisch sichtbar werden (Abbildung 61).

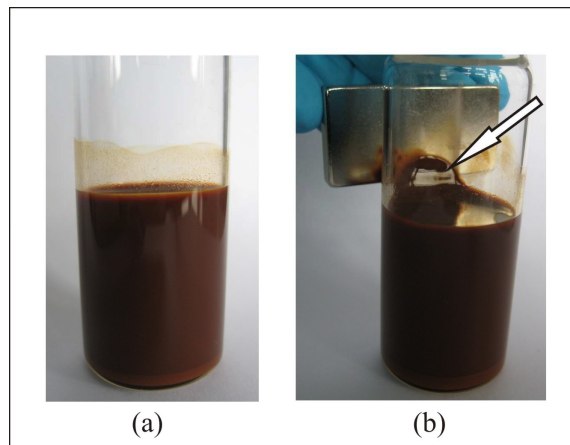


Abb. 61: Foto der in dieser Arbeit hergestellten magnetischen Flüssigkeit mit Eisenoxid-Nanopartikeln ($c = 1.5 \text{ M}$): vor (a) und nach (b) dem Anbringen eines Magneten.

Die Nanopartikel in Abbildung 61 wurden mit einer Endkonzentration von 1.5 M hergestellt. Jedes Magnetit-Nanopartikel in der Suspension ist magnetisch und besitzt eine Magnetisierung. Durch Anlegen eines externen Magnetfeldes, wie z.B. mit Hilfe eines einfachen Haftmagneten, können alle Nanopartikel angezogen werden. Die Anziehung wird durch die Bewegung der Nanopartikel beobachtet (Abbildung 61 (b)). Infolge der Bewegung der Nanopartikel wird daher von einer magnetischen Flüssigkeit gesprochen. Durch Erhöhung der Partikel-Konzentration konnte damit gezeigt werden, dass mittels zweier inverser Mikroemulsionen magnetisch steuerbare Nanopartikel erfolgreich hergestellt werden können.

4.2.1.3 Einfluss der Zutropf-Zeit auf die Eigenschaften der Nanopartikel

Neben dem Einfluss des Lösungsmittels wurde auch der Einfluss der Zutropf-Zeit untersucht. Die aus zwei inversen Mikroemulsionen, in einem Verhältnis von 1 zu 1, hergestellten Nanopartikel wurden bei verschiedener Synthese Geschwindigkeit auf ihre Eigenschaften untersucht.

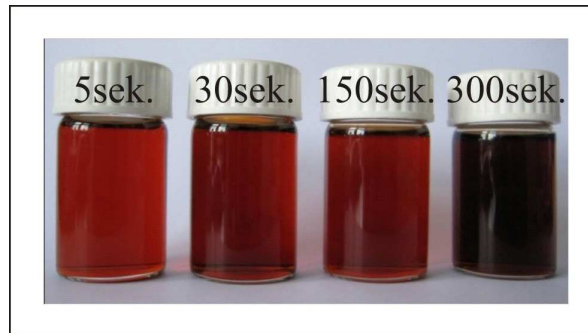


Abb. 62: Fotografien der unbeschichteten Eisenoxid-Nanopartikel, hergestellt aus zwei inversen ME'en in einem Verhältnis von 1 zu 1, bei verschiedener Synthese-Geschwindigkeit.

Optisch ist ein Farbunterschied der hergestellten Nanopartikel bei verschiedener Synthese-Geschwindigkeit zu erkennen. Je schneller die Mischung der Mikroemulsionen erfolgt, desto heller sind die Partikel-Lösungen.

Zur Charakterisierung der Plasmonresonanzbande und Teilchengröße der Partikel wurden die UV-Vis-Methode und die dynamische Lichtstreuung verwendet.

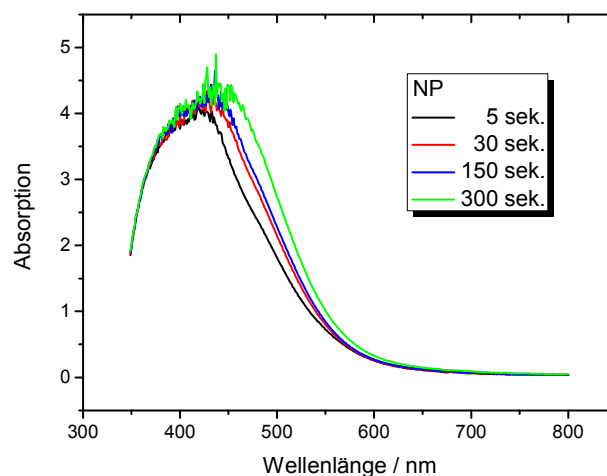


Abb. 63: UV-Vis-Spektren der unbeschichteten Eisenoxid-Nanopartikel, die bei vier unterschiedlichen Zutropf-Zeiten in einem Mischverhältnis von 1 zu 1 hergestellt wurden.

Die UV-Vis-Spektren in Abbildung 63 zeigen, dass mit Erhöhung der Zutropf-Zeit die entsprechenden Absorptionspeaks zu kleineren Wellenlängen verschoben werden. Ebenso ist deutlich zu erkennen, dass Eisenoxid-Nanopartikel eine breite Plasmonresonanzbande bei ca. 370-425 nm zeigen. Die Intensitäten verringern sich mit abnehmender Zutropf-Zeit. Je kleiner die Partikel sind, desto schwächer ist die Intensität.

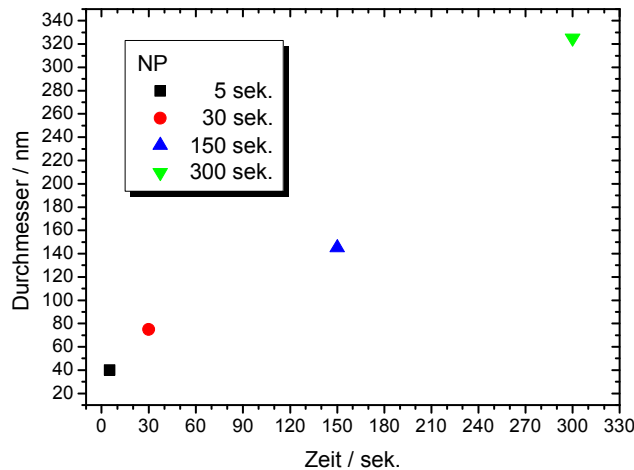


Abb. 64: Hydrodynamischer Durchmesser der unbeschichteten Eisenoxid-Nanopartikel, die bei vier unterschiedlichen Zutropf-Zeiten in einem Mischverhältnis von 1 zu 1 hergestellt wurden.

In Abbildung 64 bestätigen die DLS-Ergebnisse die Ergebnisse der UV-Vis-Spektren, da mit der Erhöhung der Zutropf-Zeit größere Partikel erhalten werden. Die Partikel, die innerhalb von 300 sek. hergestellt wurden, zeigten im Vergleich mit den anderen Proben eine eindeutig geringere Lagerstabilität. Des Weiteren war die Herstellung von Partikeln über einen Zeitraum von 300 sek. sehr schwierig durchzuführen, da die relativ lange Reaktionszeit für viele ungewollte Variationsmöglichkeiten sorgen kann. Dabei können ungewollte Strukturen und Aggregate ausgebildet werden. Die Untersuchungen mit dem REM lieferten die ersten Einblicke in die Partikelstruktur (Abbildung 65 und 66).

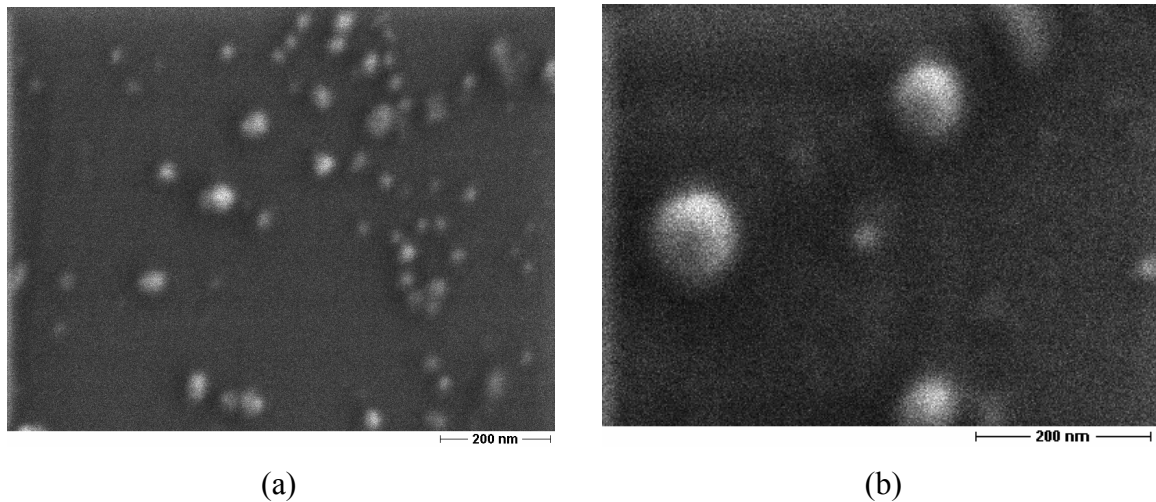


Abb. 65: REM-Aufnahme der unbeschichteten Eisenoxid-Nanopartikel, innerhalb von (a) 5 sek. und (b) 30 sek. in einem Mischverhältnis von 1 zu 1 hergestellt.

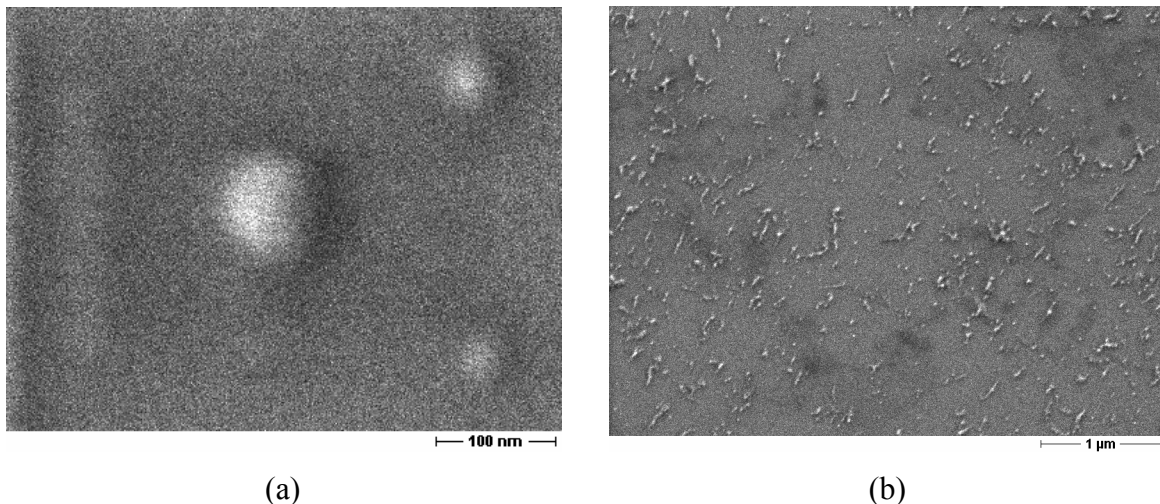


Abb. 66: REM-Aufnahme der unbeschichteten Eisenoxid-Nanopartikel, innerhalb von (a) 150 sek. und (b) 300 sek. in einem Mischverhältnis von 1 zu 1 hergestellt.

Die REM-Bilder der unbeschichteten Nanopartikel, die unter verschiedenen Reaktionsgeschwindigkeiten hergestellt wurden, zeigten, wie vermutet, bei den 300-sek.-Proben unerwünschte Aggregate (Abbildung 66 (b)). Wenn mehrere kleinere Partikel zusammentreffen, können sie ein größeres Partikel ausbilden. Diese Erscheinung wird als Koagulation oder Aggregation bezeichnet. Bei der Herstellung von kolloidalen Systemen spielen diese Aggregationserscheinungen eine entscheidende Rolle. Diesbezüglich ist eine Reihe von Arbeiten bekannt, die die Aggregation von kolloidalen Partikeln erklären. Eine Annahme ist, dass die Bildungskinetik von Aggregationspopulationen zum einen durch das Wechselwirkungspotential zwischen den Partikeln und zum anderen durch die Partikelgröße und zudem durch die Strömungsbedingungen im System bestimmt wird. ^[60]

Die Koagulation ist ein kinetisches Phänomen. Dabei hängen die Eigenschaften des Endzustandes mehr oder weniger von der Geschwindigkeit der Teilchen ab. Hierbei wird die Koagulationsgeschwindigkeit sowohl durch die Brown'sche Bewegung der Teilchen als auch durch die zwischenpartikularen Wechselwirkungskräfte, wenn sich beide Teilchen auf einen bestimmten Abstand nähern, bestimmt. ^[139]

Bei den 5- bis 150-sek.-Partikeln (Abbildung 65 und Abbildung 66 (a)) konnten kugelförmige Teilchen im Größenordnungsbereich zwischen 40 und 100 nm festgestellt werden. Das bedeutet, dass durch Variation der Zutropf-Zeit unterschiedlich große Nanopartikel realisiert werden können.

4.2.1.4 Einfluss des Mischverhältnisses von Mikroemulsion 1 zu Mikroemulsion 2 auf die Eigenschaften der unbeschichteten Nanopartikel

Als nächstes stellt sich die Frage, wie und ob sich die Eigenschaften der Nanopartikel gezielt verändern lassen, wenn die Mikroemulsionen nicht im Verhältnis von 1:1 gemischt werden. Die bisherigen Untersuchungen von A. Shukla bezogen sich auf die Größe der Nanopartikel, wenn die beiden Mikroemulsionen im Verhältnis von 1:1 gemischt wurden. ^[49] Um den Einfluss des Mischungsverhältnisses in Hinblick auf die Teilchengröße der Nanopartikel zu untersuchen, wurden die Mikroemulsionen in verschiedenen Mischverhältnissen innerhalb von 5 sek. hergestellt. Untersucht wurden Proben N 0, N 1, N 2, N 3 und N 4. Eine Übersicht über die Mischverhältnisse der Mikroemulsionen ist in Tabelle 5, Kapitel 3 Abschnitt 3.1.2.2, zu sehen.

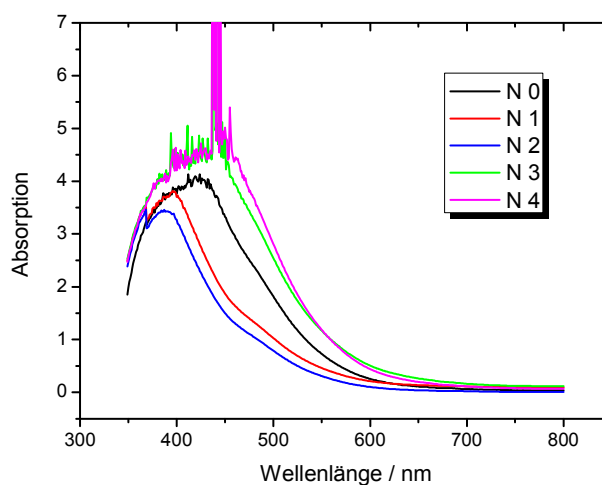


Abb. 67: UV-Vis-Spektren der unbeschichteten Nanopartikel, die aus ME'en in verschiedenem Mischverhältnis innerhalb von 5 sek. hergestellt wurden.

Aus den UV-Vis-Spektren in Abbildung 67 wird ersichtlich, dass mit steigendem Anteil an Eisensulfat die Absorption breiter und höher ausfällt. Es erfolgt eine Rotverschiebung. Bei Probe N 2 wird die geringste Absorption beobachtet, so dass diese Partikel den kleinsten Durchmesser aufweisen müssen. Breite und Intensität der Bande präsentiert auch die Größe der hergestellten Partikel.

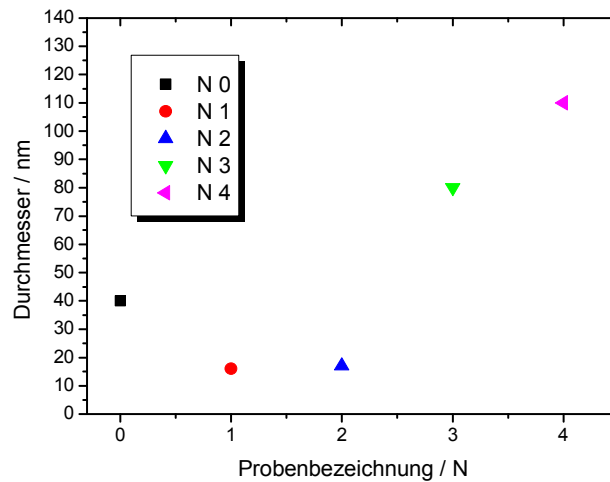


Abb. 68: Hydrodynamischer Durchmesser der unbeschichteten Eisenoxid-Nanopartikel, die aus ME'en in verschiedenem Mischverhältnis innerhalb von 5 sek. hergestellt wurden.

Aus Abbildung 68 geht hervor, dass mit abnehmendem Anteil an Eisensulfat die Partikelgrößen von ca. 110 nm auf ca. 15 nm sinken. Diese Ergebnisse bestätigen die UV-Vis-Spektren.

Eine genaue Kontrolle über die Größe der Nanopartikel erfolgt sowohl durch die Variation der Zutropf-Zeit als auch durch die Variation des Mischungsverhältnisses von Mikroemulsion 1 zu Mikroemulsion 2. Letztendlich zeigen alle Ergebnisse, dass die Partikelgröße sehr gut gesteuert werden kann.

4.2.1.5 Untersuchung der unbeschichteten Nanopartikel mittels Mössbauer-Spektroskopie

4.2.1.5.1 Herstellung der Lösungen als Festkörper

Eine wichtige Aufgabe dieser Arbeit ist die Bestimmung, in welcher Form Eisen in der Probe vorliegt. Da die Mössbauer-Methode nur die Struktur von Festkörpern untersucht, wurden die hergestellten Lösungen als Festkörper synthetisiert (Abbildung 69). Insgesamt wurden 6 Lösungen hergestellt, bei denen anschließend das Lösungsmittel einfach durch Erhitzen bei ca. 40°C verdampft wurde. Dadurch entstand eine feste Polymer-Matrix, in der die Eisenoxid-Nanoteilchen eingebettet waren. Alle mössbauerspektroskopisch untersuchten Nanopartikeln (N 0, N 2, N 4, N 8, N 10, und N 13) wurden innerhalb von 5 sek. hergestellt. Die Herstellungsweise dieser Proben ist in Tabelle 5, Kapitel 3 Abschnitt 3.1.2.2, angegeben.

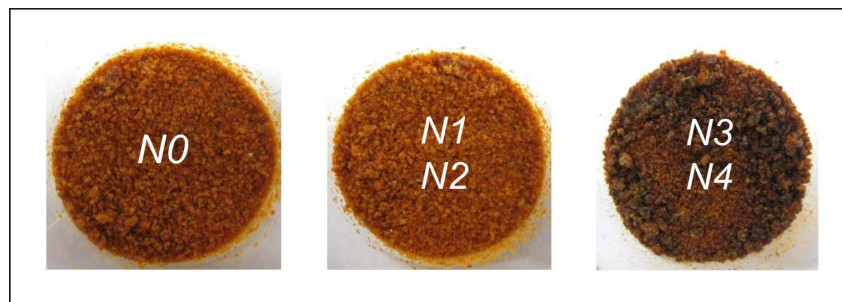


Abb. 69: Fotografien der selbst-synthetisierten unbeschichteten Nanopartikel, die aus ME²en in verschiedenem Mischverhältnis von ME 1 und ME 2 innerhalb von 5 sek. hergestellt wurden.

Mit steigendem Anteil an Eisensalz sind die hergestellten Nanopartikel dunkler. Die in der festen Polymermatrix eingebetteten Nanopartikel können als Festkörper gelagert und problemlos wieder in verschiedenen Lösungsmitteln, wie z. B. Chloroform, vollständig redispergiert werden. Wie aus den beiden Spektren in Abbildung 70 ersichtlich ist, liegen keine signifikanten Unterschiede zwischen den Kurven vor. Basierend auf die UV-Vis-Daten, kann an dieser Stelle eine Interpretation der Partikelgröße erfolgen. Es kann keine Partikelgrößenveränderung beobachtet werden, da keine Verschiebung der Absorption ersichtlich ist.

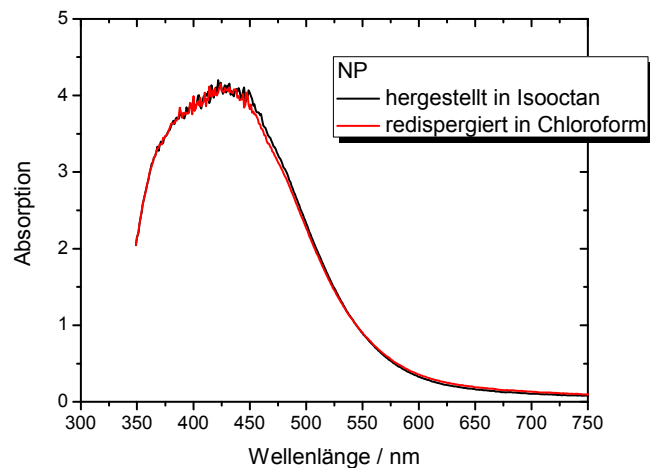


Abb. 70: UV-Vis-Spektren von der unbeschichteten Nanopartikel, die aus ME'en in einem Mischverhältnis von 1 zu 1 innerhalb von 5 sek. hergestellt, im Vakuum getrocknet und anschließend in Chloroform redispergiert wurden.

4.2.1.5.2 Darstellung der temperaturabhängigen Mössbauer-Ergebnisse

Alle hergestellten Proben wurden bei Raumtemperatur (RT), bei 78 K und 4.3 K gemessen. Zur Veranschaulichung zeigt Abbildung 71 Spektren von der unbeschichteten Probe N 0, in denen die Größen Isomerieverschiebung, Quadrupolaufspaltung und magnetische Aufspaltung verdeutlicht werden.

Aufgetragen wird auf der x-Achse die Doppler-Geschwindigkeit der nachgewiesenen Gammaquanten. Auf der y-Achse wird die Anzahl der Gammaquanten, die bei einer ganz bestimmten Energie (14.4 keV) von den Detektoren registriert wird, wiedergegeben.

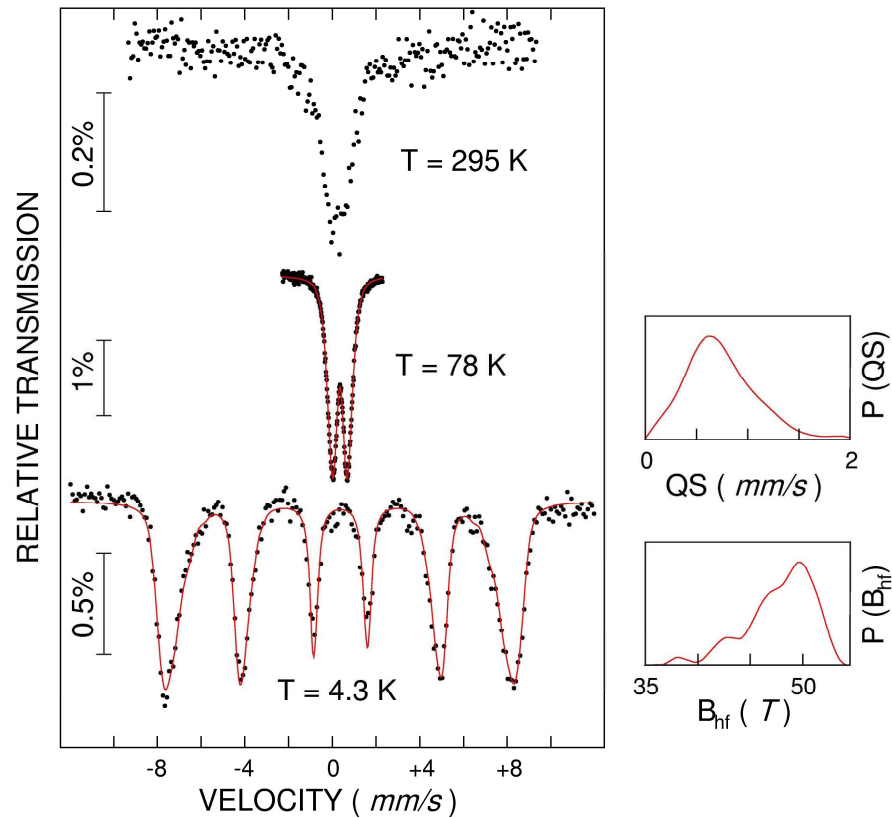


Abb. 71: Mössbauerspektren der unbeschichteten Probe N 0, gemessen im Nullfeld und bei verschiedener Temperatur (295 K, 78 K, 4.3 K). Rechts neben dem 78-K-Spektrum ist die erhaltene Verteilung von Quadrupol-Aufspaltungen $P(QS)$ gezeigt und rechts neben dem 4.3-K-Spektrum die Verteilung der magn. Hyperfeinfelder $P(B_{hf})$.

Auffallend ist, dass bei 295 K (RT) und 78 K keine magnetische Aufspaltung, sondern ein reines Quadrupol-Dublett beobachtet wird. Bei 295 K ist im Vergleich zum 78 K Fall eine stärkere Streuung der Datenpunkte zu sehen. Dies ist auf den viel kleineren Debye-Waller-Faktor f bei RT dieser Nanopartikel zurückzuführen, wodurch der Messeffekt deutlich kleiner wird als bei 78 K und darunter. Das Quadrupol-Dublett bei 78 K wurde mit einer Verteilung von Quadrupolaufspaltungen $QS = \Delta E_Q$ angepasst, linear korreliert mit der Isomerieverschiebung δ . Die erhaltene Quadrupol-Verteilung $P(QS)$ ist rechts neben dem 78-K-Spektrum dargestellt. Es ergab sich eine mittlere Quadrupolaufspaltung \overline{QS} von 0.737 ± 0.002 mm/s und eine mittlere Isomerieverschiebung $\overline{\delta}$ von 0.457 ± 0.001 mm/s (relativ zu α -Eisen bei RT). Diese Werte sind typisch für Fe^{3+} -Ionen in verzerrter, nicht ideal kubischer lokaler Umgebung.

Die Veränderung der Spektren zwischen 4.2 K und 78 K (und darüber) ist eine Folge des superparamagnetischen Verhaltens der Eisenoxid-Nanoteilchen. Die TEM-Bilder in

Abbildung 72 der unbeschichteten Eisenoxid-Nanopartikel mit der Probennummer N 0 bestätigen die Ergebnisse der Mössbauer-Spektroskopie. Denn die große Mehrheit der Partikel weist eine Größe von 2 bis 5 nm auf.

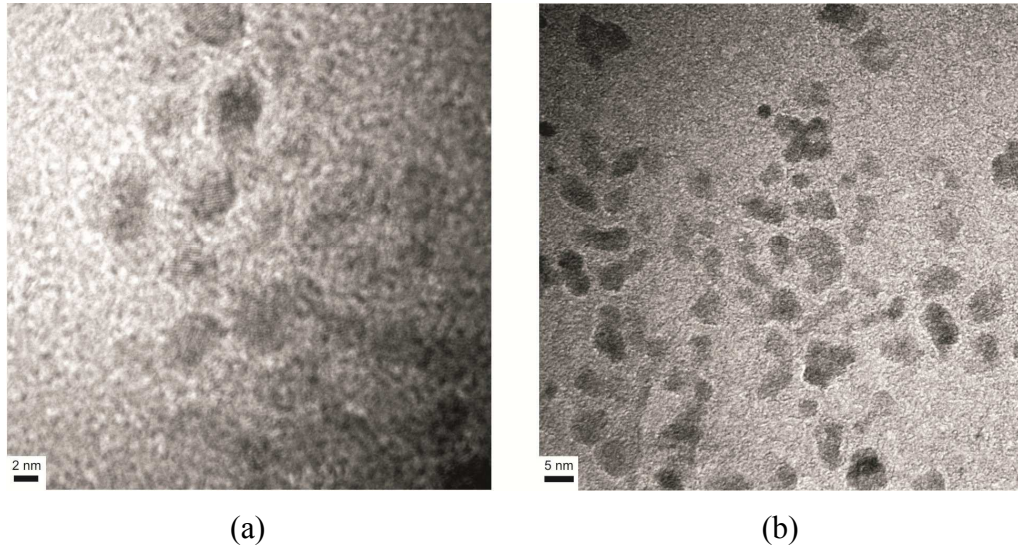


Abb. 72: (a) und (b): TEM-Bilder der unbeschichteten Probe N 0 im festen Zustand bei unterschiedlichen Vergrößerungen.

Über Superparamagnetismus von Eisenoxid Nanoteilchen wurde in der Literatur schon oft berichtet. ^[141, 143, 144, 145, 146] Der Übergang vom Sextett zum Quadrupoldublett findet bei der superparamagnetischen Blocking-Temperatur T_B statt. Für alle Proben, außer N 10, liegt T_B unterhalb 78 K.

Erst bei sehr tiefer Temperatur, wie 4.3 K, wird ein magnetisch aufgespaltenes Sextett mit breiten und asymmetrischen (nicht-lorentzförmigen) Linien beobachtet. Dies zeigt, dass Probe N 0 bei 4.2 K magnetisch geordnet ist. Ähnliche Tieftemperaturspektren im Nullfeld wurden von A. G. Roca et al. ^[140] an 5 nm großen Eisenoxid-Nanoteilchen, von E. Tronc et al. ^[141] an 3-10 nm großen γ -Fe₂O₃-Nanoteilchen, von A. D. Arelaro ^[142] an 5-8 nm großen oxidierten Fe₃O₄-Nanopartikeln, und von L. Häggström et al. ^[143] an 4-12 nm großen sphärischen Eisenoxid-Nanoteilchen, die hauptsächlich aus γ -Fe₂O₃ bestanden, beobachtet. Allerdings sind sich die Tieftemperatur-Mössbauerspektren von sehr kleinen Fe₃O₄- und γ -Fe₂O₃-Nanoteilchen im Nullfeld sehr ähnlich, ^[144] so dass man diese Oxidphasen im Nullfeld kaum unterscheiden kann. Das 4.2-K-Spektrum in Abbildung 71 wurde mit einer modellunabhängigen breiten Verteilung von Hyperfeinfeldern, $P(B_{hf})$, angepasst, wobei eine schwache lineare Korrelation von Hyperfeinfeldern und Isomerieverschiebungen angenommen wurde. Sowohl der große \overline{B}_{hf} -Wert (47.4 ± 0.05 T) als auch der Wert von

$\bar{\delta}$ (0.46 ± 0.02 mm/s (bezogen auf α -Fe bei RT)) weisen zweifelsfrei auf den Fe^{3+} -Valenzzustand hin. Die geringe Quadrupol-Verschiebung $2\bar{\varepsilon}$ (0.04 ± 0.02 mm/s) zeigt, dass die lokale Umgebung der Fe^{3+} -Ionen schwach verzerrt ist im Vergleich zur kubischen Symmetrie.

Bei der Herstellung der Nanopartikel aus $\text{FeCl}_2/\text{FeCl}_3$ zeigten sich sehr interessante Ergebnisse. Diese Resultate sind in Abbildung 73 zu beobachten. Dargestellt sind die Nullfeld-Mössbauerspektren von Probe N 10 bei RT, 78 K und 4.2 K.

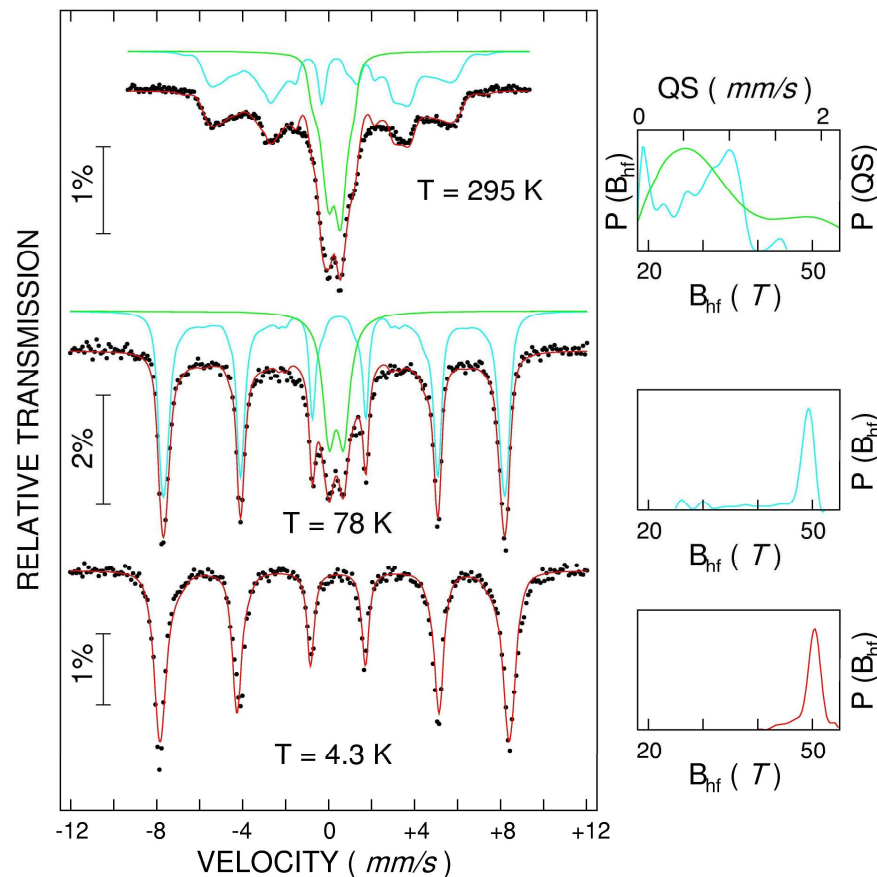


Abb. 73: Mössbauerspektren der unbeschichteten Probe N 10, gemessen im Nullfeld und bei verschiedener Temperatur (295 K, 78 K, 4.3 K). Die Anpassung der Spektren geschah bei 4.3 K mit einer scharfen Verteilung magnetischer Hyperfeinfelder $P(B_{hf})$ (rechts), bei 78 K mit einer scharfen Verteilung $P(B_{hf})$ und einem zentralen Quadrupoldublett, und bei 295 K mit einer breiten Verteilung $P(B_{hf})$ und einer Verteilung von Quadrupolaufspaltungen $P(QS)$ (rechts).

Das 4.2-K-Spektrum besteht aus einem magnetisch aufgespaltenen Sextett mit relativ scharfen, aber leicht asymmetrischen Linien. Bei 78 K überlagert sich mit dem Sextett ein zentrales Quadrupol-Dublett. Bei 295 K nimmt die relative Intensität des zentralen

Dubletts stark zu, während die Linien des (schwächeren) Sextetts jetzt stark verbreitet sind. Das Temperaturverhalten der Spektren in Abbildung 73 ist typisch für ein Ensemble von superparamagnetischen Teilchen mit einer breiten Verteilung der Partikelgrößen. Die Mössbauerspektren sind dann gekennzeichnet durch ein superparamagnetisches Quadrupoldublett und ein gestörtes Sextett, die sich in einem breiten Temperaturbereich mit variierenden relativen Anteilen überlagern, wobei die relativen spektralen Anteile von der Verteilung der Partikelgrößen und der magnetischen Wechselwirkung der Teilchen untereinander abhängen. ^[141] Die Blocking-Temperatur der Probe N 10 liegt gemäß Abbildung 73 zwischen 78 K und 295 K. Die dominante Eisenoxidphase der Probe N 10 konnte aufgrund des 4.2-K-Spektrums eindeutig als $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Hämatit) identifiziert werden.

Die Werte des mittleren Hyperfeinfeldes \bar{B}_{hf} (49.9 ± 0.1 T) und der mittleren Isomerieverschiebung $\bar{\delta}$ (0.463 ± 0.001 mm/s) sind in Übereinstimmung mit Literaturangaben für $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. ^[147] Insbesondere der beobachtete große negative Wert für die mittlere Quadrupol-Verschiebung ($2\bar{\epsilon} = -0.154$ mm/s) ist in guter Übereinstimmung mit dem negativen Literaturwert von ($2\bar{\epsilon} = -0.18$ mm/s) für $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ oberhalb der Morin-Temperatur, wo Hämatit ein schwach verkanteter Antiferromagnet (schwacher Ferromagnet) ist. Offensichtlich ist bei den $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Nanopartikeln die Morin-Temperatur auf Temperaturen $T < 4.2$ K abgesenkt. Unterhalb der Morin-Temperatur sollte nämlich positive Werte von $2\bar{\epsilon} = +0.38$ mm/s für $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ erwartet werden, was aber hier nicht beobachtet wird.

Da bei allen mössbauerspektroskopisch untersuchten Proben, außer N 10, erst bei tiefer Temperatur ein Sextett beobachtet werden konnte, wurde diesen Spektren, bei 4.3 K, drei verschiedene Unterspektren (Sextetts) mit lorentzförmigen Linien angepasst, und zwar ein Sextett für Eisen-Ionen auf dem A-Platz, ein Sextett für Eisen-Ionen auf dem B-Platz, und außerdem noch ein drittes Sextett (3). Zum Vergleich zeigt Abbildung 74 die entsprechende Auftragung für die unbeschichtete Probe N 0. Die weiteren Abbildungen für die untersuchten Proben sind dem Anhang zu entnehmen.

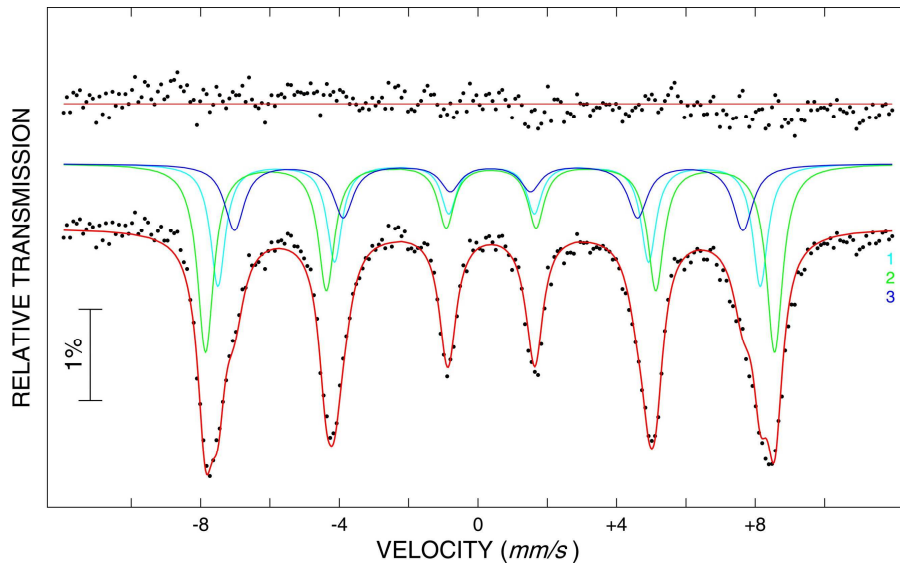


Abb. 74: Mössbauerspektrum der unbeschichteten Probe N 0, gemessen im Nullfeld und bei einer Temperatur von 4.3 K. Die Anpassung des Spektrums erfolgte mit drei verschiedenen Sextetts.

Das dritte Sextett war erforderlich, um den nicht-lorentzförmigen Verlauf (Verbreiterung) der inneren Flanken der dominanten äußeren Linien zu beschreiben. Auch in der Literatur wurde schon über ein drittes Sextett, zusätzlich zu den beiden Sextetts des A- und B-Platzes berichtet. ^[148, 149, 152]. Aus diesem Spektrum lassen sich verschiedene Eisen-Gitterplätze durch ihre unterschiedlichen Hyperfein-Parameter beobachten (z.B. magnetisches intrinsisches Hyperfeinfeld (B_{hf}), Isomerieverschiebung (δ), elektrische Quadrupolaufspaltung ($\Delta E_{QS} = QS$) bzw. Quadrupol-Linienverschiebung (ϵ)). In Tabelle 10 sind diese Daten zusammengestellt, die aus den Spektren (Abbildung 74, 140, 141, 142 143) der Proben erhalten wurden.

Tabelle 10: Aus Mössbauerspektren in $B_{\text{ext}} = 0$ T erhaltene Hyperfein-Parameter: magnetisches intrinsische Hyperfeinfeld (B_{hf}), Isomeriewerschiebung (δ), relative spektrale Fläche (area), Linienbreite (Γ), Linienintensitätsverhältnis (R_{23}) und Quadrupol-Linienverschiebung ($\Delta = 2\varepsilon$). Gemessen wurden die unbeschichteten Proben bei einer Temperatur von 4.2 K. Die Fläche: (1)/(2+3) gibt das Verhältnis der Fläche des Sextetts (A) zur Summe der Flächen des Sextetts (B) und des Sextetts (3) an.

	N 0	N 2	N 4	N 8	N 13
$B_{\text{hf},A}$ (T)	48.5(8)	48.4(1)	48.92(8)	45.8(1)	47.47(9)
$B_{\text{hf},B}$ (T)	50.9(4)	50.4(1)	51.16(7)	49.0(2)	50.21(7)
$B_{\text{hf},3}$ (T)	45.5(4)	45.2(2)	46.0(1)	42.0(2)	43.84(9)
δ_A (mm/s)	0.46(2)	0.46(1)	0.46(1)	0.48(1)	0.47(1)
δ_B (mm/s)	0.47(1)	0.47(1)	0.47(1)	0.48(1)	0.47(1)
δ_3 (mm/s)	0.44(5)	0.46(2)	0.45(3)	0.42(2)	0.45(1)
area _A (%)	31	31	30	36(5)	29
area _B (%)	47	35	38	34(5)	40
area ₃ (%)	22	34	32	30(5)	32
Γ_A (mm/s)	0.52(2)	0.49(3)	0.51(2)	0.57(6)	0.57(3)
Γ_B (mm/s)	0.66(1)	0.66(3)	0.56(1)	0.67(5)	0.62(1)
Γ_3 (mm/s)	0.68(3)	0.70(1)	0.72(3)	0.76(7)	0.64(1)
$R_{23,A}$	2	2	2	2	2
$R_{23,B}$	2	2	2	2	2
$R_{23,3}$	2	2	2	2	2
Δ_A (mm/s)	-0.05(3)	0.00(1)	-0.06(2)	-0.08(2)	-0.07(1)
Δ_B (mm/s)	-0.03(2)	-0.01(4)	0.00(1)	0.00(3)	0.00(1)
Δ_3 (mm/s)	-0.02(1)	0.01(1)	0.00(1)	0.00(3)	0.01(1)
Fläche: (1)/(2+3)	0.51	0.45	0.43	0.56	0.40

Wie für die (kubische) Spinell-Struktur zu erwarten ist, ist die Quadrupol-Verschiebung 2ε ($= \Delta$) in allen Sextetts klein sogar innerhalb des Messfehlers gleich Null.^[150] Die für die unbeschichtete Probe N 0 im Nullfeld erhaltenen Werte für das intrinsische Hyperfeinfeld sind in guter Übereinstimmung mit Literaturwerten [111, 142, 151, 152] von zu Maghemit oxidierten Fe_3O_4 -Nanopartikeln.

Was die Isomeriewerschiebung (chemische Verschiebung) betrifft, so ist auch dieser Wert bei tiefer Temperatur für den B-Platz in guter Übereinstimmung mit Literaturwerten [111, 150]. Andererseits ist der Wert der Isomeriewerschiebung für den A-Platz größer als die Literaturwerte für Maghemit-Partikel bei tiefer Temperatur, z.B. $\delta_A = 0.40$ mm/s^[111] oder $\delta_A = 0.386$ mm/s.^[150] Für alle Proben bei 4.2 K ist die Isomeriewerschiebungsdifferenz ($\delta_B - \delta_A$) relativ klein sogar gleich Null. Die Literaturwerte für $\delta_B - \delta_A$ sind 0.12 mm/s für gut kristallisierte bzw. 0.08 mm/s für schlecht kristallisierte 35-44 nm große Maghemit-

Kristallite^[111], sowie 0.10 mm/s für oxidierte Magnetit-Partikel (5-8 nm)^[142] oder 0.095 mm/s für γ -Fe₂O₃-Partikel (< 10 nm).^[150] An dem Resultat von G. M. Costa et al.^[111] wird aber erkannt, dass die Differenz $\delta_B - \delta_A$ vom kristallinen Ordnungsgrad des Nanopartikels abhängt und mit schlechter werdender Kristallinität (bzw. höherer Defektkonzentration) abnimmt. Dies kann der Grund für die kleine Isomerieverschiebungsdifferenz ($\delta_B - \delta_A$) sein. In der Arbeit von E. Skoropata et al.^[152] wurde an 5-7 nm großen γ -Fe₂O₃ Nanopartikel bei 5 K ebenfalls eine kleinere Differenz $\delta_B - \delta_A$ als 0.12 mm/s gefunden. Aus Fig. 3 dieser Autoren^[152] lässt sich $\delta_A \approx 0.43$ mm/s und $\delta_B \approx 0.48$ mm/s abschätzen, also $\delta_B - \delta_A \approx 0.05$ mm/s.

Die relative spektrale Fläche „area“ in Tabelle 10 ist ein Maß für den Besetzungsgrad eines Gitterplatzes durch Eisen-Ionen. Das Verhältnis der Besetzungsgrade von A-Platz zu B-Platz ist für stöchiometrischen massiven (Bulk-) Magnetit gleich 1:2 = 0.5. Wegen der leicht unterschiedlichen Debye-Waller-Faktoren wird mössbauerspektroskopisch der Wert 0.53 gemessen. Für massiven gut kristallisierten Maghemit ergibt sich mössbauerspektroskopisch der Wert 0.60. Dieses Flächenverhältnis von A- zu B-Sextett wird in der Literatur oft als Kriterium verwandt, um zwischen Magnetit und Maghemit zu unterscheiden. Allerdings muss man dabei vorsichtig sein, da der Unterschied zwischen 0.53 und 0.60 nicht groß ist, und der absolute Fehler der spektralen Fläche (in Prozent) eines Sextetts hier ca. ± 5 Prozentpunkte beträgt. Dies gilt für alle in dieser Arbeit untersuchten Proben. Andererseits lassen die anderen Mössbauer-Parameter der Probe N 0, insbesondere das Hyperfeinfeld und die Isomerieverschiebung, auf Maghemit schließen.

4.2.1.5.3 Zusammenfassung der Mössbauer-Ergebnisse

Bei allen Proben lässt sich aus den bisher beschriebenen Beobachtungen schließen, dass zweifelsfrei die Spinell-Struktur vorliegt und dass die dominierende Eisenoxidphase Maghemit mit geringem kristallinen Ordnungsgrad ist. Sowohl die gefundene Größe der Hyperfeinfelder als auch die beobachteten Werte der Isomerieverschiebung sind typisch für den Fe^{3+} -Valenzzustand. Fe^{2+} -Ionen, die eine wesentlich größere Isomerieverschiebung (typischerweise $\sim 0.8 - 1$ mm/s) haben, konnten nicht nachgewiesen werden. Somit liegt der Phasenanteil von Magnetit unterhalb der Nachweisgrenze der Mössbauerspektroskopie (Phasenanteil $< \text{ca. } 5\%$). Dies bedeutet, dass in unseren Proben kein Magnetit vorliegen kann, da in Magnetit sowohl Fe^{2+} als auch Fe^{3+} existieren müssen. Die als Festkörper hergestellten Proben enthalten innerhalb der Mössbauer-Nachweisgrenze nur Maghemit. Die Bildung von Maghemit kann nur durch die Oxidation von Magnetit erfolgt sein. Die ursprünglichen, Magnetitpartikel enthaltenden Lösungen mussten erhitzt werden, um das Lösungsmittel zu verdampfen. Durch die damit verbundene Umwandlung von der flüssigen in die feste Phase kann Oxidation stattfinden. Somit können die in Lösung hergestellten Magnetit-Partikel beim Erhitzen durchaus in Maghemit-Partikel umgewandelt worden sein. Durch die Mössbauerspektroskopie konnte ermittelt werden, dass eine Veränderung des Aggregatzustandes auch eine Veränderung des Phasenzustandes bedeutet.

Die mössbauerspektroskopisch gewonnenen Resultate für die anderen bei 4.2 K im Nullfeld untersuchten Proben N 2, N 4, N 8, N 11 und N 13 waren sehr ähnlich zu den an Probe N 0 erhaltenen Ergebnissen. Analog zu Probe N 0 bestehen die Nanopartikel der anderen Proben ebenfalls überwiegend aus Maghemit. Die Ausnahme bildet die Probe N 10, deren Nanoteilchen wegen $\Delta = 2 \bar{\varepsilon} = -0.155$ mm/s überwiegend aus Hämatit bestehen. Außer für Probe N 10 wurde bei allen Proben Zeeman-Sextetts für Fe^{3+} -Ionen auf dem tetraedrischen A-Platz und dem oktaedrischen B-Platz von Maghemit gefunden. Weiterhin wurde ein Sextett für Fe^{3+} -Ionen in einer magnetisch frustrierten Spinglas-Phase gefunden. Eine andere Interpretationsmöglichkeit für das dritte Sextett (3) besteht in der Existenz von antiferromagnetischem $\gamma\text{-FeOOH}$ als Minoritätsphase in den Nanopartikeln.

4.2.2 Synthese der Polysiloxan-Nanokapseln

4.2.2.1 Einfluss der OTS-Zugabe auf die Stabilität der Nanokapseln

Die Nanopartikel, die aus Mikroemulsionen in einem Verhältnis von 1 zu 1 innerhalb von 5 sek. hergestellt wurden, werden mit unterschiedlicher OTS-Zugabe mit einer Polysiloxanhülle ummantelt (Abbildung 75). Dadurch werden Vorgänge wie Aggregation oder Koaleszenz der Nanopartikel verhindert.

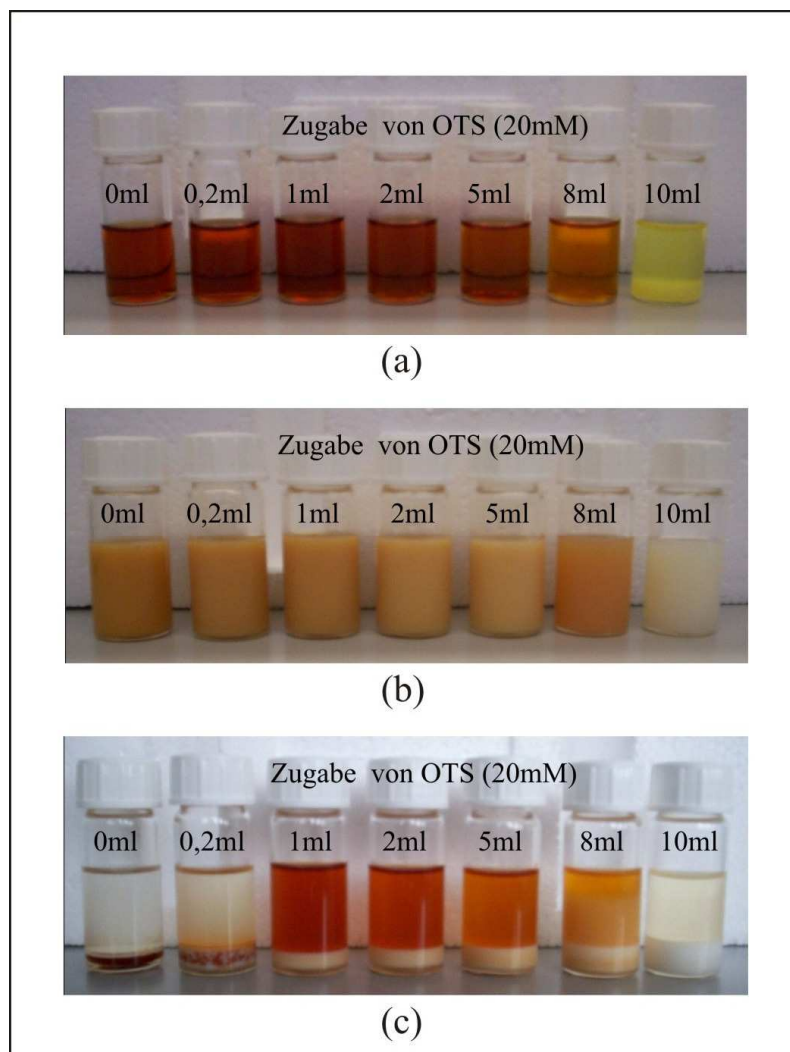


Abb.75: (a) Nanopartikel mit unterschiedlicher OTS-Zugabe, (b) Zugabe von 1ml Wasser in 5 ml Dispersion, (c) Proben nach 24 h.

Mit steigender OTS-Zugabe werden die Lösungen heller werden. Während ohne oder bei niedrigerer OTS-Zugabe die Farbe der Lösungen noch braun ist, ändert sich die Farbe der Lösung bei einer OTS-Zugabe von 10 ml zu gelb. Dies kommt durch den Überschuss an

OTS zustande, da durch den Polymerisationsprozess Salzsäure (HCl) in der Lösung entsteht. Durch die Entstehung von HCl kommt es zu einer Erniedrigung des pH-Wertes. Die pH-Wert-Änderung ist je nach OTS-Konzentration so groß, dass der Magnetitkern teilweise oder vollständig aufgelöst werden kann. Bei Zugabe von 1 ml Wasser in die 5 ml Dispersionen (Abbildung 75 (b)) werden die Lösungen nach dem Schütteln trüb. Es bildet sich eine W/O-Emulsion. Durch die Zugabe von Wasser wird die überschüssige Menge an OTS und AOT entfernt, indem sich am Boden ein weißer Niederschlag bildet und absetzt (Abbildung 75 (c)). Nach 24 h werden wieder transparente Lösungen erhalten. Dies wird in Abbildung 75 (c) dargestellt. In Abbildung 75 (c) ist deutlich zu sehen, dass die Nanopartikel ohne OTS-Zugabe durch waschen mit Wasser zerstört werden (Abbildung 75 (c)). Dies macht sich durch den roten Niederschlag, der sich am Boden absetzt, bemerkbar. Bei zu geringer OTS-Zugabe, wie 0.2 ml OTS, konnte das gleiche Phänomen beobachtet werden. Auch hier war der rote Niederschlag, der sich am Boden absetzte, deutlich zu sehen. Es wird demnach eine bestimmte Menge an OTS benötigt, damit die Nanopartikel stabilisiert sind. Bei zu niedrigerer OTS-Zugabe (0.2 mL OTS) können die Nanopartikel nicht ausreichend stabilisiert werden, um stabile Kapseln zu bilden. Ab einer OTS-Zugabe von 0.5 ml bilden sich stabile Nanokapseln, da sich weder die Farbe der Lösung ändert noch ein roter Niederschlag am Boden absetzt. Die beschichteten Magnetit-Partikel erhalten ihre Stabilität, weil das Polysiloxan-Netzwerk verhindert, dass Wasser in die Tröpfchen eindringen kann.

4.2.3 Charakterisierung der Polysiloxan-Nanokapseln mittels UV-Vis-Spektroskopie

4.2.3.1 Einfluss des Monomers auf die Kernstabilität

Die mit unterschiedlichen Zutropf-Zeiten in einem Mischverhältnis (ME 1 : ME 2) von 1 zu 1 hergestellten Nanopartikel werden mit verschiedenen Silanen verkapselt. Hierbei wird die Fragestellung untersucht, ob die verschiedenen Silane in der Lage sind, stabile Nanokapseln zu bilden, und wieweit sie die Größe der Partikel und die Stabilität der Kerne beeinflussen können. Die bei der Synthese verwendeten Monomere, die sich in der Länge der Alkylkette unterscheiden, sind OTS, HTS, TTS und DTS.

OTS als Verkapselungsmaterial

Die folgenden vier UV-Vis-Spektren zeigen die Ergebnisse von den Nanopartikeln, die mit unterschiedlichen Zutropf-Zeiten hergestellt und mit unterschiedlichen Zugaben an OTS verkapselt wurden.

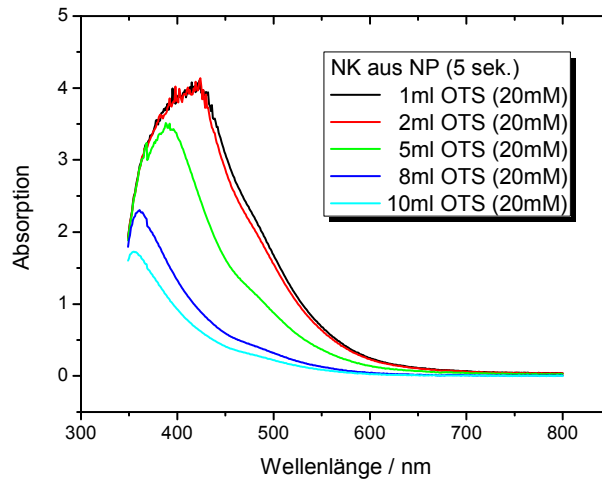


Abb. 76: UV-Vis-Spektren der Polysiloxan-Nanokapseln, die aus Nanopartikeln innerhalb von 5 sek. in einem Mischverhältnis von 1 zu 1 hergestellt und mit unterschiedlichen Mengen an OTS verkapselt wurden.

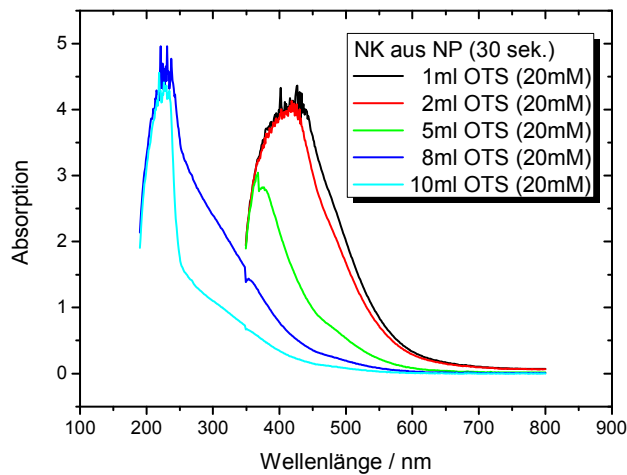


Abb. 77: UV-Vis-Spektren der Polysiloxan-Nanokapseln, die aus Nanopartikeln innerhalb von 30 sek. in einem Mischverhältnis von 1 zu 1 hergestellt und mit unterschiedlichen Mengen an OTS verkapselt wurden.

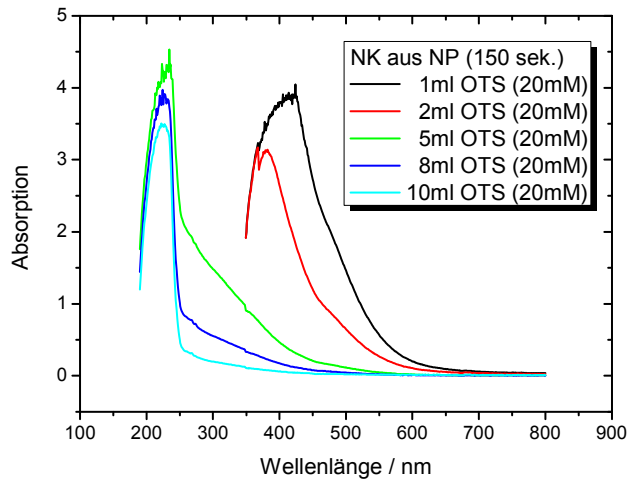


Abb. 78: UV-Vis-Spektren der Polysiloxan-Nanokapseln, die aus Nanopartikeln innerhalb von 150 sek. in einem Mischverhältnis von 1 zu 1 hergestellt und mit unterschiedlichen Mengen an OTS verkapselt wurden.

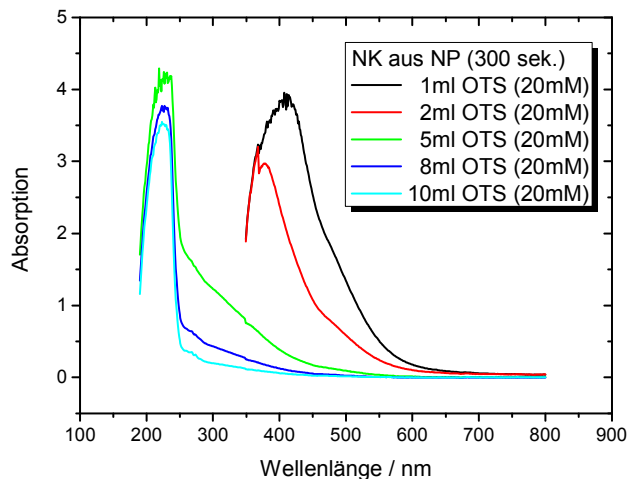


Abb. 79: UV-Vis-Spektren der Polysiloxan-Nanokapseln, die aus Nanopartikeln innerhalb von 300 sek. in einem Mischverhältnis von 1 zu 1 hergestellt und mit unterschiedlichen Mengen an OTS verkapselt wurden.

Eine Gemeinsamkeit aller UV-Vis-Spektren ist, dass sich die Intensitäten mit zunehmender OTS-Zugabe verringern. Je kleiner die Partikel sind, desto schwächer ist die Intensität. Bei geringerer Zugabe an OTS ist die Plasmonresonanzbande sehr gut erkennbar. Es wird eine Rotverschiebung beobachtet. Die beobachtete Rotverschiebung entspricht einer vollständigen Polykondensation und der Ausbildung des Polysiloxan Netzwerkes. Die Stabilität der Partikelkerne ist jedoch unterschiedlich. Während bei den Nanokapseln, die

aus Nanopartikeln innerhalb von 5 sek. hergestellt wurden, der Kern auch bei einer OTS-Zugabe von 10 ml immer noch vorhanden ist, aber nicht so ausgeprägt wie bei 1 ml OTS-Zugabe, kann bei den 30-sek.-Partikel eindeutig die Auflösung des Kerns bei einer OTS-Zugabe schon ab 8 ml beobachtet werden. Bei 150- und 300-sek.-Partikeln verändern sich die UV-Vis-Spektren ab einer Zugabe von 5 ml OTS wesentlich nicht mehr. Die Ergebnisse verdeutlichen, wie wichtig die Reaktionszeit für die Stabilität des Kerns ist. Je schneller die Mischung der Mikroemulsionen erfolgt, desto stabiler ist der Kern.

HTS als Verkapselungsmaterial

Die Nanopartikel, die mit unterschiedlichen Zutropf-Zeiten hergestellt wurden, werden ebenfalls mit HTS verkapselt. Es wird überprüft, ob die Länge der Alkylkette der benutzten Silane einen Einfluss auf den Durchmesser der Partikel und auf die Stabilität der Kerne erzielt.

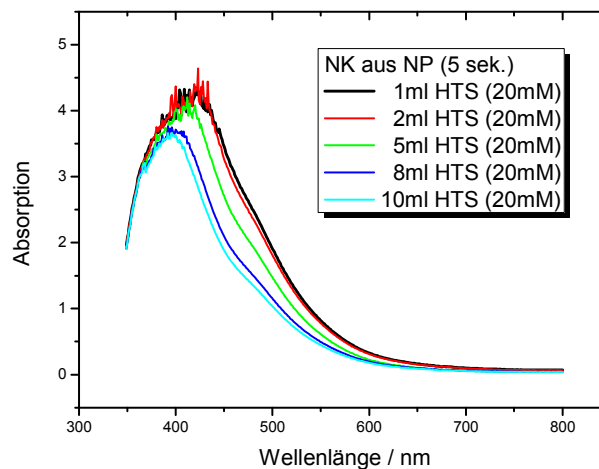


Abb. 80: UV-Vis-Spektren der Polysiloxan-Nanokapseln, die aus Nanopartikeln innerhalb von 5 sek. in einem Mischverhältnis von 1 zu 1 hergestellt und mit unterschiedlichen Mengen an HTS verkapselt wurden.

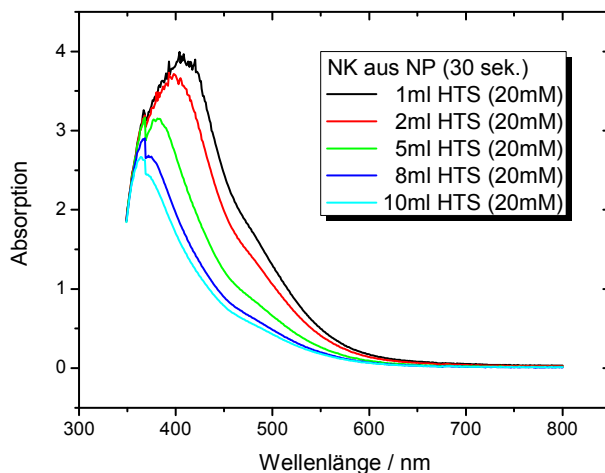


Abb. 81: UV-Vis-Spektren der Polysiloxan-Nanokapseln, die aus Nanopartikeln innerhalb von 30 sek. in einem Mischverhältnis von 1 zu 1 hergestellt und mit unterschiedlichen Mengen an HTS verkapselt wurden.

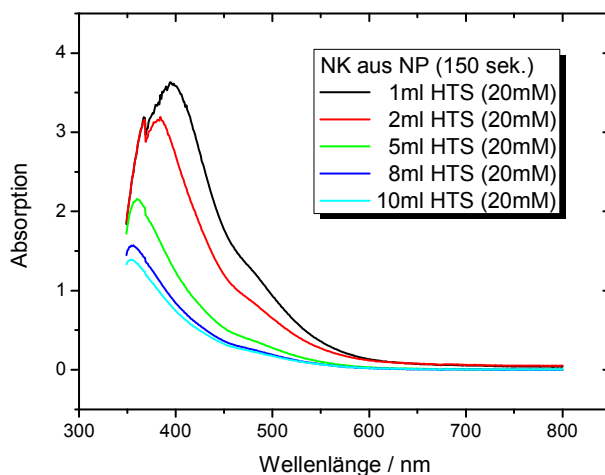


Abb. 82: UV-Vis-Spektren der Polysiloxan-Nanokapseln, die aus Nanopartikeln innerhalb von 150 sek. in einem Mischverhältnis von 1 zu 1 hergestellt und mit unterschiedlichen Mengen an HTS verkapselt wurden.

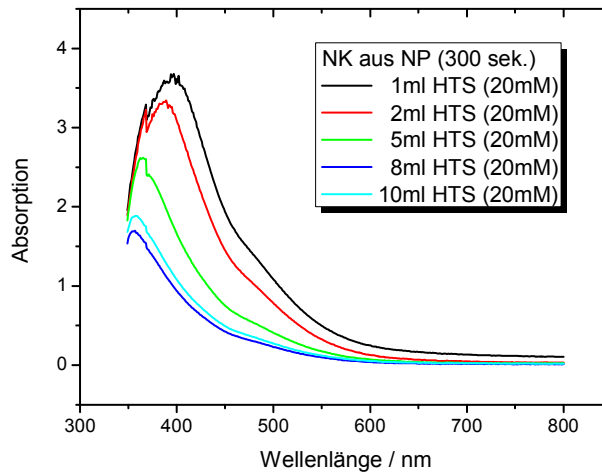


Abb. 83: UV-Vis-Spektren der Polysiloxan-Nanokapseln, die aus Nanopartikeln innerhalb von 300 sek. in einem Mischverhältnis von 1 zu 1 hergestellt und mit unterschiedlichen Mengen an HTS verkapselt wurden.

Bei HTS wird ebenfalls beobachtet, dass mit zunehmender Zugabe an HTS die Intensität der Absorptionsbande sich verringert. Je kleiner die Partikel, desto geringer und schmaler ist die Absorptionsbande. Die Plasmonresonanz zwischen 370-425 nm ist auch hier deutlich erkennbar und weist eine Rotverschiebung mit ansteigender Partikelgröße auf. Der Unterschied zu OTS-Kapseln ist, dass der Kern bei 300-sek.-Partikel bei höherer Zugabe an HTS, wie 8 oder 10 ml, sich nicht vollständig aufgelöst hat. Hieraus ist zu schließen, dass auch die Länge der Alkylkette der verwendeten Trichlorsilane wie die Reaktionszeit einen Einfluss auf die Stabilität des Kerns und damit auch auf die Größe der Kapseln ausübt.

TTS als Verkapselungsmaterial

Nach HTS werden auch die Nanopartikel mit TTS verkapselt. Die Resultate sind in den folgenden Abbildungen 84 bis 87 zu sehen.

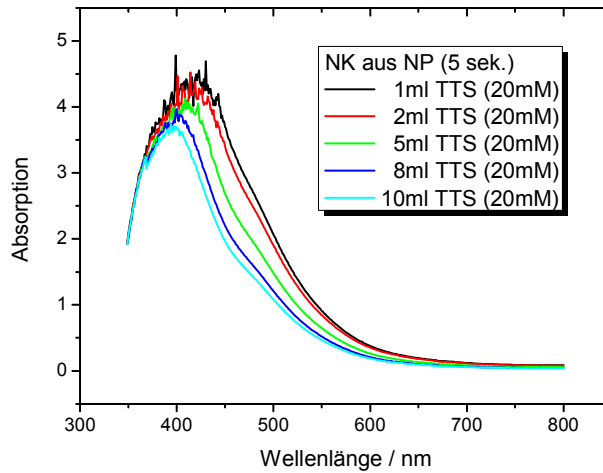


Abb. 84: UV-Vis-Spektren der Polysiloxan-Nanokapseln, die aus Nanopartikeln innerhalb von 5 sek. in einem Mischverhältnis von 1 zu 1 hergestellt und mit unterschiedlichen Mengen an TTS verkapselt wurden.

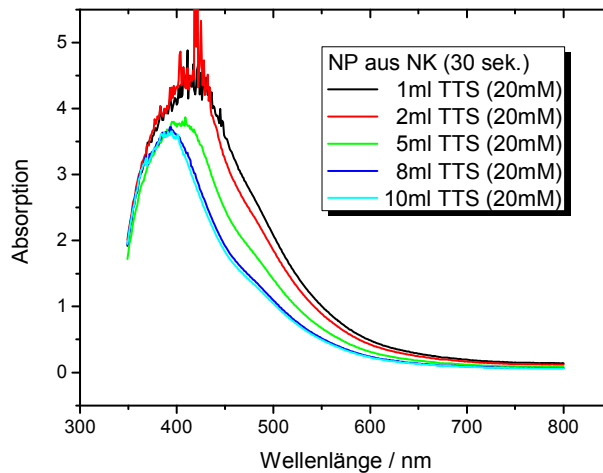


Abb. 85: UV-Vis-Spektren der Polysiloxan-Nanokapseln, die aus Nanopartikeln innerhalb von 30 sek. in einem Mischverhältnis von 1 zu 1 hergestellt und mit unterschiedlichen Mengen an TTS verkapselt wurden.

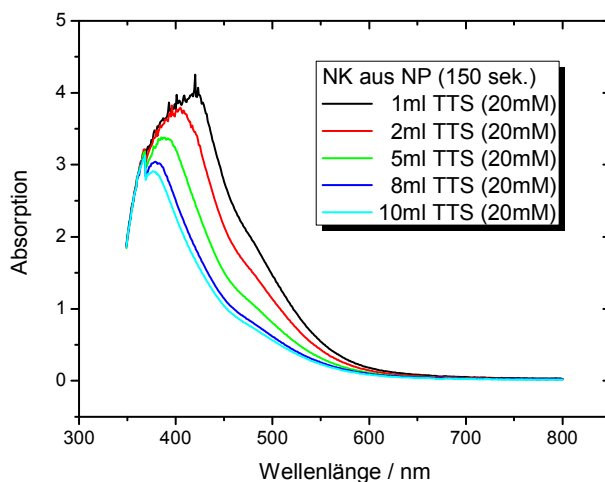


Abb. 86: UV-Vis-Spektren der Polysiloxan-Nanokapseln, die aus Nanopartikeln innerhalb von 150 sek. in einem Mischverhältnis von 1 zu 1 hergestellt und mit unterschiedlichen Mengen an TTS verkapselt wurden.

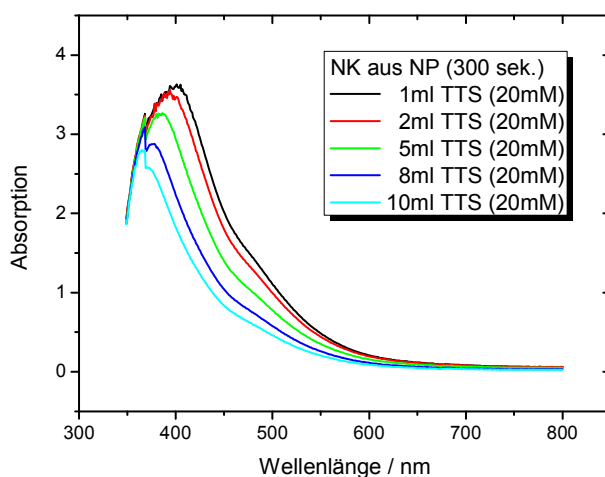


Abb. 87: UV-Vis-Spektren der Polysiloxan-Nanokapseln, die aus Nanopartikeln innerhalb von 300 sek. in einem Mischverhältnis von 1 zu 1 hergestellt und mit unterschiedlichen Mengen an TTS verkapselt wurden.

Die UV-Vis-Spektren von TTS-Kapseln zeigen, dass mit zunehmender Zugabe an TTS die Absorptionsbande sich verringert. Eine Auflösung des Kerns ist bei keinen Partikeln zu beobachten. Die Abnahme der Länge der Alkylkette des Trichlorsilans begünstigt die Stabilität des Kerns und damit der Nanokapseln.

DTS als Verkapselungsmaterial

Zum Schluss werden die Nanopartikel mit DTS, mit der kürzesten Alkylkette, verkapselt.

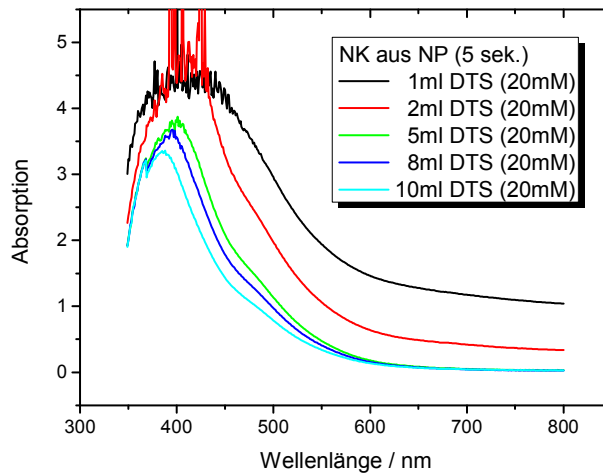


Abb. 88: UV-Vis-Spektren der Polysiloxan-Nanokapseln, die aus Nanopartikeln innerhalb von 5 sek. in einem Mischverhältnis von 1 zu 1 hergestellt und mit unterschiedlichen Mengen an DTS verkapselt wurden.

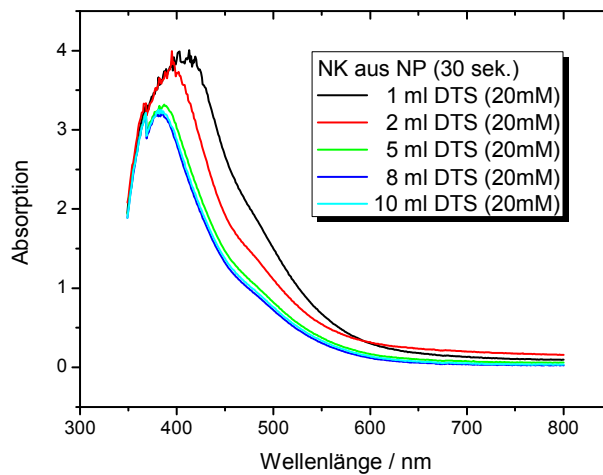


Abb. 89: UV-Vis-Spektren der Polysiloxan-Nanokapseln, die aus Nanopartikeln innerhalb von 30 sek. in einem Mischverhältnis von 1 zu 1 hergestellt und mit unterschiedlichen Mengen an DTS verkapselt wurden.

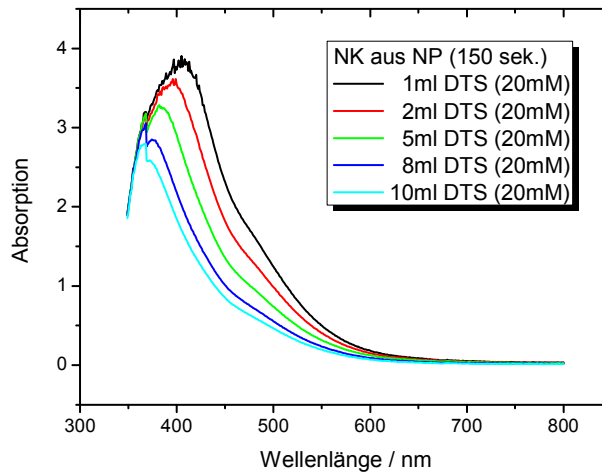


Abb. 90: UV-Vis-Spektren der Polysiloxan-Nanokapseln, die aus Nanopartikeln innerhalb von 150 sek. in einem Mischverhältnis von 1 zu 1 hergestellt und mit unterschiedlichen Mengen an DTS verkapselt wurden.

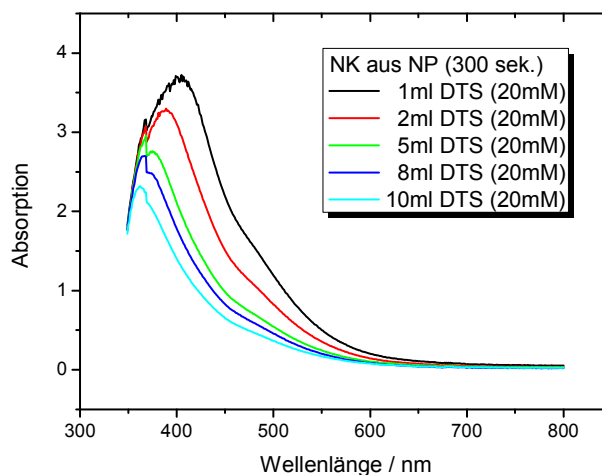


Abb. 91: UV-Vis-Spektren der Polysiloxan-Nanokapseln, die aus Nanopartikeln innerhalb von 300 sek. in einem Mischverhältnis von 1 zu 1 hergestellt und mit unterschiedlichen Mengen an DTS verkapselt wurden.

Eine Gemeinsamkeit, was bei allen vier Silanen (OTS, HTS, TTS und DTS) beobachtet werden kann ist, dass mit zunehmender Zugabe von Organochlorsilanen kleinere Partikel erhalten werden. Bei höherer Silan-Konzentration können die Silan-Moleküle schneller an die Oberfläche der Nanopartikel gelangen, so dass die Bildung einer Polysiloxanhülle schneller erfolgt. Dies könnte zum einen ein Grund dafür sein, warum die Nanokapseln mit zunehmender Silan-Konzentration einen kleineren Durchmesser aufweisen. Zum anderen

entsteht durch die hohe Zugabe der Silan-Monomere auch mehr HCl, was zur Zerstörung des Kerns bzw. Verringerung des Durchmessers beiträgt.

Die Länge der Alkylkette des Silans beeinflusst die Stabilität der Kerne sehr stark. Die unterschiedlichen Reaktivitäten der Monomere können einen Einfluss auf die Kernstabilität haben. Monomere mit kürzerer Alkylkette reagieren möglicherweise viel schneller, da der Kern auch bei höheren Monomer-Zugaben stabil bleibt. Bei kürzeren Alkylketten kann die Polykondensation, aufgrund der sterischen Hinderung, einfacher als bei längeren Alkylketten am Siliziumatom stattfinden. Wie die Reaktionszeit ist ebenfalls die Kettenlänge des Monomers ein wichtiger Parameter, da über ihn die Größe der Kapseln und die Stabilität des Kerns gesteuert werden kann.

4.2.4 Lagerstabilität der Polysiloxan-Nanokapseln

Im Abstand von 7 Tagen wurden UV-Vis-Spektren von den jeweiligen Proben aufgenommen, um die Stabilität der Eisenoxid-Kerne nach der Polymerisation zu untersuchen. Für jede Probe wurde die Absorption bei einer Wellenlänge im Bereich der Plasmonresonanzbande, in unserem Fall 400 nm, ermittelt und gegen die Lagerdauer aufgetragen. Zum Vergleich zeigt Abbildung 92 und 93 die entsprechende Auftragung für die Konzentrationsreihe der Polymerisation von OTS bei 5- und 300-sek.-Partikeln. Die weiteren Auftragungen für die Polymerisation der eingesetzten Monomere (HTS, TTS und DTS) sind dem Anhang zu nehmen.

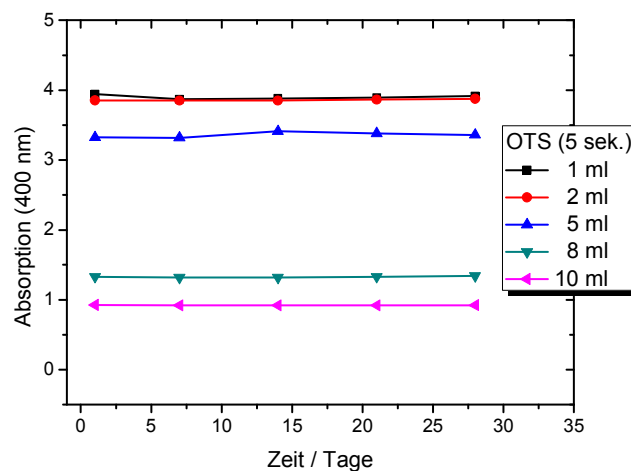


Abb. 92: Lagerstabilität von Polysiloxan-Nanokapseln, die aus Nanopartikeln innerhalb von 5 sek. in einem Mischverhältnis von 1 zu 1 hergestellt und mit unterschiedlichen Mengen an OTS verkapselt wurden.

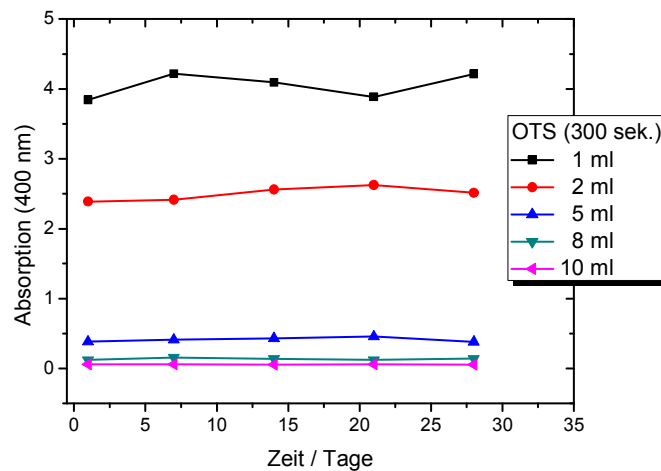


Abb. 93: Lagerstabilität von Polysiloxan-Nanokapseln, die aus Nanopartikeln innerhalb von 300 sek. in einem Mischverhältnis von 1 zu 1 hergestellt und mit unterschiedlichen Mengen an OTS verkapselt wurden.

In den UV-Vis-Ergebnissen ist die Stabilität der Kapseln deutlich zu erkennen, weil ein konstanter Verlauf der Absorption bei 400 nm über einen Lagerzeitraum von 4 Wochen zu sehen war. Die synthetisierten 300-sek.-Partikel weisen eine leichte Schwankung bei der ermittelten Absorption auf, was auf unterschiedliche Größenverteilungen und auf die Eigenschaften der 300-sek.-Partikel, viele ungewollte Strukturen ausbilden zu können, zurückzuführen ist. Die Ergebnisse der Lagerstabilität der Polysiloxan-Nanokapseln führen zu dem Schluß, dass die hergestellten Kapseln über einen längeren Zeitraum (mind. 4 Wochen) stabil sind.

4.2.5 Charakterisierung der Polysiloxan-Nanokapseln mittels DLS

4.2.5.1 Einfluss des Monomers auf die Partikelgröße

Die Nanopartikel, die mit unterschiedlichen Zutropf-Zeiten in einem Mischverhältnis von 1 zu 1 hergestellt und anschließend mit verschiedenen Monomeren verkapselt wurden, sind mit der dynamischen Lichtstreuung auf ihre Größe untersucht. Diese Ergebnisse werden zeigen, welchen Einfluss die Zutropf-Zeiten und die Verwendung von verschiedenen Monomeren auf die Partikelgröße ausüben.

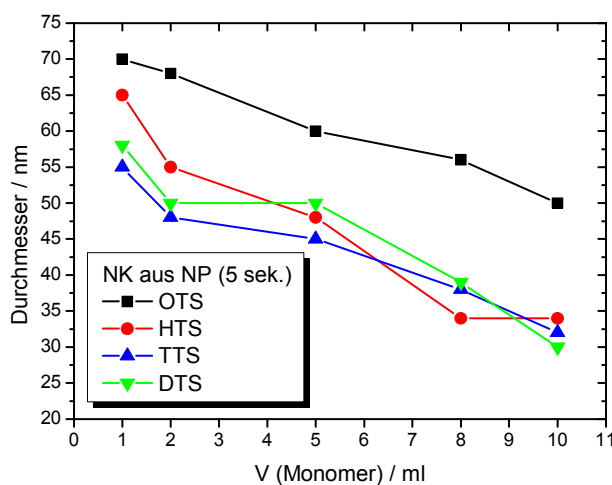


Abb. 94: Hydrodynamischer Durchmesser der Polysiloxan-Nanokapseln, die aus Nanopartikeln innerhalb von 5 sek. in einem Mischverhältnis von 1 zu 1 hergestellt und mit unterschiedlichen Monomeren verkapselt wurden.

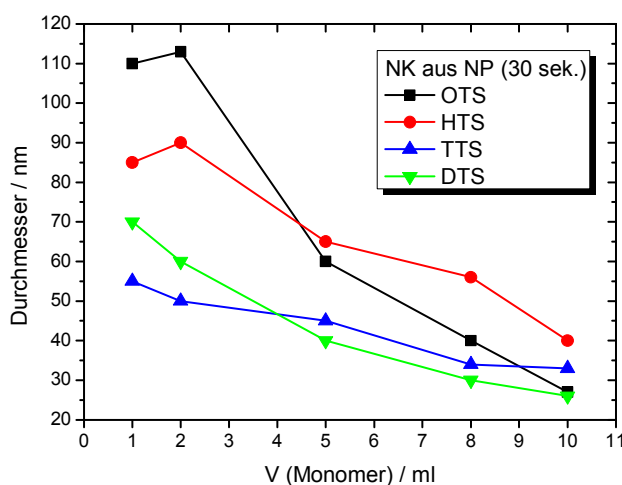


Abb. 95: Hydrodynamischer Durchmesser der Polysiloxan-Nanokapseln, die aus Nanopartikeln innerhalb von 30 sek. in einem Mischverhältnis von 1 zu 1 hergestellt und mit unterschiedlichen Monomeren verkapselt wurden.

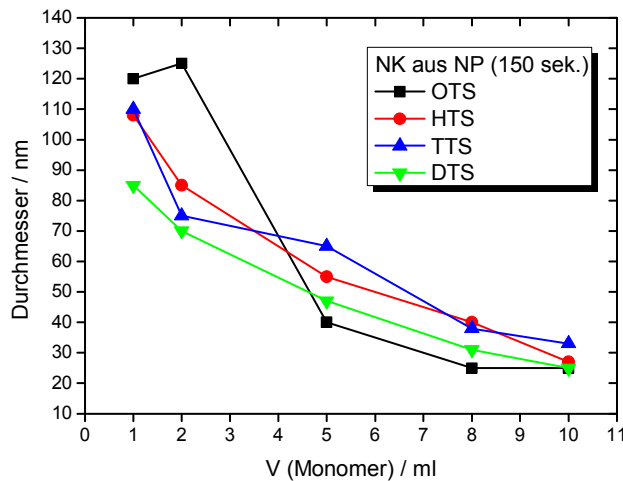


Abb. 96: Hydrodynamischer Durchmesser der Polysiloxan-Nanokapseln, die aus Nanopartikeln innerhalb von 150 sek. in einem Mischverhältnis von 1 zu 1 hergestellt und mit unterschiedlichen Monomeren verkapselt wurden.

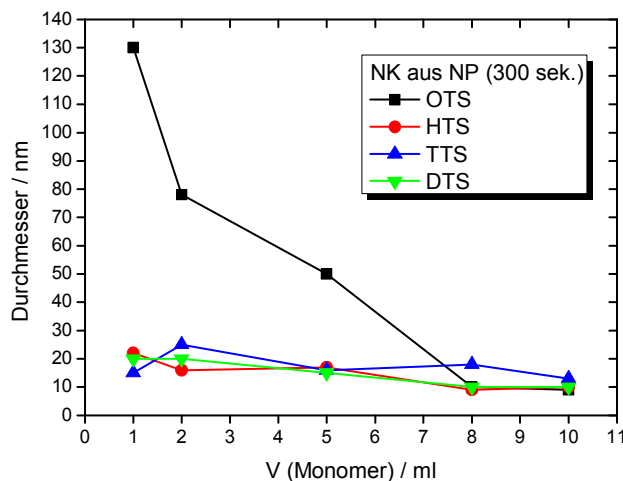


Abb. 97: Hydrodynamischer Durchmesser der Polysiloxan-Nanokapseln, die aus Nanopartikeln innerhalb von 300 sek. in einem Mischverhältnis von 1 zu 1 hergestellt und mit unterschiedlichen Monomeren verkapselt wurden.

Die unbeschichteten Nanopartikel, die innerhalb von 5 sek. hergestellt wurden, hatten eine anfängliche Größe von ca. 40 nm. Durch die Zugabe von Silan-Monomeren wird der Durchmesser der Partikel nochmals verändert. Die Silan-Ketten sind flexibel und mobil, und bilden dadurch eine Schicht bzw. Hülle um die Nanopartikel herum, was zu einer Vergrößerung des Durchmessers führt.

Alle Nanopartikel, die mit unterschiedlichen Zutropf-Zeiten hergestellt und anschließend mit OTS verkapselt wurden, besitzen den größten Durchmesser. Je länger die Alkylkette des Trichlorsilans, desto größer sind die Nanokapseln. Denn längere Alkylketten zeigen durch die Anlagerung der Silanmoleküle um die Nanopartikel einen größeren Durchmesser als kürzere. Die DLS-Ergebnisse verdeutlichen, dass die Länge der Alkylkette des Trichlorsilans einen weiteren Einfluss auf die Partikelgröße hat.

Eine Gemeinsamkeit, die bei allen Auftragungen beobachtet werden kann, ist, dass mit zunehmender Zugabe des Monomers der Durchmesser der Kapsel abnimmt. Dies wurde auch bei der UV-Vis-Spektroskopie beobachtet. Die Intensität der Absorption nahm mit steigender Zugabe des Monomers ab, was auf einen kleineren Partikeldurchmesser hindeutete.

Die Bestimmung des Durchmessers der 300-sek.-Partikel war nicht immer leicht, da in dieser Lösung unterschiedliche Strukturen vorliegen können. In diesem Fall wurden für die nichtspährische Teilchen die gemessene mittlere Größe und die Größenverteilung als relative Information verwendet.

Mit den aus den UV-Vis und DLS-Messungen erhaltenen Absorptionen und Kapseldurchmessern lässt sich deutlich erkennen, dass stabile und definierte Nanokapseln mit Größen zwischen ca. 30 bis 130 nm erhalten werden können.

4.2.6 Charakterisierung der Polysiloxan-Nanokapseln mittels REM

Die erhaltenen Kapseln wurden mittels REM in Bezug auf ihre Kapseldurchmesser und Struktur untersucht, siehe Abbildung 98 und 99.

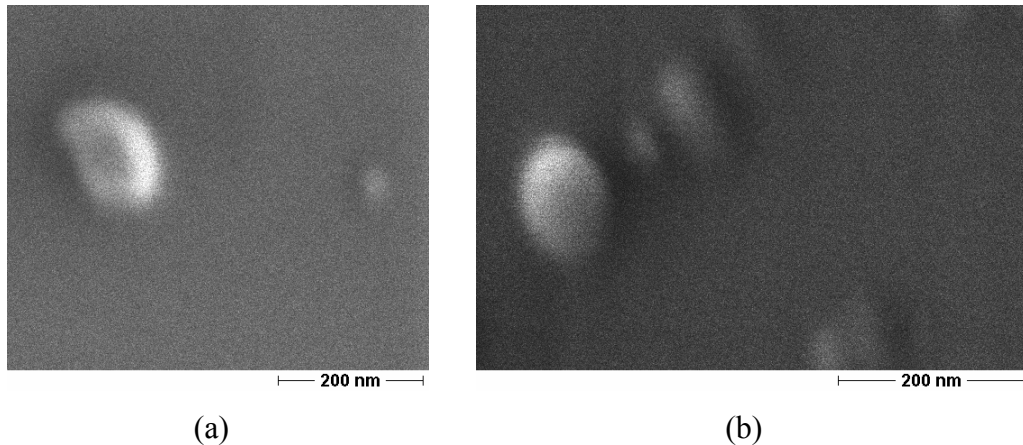


Abb. 98: REM-Bilder der Polysiloxan-Nanokapseln, die aus Nanopartikeln innerhalb von (a) 5 sek. und (b) 30 sek. in einem Mischverhältnis von 1 zu 1 hergestellt und mit 2 ml OTS (20mM) verkapselt wurden.

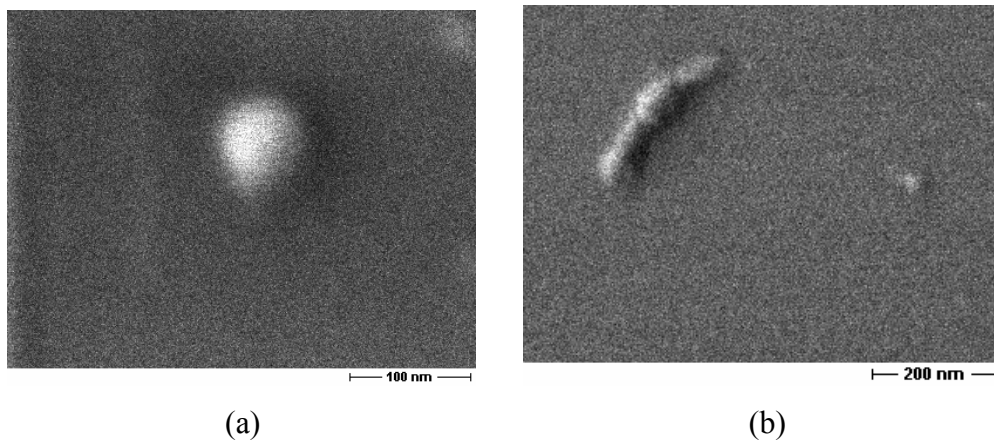


Abb. 99: REM-Bilder der Polysiloxan-Nanokapseln, die aus Nanopartikeln innerhalb von (a) 150 sek. und (b) 300 sek. in einem Mischverhältnis von 1 zu 1 hergestellt und mit 2 ml OTS (20mM) verkapselt wurden.

REM-Aufnahmen bei 5-, 30- und 150-sek.-Partikeln zeigen, dass die Mehrheit der Partikel kugelförmig mit einem Durchmesser von 70 bis 100 nm ist (Abbildung 98, 99 (a)). Bei 300-sek.-Partikeln bilden sich wie erwartet neben kugelförmigen auch stäbchenförmige Strukturen aus. Bei langen Reaktionszeiten können sich ungewollte Strukturen ausbilden, wie es hier in diesem Fall auch deutlich zu sehen ist.

4.2.7 Einfluss des Mischverhältnisses bei Verwendung von OTS

Als nächstes werden die Nanopartikel, die mit unterschiedlichen Mischverhältnissen aus Mikroemulsion 1 und 2 hergestellt wurden, mit unterschiedlicher Zugabe an OTS verkapselt.

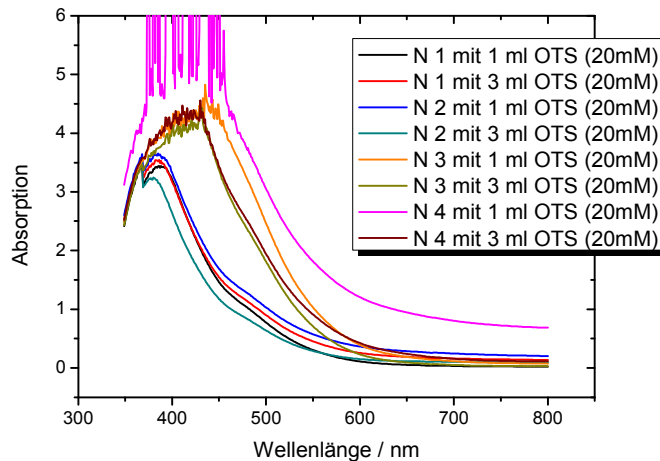


Abb. 100: UV-Vis-Spektren der Polysiloxan-Nanokapseln, die aus Nanopartikeln in verschiedenen Mischverhältnissen von ME 2 zu ME 1 innerhalb von 5 sek. hergestellt und mit unterschiedlichen Mengen an OTS verkapselt wurden.

Die in Abbildung 100 dargestellten UV-Vis-Spektren der beschichteten Eisenoxid-Nanopartikel zeigen eindeutig den Einfluss von Mikroemulsion 1, die in ihrer wässrigen Phase Eisensulfat enthält, im Hinblick auf die Absorption. Mit zunehmendem Anteil an Eisensulfat streuen die Partikeln mehr und es wird eine Rotverschiebung der Resonanz beobachtet. Visuell konnten mit steigendem Anteil an Eisensulfat dunklere Lösungen beobachtet werden. Die Farbe der Lösungen spielt eine entscheidende Rolle. Denn die charakteristische Farbe der Lösungen geht auf die Absorption bestimmter Wellenlängen aufgrund der Plasmonenresonanz zurück. Die UV-Vis-Spektren zeigen bei der Probe N 4 mit der geringsten OTS-Zugabe die größte Absorption. Probe N 2 mit der höchsten OTS-Zugabe dagegen gibt die schwächste Intensität wieder. Aus den Daten der UV-Vis-Spektren sollte N4 mit 1 ml OTS-Zugabe den größten und N 2 mit 3 ml OTS-Zugabe den kleinsten Durchmesser aufweisen.

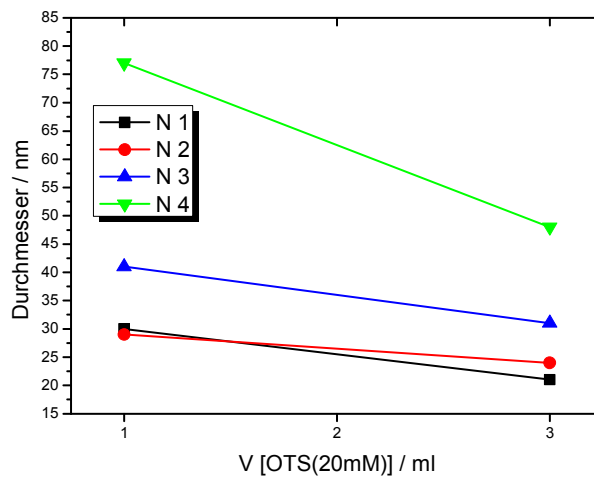


Abb. 101: Hydrodynamischer Durchmesser der Polysiloxan-Nanokapseln, die aus Nanopartikeln in verschiedenen Mischverhältnissen von ME 2 zu ME 1 innerhalb von 5 sek. hergestellt und mit unterschiedlichen Mengen an OTS verkapselt wurden.

Die Vermutungen aus der UV-Vis-Spektroskopie werden hier bestätigt. Die Probe N 4 mit 1 ml OTS-Zugabe weist den größten und N 2 mit 3 ml OTS-Zugabe den kleinsten Durchmesser bei der Lichtstreuung auf.

Durch Variation des Mischungsverhältnisses von Mikroemulsion 1 zu Mikroemulsion 2 ließ sich die Partikelgröße sehr gut steuern und es konnten unterschiedlich große Nanopartikel erhalten werden. Durch die OTS-Zugabe kann des Weiteren die Kapselgröße variiert werden. Damit wird die Möglichkeit geschaffen Nanokapseln in einer gewünschten Größe zu synthetisieren.

4.3 Herstellung der Polysiloxan-Nanokapseln aus einer inversen Mikroemulsion

4.3.1 Untersuchung der unbeschichteten Mikroemulsion auf ihre Stabilität

Während meiner Masterarbeit wurde Mikroemulsion 1 (AOT + FeSO₄) und 2 (AOT + NH₃), die auch in dieser Arbeit verwendet wurden, auf ihre Größe (mittels DLS) und auf ihre Absorption (mit UV-Vis-Spektroskopie) untersucht. Beide Mikroemulsionen zeigten am Anfang dieselben Eigenschaften. Ihre anfängliche Größe betrug ca. 7 nm. Während Mikroemulsion 2 mit dem Reduktionsmittel über einen längeren Zeitraum stabil blieb, kam es bei Mikroemulsion 1 mit dem reduzierenden Salz jedoch im Laufe der Zeit zum Partikelwachstum. Die Instabilität konnte mittels dynamischer Lichtstreuung verfolgt werden (Abbildung 102).

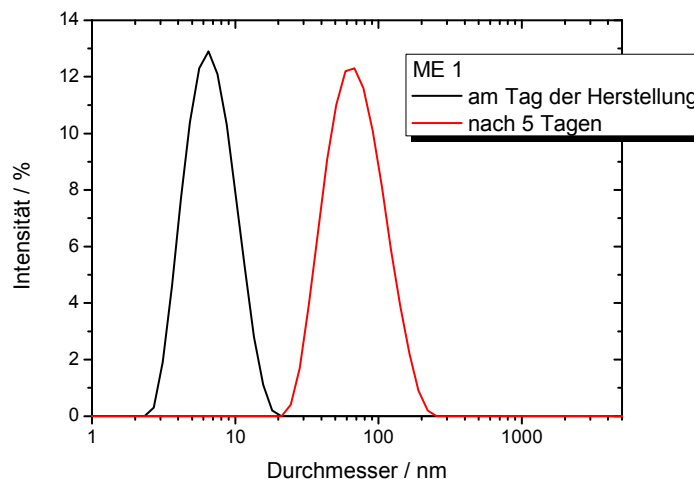


Abb. 102: Intensitätsverteilung von ME 1 (AOT + FeSO₄).

Mikroemulsion 1 zeigte am Tag ihrer Herstellung eine Größe von ca. 7 nm. Nach 5 Tagen konnte ein Durchmesser von ca. 70 nm beobachtet werden. Da nicht alle Monomertropfen gleichzeitig initiiert werden, kommt es im Laufe der Zeit durch Diffusionsprozesse des Monomers in den freien Mizellen zum Anwachsen der Partikel. Die Instabilität von Mikroemulsion 1 wurde auch mit der UV-Vis-Spektroskopie beobachtet (Abbildung 103).

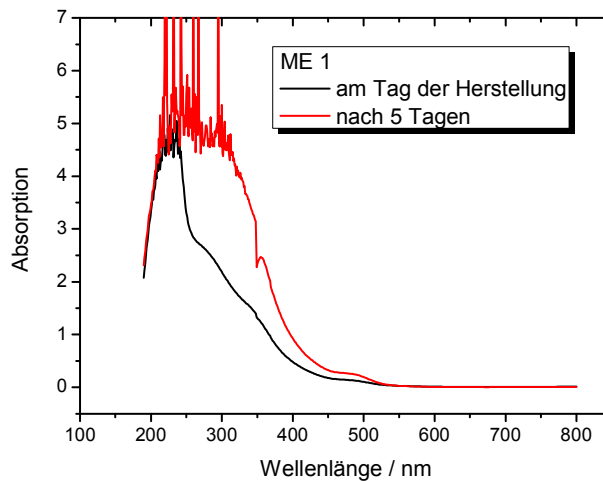


Abb. 103: UV-Vis-Spektren von ME 1 (AOT + FeSO₄): Untersuchung auf ihre Stabilität.

Die UV-Vis-Spektren von Mikroemulsion 1 zeigen, dass nach 5 Tagen eine Rotverschiebung eintritt. Dies bestätigt, dass Mikroemulsion 1 instabil ist und mit der Zeit zum Partikelwachstum tendiert. Da Mikroemulsion 1 in ihrer wässrigen Phase Eisensulfat enthält, kann innerhalb von 5 Tagen das Eisensulfat oxidiert werden. Deshalb wird im Spektrum eine ungewöhnlich breite Bande und starke Streuung der Partikel beobachtet.

4.3.2 Einfluss der Eduktenkonzentration auf die Synthese der Nanokapseln

Die Untersuchungen der Polysiloxan-Nanokapseln aus einer inversen Mikroemulsion wurden von K. Nazli im Rahmen ihrer Diplomarbeit ebenfalls durchgeführt. ^[137]

Für die Verkapselung der Mikroemulsion wurden verschiedene Konzentrationen von Eisensalzen (FeSO₄·7H₂O, FeCl₃·6H₂O, FeCl₂·4H₂O) und das Tensid AOT eingesetzt. Zusätzlich wurde der Einfluss verschiedener Organochlorsilane sowohl auf die Stabilität als auch auf den Durchmesser der Nanokapseln untersucht.

In den folgenden Tabellen sind die verwendeten Konzentrationen und Verbindungen zusammengefasst.

Tabelle 11: Konzentration der verwendeten Eisen-Verbindungen

Eisen-Verbindung	c [M]
FeSO ₄ · 7H ₂ O	0.3
	0.5
	0.7
	0.9
	1.0
FeCl ₂ · 4H ₂ O	0.5
	1.0
FeCl ₃ · 6H ₂ O	0.5
	1.0

Tabelle 12: Konzentration des verwendeten anionischen Tensids

Tensid	c [M]
AOT	0.07
	0.14
	0.50

Mit allen in Tabelle 11 aufgeführten Eisen-Verbindungen wurden die Nanokapseln hergestellt. Es zeigte sich, dass die Verwendung des Eisensalzes ein entscheidender Faktor für die Nanokapselsynthese ist. Die Nanokapseln, die aus FeCl₂ bzw. FeCl₃ erhaltenen wurden, erwiesen sich als ungeeignet um stabile Kapseln zu bilden. Hier konnte nach einer Woche eine Phasentrennung, wie anhand von Abbildung 104 zu sehen ist, beobachtet werden. Vermutet wird, dass FeCl₂ bzw. FeCl₃ mit dem AOT-Molekül einen Komplex bildet, der zum Ausfällen des Partikels führt. Die Wahl der Tensidkonzentration von AOT spielt ebenso eine wichtige Rolle. Am stabilsten bildeten die AOT-Moleküle mit einer Konzentration von 0.14 M inverse Mizellen. Bei 0.07 und 0.50 M AOT-Konzentrationen bildeten sich nach einer sehr kurzen Zeit zwei Phasen, wie anhand von Abbildung 104 zu sehen ist, was auf instabile Kapseln hindeutet.



Abb. 104: Betrachtung der Kapselzerstörung durch die Bildung von zwei Phasen bei der verkapselten ME bei Verwendung des Eisensalzes FeCl_2 bzw. FeCl_3 und bei einer AOT-Konzentration von 0.07 und 0.5 M.

Stabile Nanokapseln konnten bei der Verwendung des Eisensalzes Eisensulfat beobachtet werden. Hierbei war die Auswahl des Eisensulfatkonzentrats von großer Bedeutung, da nicht alle Eisensulfatkonzentrationen geeignet sind, stabile Kapseln herzustellen. Bei Eisensulfat zeigte sich bei einer Konzentration von 1 M stabile Kapseln, wie anhand von Abbildung 105 zu erkennen ist. Nach der Zugabe von OTS in die Mikroemulsion (a) wurden die Partikel mit Wasser gewaschen um überschüssiges OTS und AOT zu entfernen. Die Lösungen waren trüb (b). Nach 24 h wurden wieder transparente Lösungen erhalten. Am Boden setzte sich das überschüssige AOT und OTS ab (c).

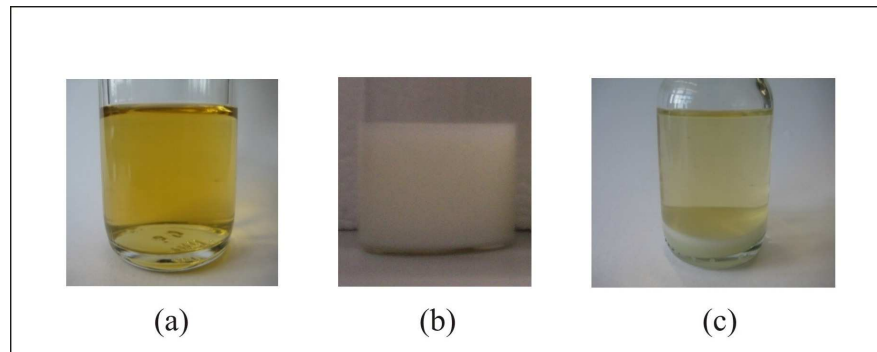


Abb. 105: Fotografien der Proben: (a) ME 1 mit OTS-Zugabe, (b) Zugabe von 1 ml Wasser in 5 ml Dispersion, (c) Probe nach 24 h.

Mikroemulsion 1 wurde neben OTS auch mit HTS, TTS und DTS verkapselt. Es ergab sich, dass die Verwendung von unterschiedlichen Silanen keinen Einfluss auf den Durchmesser der Nanokapseln hatte. Daher wird hier nur auf die Ergebnisse der Mikroemulsion 1, die mit OTS verkapselt wurden, näher eingegangen.

4.3.3 Charakterisierung der Polysiloxan-Nanokapseln mittels DLS und UV-Vis-Spektroskopie

Eine Übersicht über die Volumenverhältnisse der verwendeten Lösungen zur Herstellung der stabilen Polysiloxan-Nanokapseln aus Mikroemulsion 1 ist in der folgenden Tabelle zu sehen.

Tabelle 13: Volumenverhältnisse der verwendeten Lösungen zur Herstellung der Nanokapseln

V [AOT(0.14M)]/ml	V [FeSO ₄ (1M)]/ml	V [OTS(20mM)]/ml
20	0.2	0.5 und 1
20	0.3	0.5 und 1
20	0.4	0.5 und 1
20	0.5	0.5 und 1
20	0.6	0.5 und 1
20	0.7	0.5 und 1
20	0.8	0.5 und 1
20	0.9	0.5 und 1
20	1.0	0.5 und 1
20	1.5	0.5 und 1

Während das Volumen von AOT konstant blieb, wurden unterschiedliche Volumina der wässrigen Phase (FeSO₄) und OTS verwendet und der Einfluss der Größe (mittels DLS), Absorption (mit Hilfe der UV-Vis-Spektroskopie) und Struktur (mittels AFM- und REM-Methode) untersucht.

Abbildung 106 gibt den hydrodynamischen Durchmesser der hergestellten Kapseln wieder. Ebenso zeigt diese Abbildung, welchen Einfluss Veränderungen der wässrigen Phase (FeSO₄) und OTS-Zugabe auf die Partikelgröße ausüben.

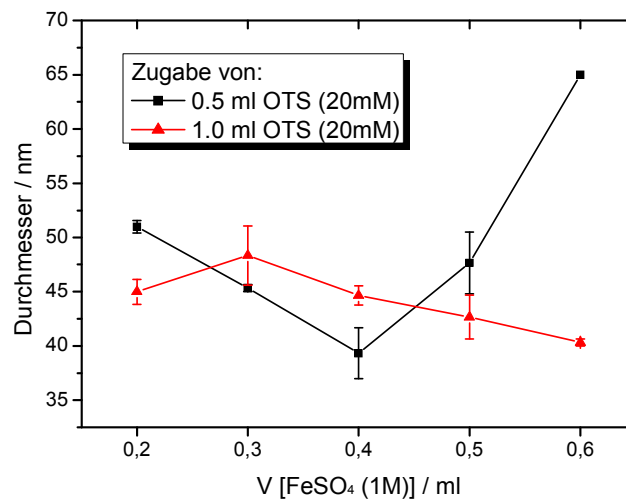


Abb. 106: Hydrodynamischer Durchmesser von ME 1 nach Zugabe von unterschiedlichen Mengen an OTS.

Eine deutliche Veränderung der Partikelgröße in Abhängigkeit von der wässrigen Phase (FeSO_4) kann bei einer Zugabe von 0.5 ml OTS beobachtet werden. Mit steigendem Volumen an Eisensulfat nimmt der Partikeldurchmesser ab. Ab einer Zugabe von 0.4 ml FeSO_4 kommt es zu einer Zunahme des Durchmessers. Bei OTS-Zugabe von 1 ml spielte die wässrige Phase, der Anteil an Eisensulfat, keine bedeutende Rolle, da bei den Partikeldurchmessern keine großartigen Veränderungen vorlagen. Die verkapselten Mikroemulsionen, die in ihrer wässrigen Phase 0.7 ml oder mehr FeSO_4 enthalten, zeigten bei der Lichtstreuung ein Polydispersitätsindex (PDI) von 1. Dies bedeutet, dass eine multimodale Verteilung vorliegt. Daher war es notwendig, die Ergebnisse der UV-Vis-Absorptionsspektren anzusehen, ob in dem Verlauf dieser Spektren eine Veränderung bzw. Verschiebung beobachtet werden kann.

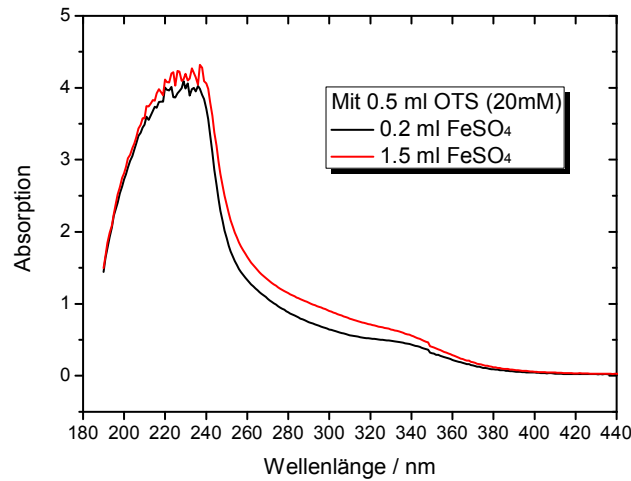


Abb. 107: UV-Vis-Spektren von ME 1 mit unterschiedlicher Zugabe an FeSO₄, die mit 0.5 ml OTS verkapselt wurden.

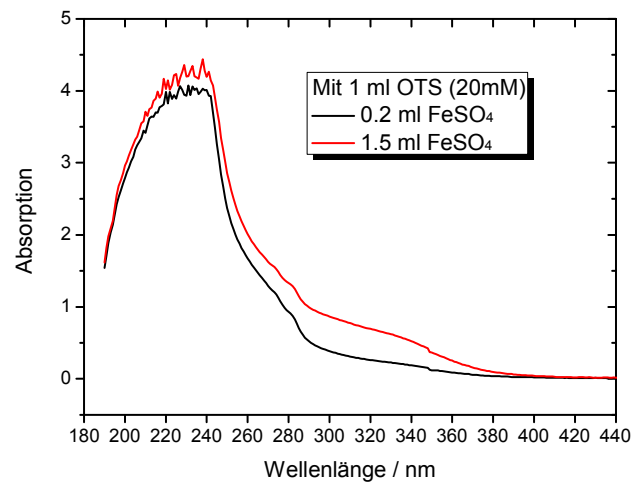


Abb. 108: UV-Vis-Spektren von ME 1 mit unterschiedlicher Zugabe an FeSO₄, die mit 1 ml OTS verkapselt wurden.

Bei Betrachtung der UV-Vis-Spektren, Abbildung 107 und 108, kann bei erhöhtem Anteil an Eisensulfat eine leichte Rotverschiebung identifiziert werden. Die Verschiebung zeigt, dass mit erhöhtem Anteil an Eisensulfat der Durchmesser der Kapseln zugenommen hat. Jedoch lässt es sich nicht genau sagen, wie groß die hergestellten Kapseln sind. Daher werden als nächstes die Mikroskopie-Aufnahmen betrachtet, um die Struktur und Größe der hergestellten Polysiloxan-Nanokapseln bestimmen zu können.

4.3.4 Charakterisierung der Polysiloxan-Nanokapseln mittels

AFM und REM

Zur Erhaltung von Informationen über die Gestalt von Partikeln, insbesondere Größe und Form, gibt es viele Methoden. Darunter gehört auch die in dieser Arbeit verwendete AFM und REM. Mit dieser Methode kann sowohl die Struktur als auch die Größe der untersuchten Mikroemulsionen abgeschätzt werden. Dazu wurden, wie in Kapitel 3 Abschnitt 3.2.5 beschrieben, die Proben vorbereitet. Abbildung 109 zeigt ein Höhenbild von den Mikroemulsionen, die in ihrer wässrigen Phase 0.5 ml (links) und 0.8 ml (rechts) FeSO_4 enthalten und mit 1 ml OTS verkapselt wurden.

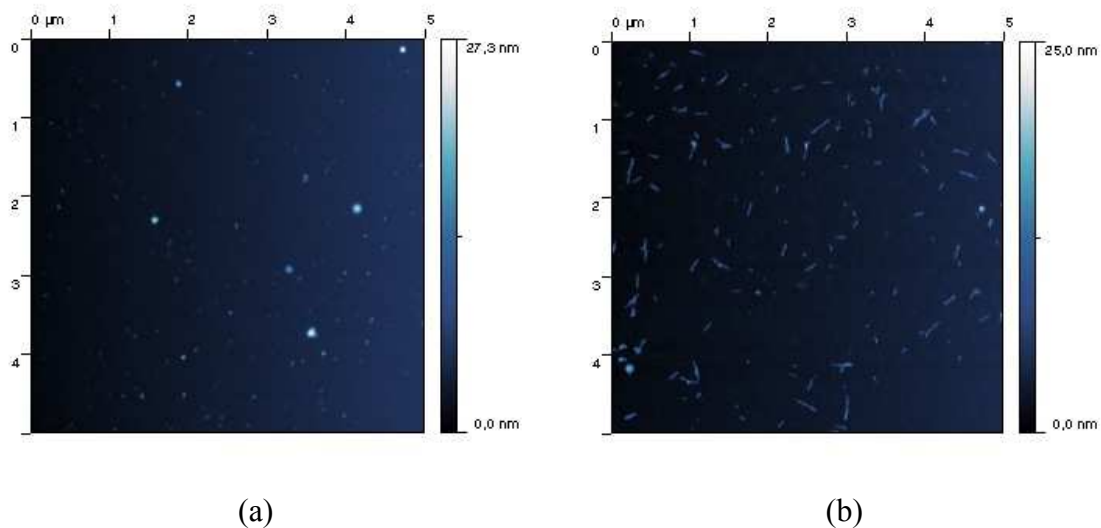


Abb. 109: AFM-Höhen-Bilder von der ME 1, die (a) in ihrer wässrigen Phase 0.5 ml FeSO_4 enthält und mit 1 ml OTS verkapselt wurde, und (b) die in ihrer wässrigen Phase 0.8 ml FeSO_4 enthält und mit 1 ml OTS verkapselt wurde.

Die verkapselte Mikroemulsion, die in ihrer wässrigen Phase 0.5 ml FeSO_4 enthält, zeigt, wie in Abbildung 109 (a) zu sehen ist, kugelförmige Teilchen. Das Abbild der Höhe in Abbildung 109 (b) zeigt bei höherem Anteil der wässrigen Phase, 0.8 ml FeSO_4 , jedoch stäbchenförmige Strukturen. Um die Richtigkeit dieses Ergebnisses bestätigen zu können, werden REM-Messungen betrachtet.

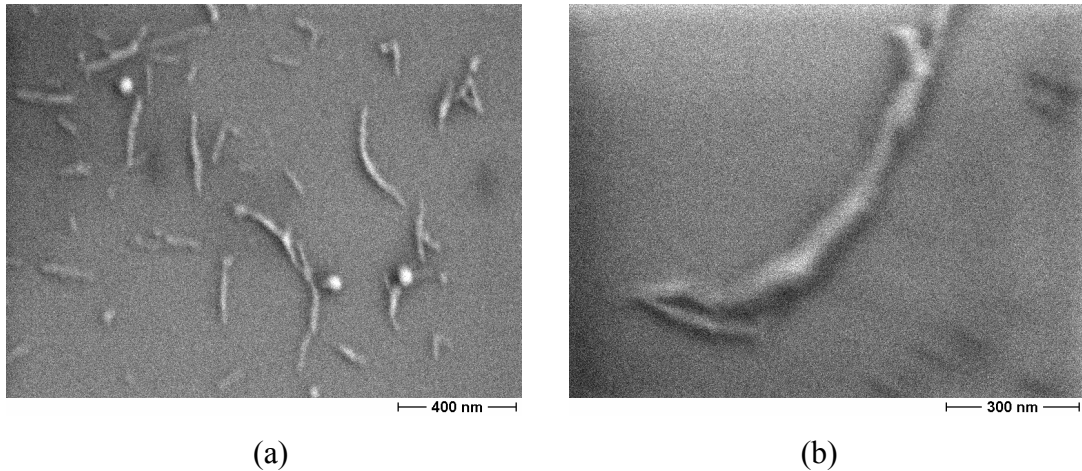


Abb. 110: Die Bilder (a) und (b) zeigen die REM-Aufnahmen von der ME 1, die in ihrer wässrigen Phase 0.8 ml FeSO₄ enthält und mit 1 ml OTS verkapselt wurde.

Die REM-Bilder bestätigen eindeutig die Ergebnisse der AFM-Aufnahmen. Bei höherem Anteil an Eisensulfat können bikontinuierliche Strukturen erkannt werden. Diese Strukturen werden auch als Schwammphasen oder L₃-Phasen bezeichnet, deren Struktur, wie der Name schon sagt, einem Schwamm ähnelt. Sie können auch mit einem Ast mit vielen Verzweigungen verglichen werden. Es ist bekannt, dass dann, wenn Öl und Wasser in etwa gleichen Anteilen vorliegen, sich wasser- und öltreiche Domäne stärker durchdringen können und statt Tröpfchen bikontinuierliche Strukturen ausbilden können. Diese stäbchenförmigen Strukturen bildeten sich erst nach der Zugabe von OTS, d.h. nach der Verkapselung der Mikroemulsion. Die unbeschichtete Mikroemulsion bildete hingegen kugelförmige, nur wenig deformierte Strukturen aus (Abbildung 111). Mikroemulsionen besitzen eine sehr geringe Grenzflächenspannung. Sie sind in der Lage sich deformieren zu können. Dies ist auch anhand der Abbildung 111 (a) zu erkennen.

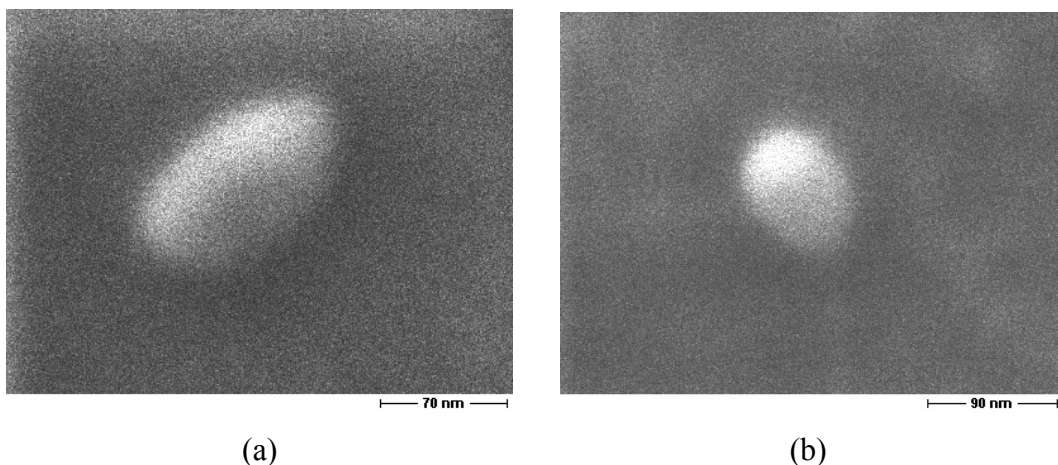


Abb. 111: Darstellung der REM-Bilder (a) und (b) von der unbeschichteten ME 1, die nur in ihrer wässrigen Phase 0.8 ml FeSO₄ enthält.

4.3.4.1 Charakterisierung der Struktur der Nanokapseln bei höherem Anteil an Eisensulfat mittels REM

Die herausragende Eigenschaft von Mikroemulsionen sind, je nach ihrer Zusammensetzung unterschiedliche innere Struktur zu zeigen, welche zur Ausbildung von kugelartigen Tröpfchen, langen Stäbchen oder schwammartigen Gebilden führen können. Daher wird die Fragestellung untersucht, wie die Strukturen der Kapseln aussehen, wenn der Anteil an Eisensulfat verdoppelt wird. Die folgenden zwei Fotos geben die Ergebnisse der REM-Aufnahmen von der Mikroemulsion 1, die in ihrer wässrigen Phase 1.5 ml FeSO_4 enthält und mit 1 ml OTS verkapselt wurde, wieder.

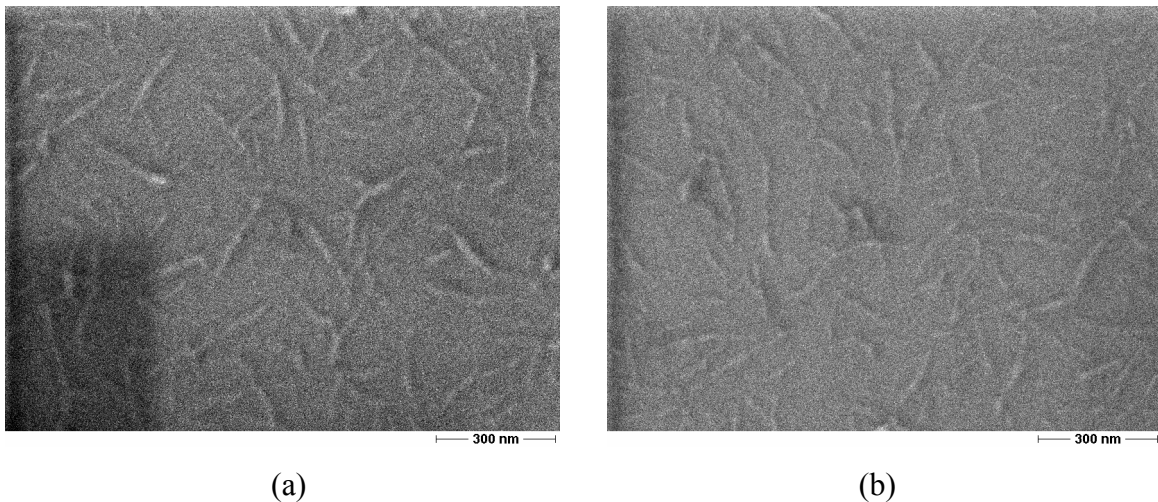


Abb. 112: (a) und (b): REM-Bilder der ME 1, die in ihrer wässrigen Phase 1.5 ml FeSO_4 enthält und mit 1 ml OTS verkapselt wurde.

Bei erhöhtem Anteil an Eisensulfat können wieder die bikontinuierlichen Strukturen erkannt werden. Der Unterschied zu Abbildung 110 ist, dass in diesen schwammartigen Strukturen (Abbildung 112) Öl und Wasser netzwerkartig ineinander verflochten sind.

Die Herstellung von kugelförmigen Partikeln ist in der Literatur ein weit bekanntes und verbreitetes Thema. Die Erfindung von stäbchenförmigen Strukturen dagegen ist weniger verbreitet, da ihre Herstellung nicht einfach ist. Die Struktur hat neben der chemischen Zusammensetzung und der Größe der Partikel ebenfalls einen bedeutenden Einfluss auf die Wirkung der Partikeln. In dieser Arbeit konnte erfolgreich gezeigt werden, dass mittels einer inversen Mikroemulsion sowohl kugelförmige als auch anisometrische Kapseln hergestellt werden kann. Wie die Partikelgröße kann auch die Partikelform gezielt gesteuert werden.

4.3.5 Lagerstabilität der Polysiloxan-Nanokapseln

Die Lagerstabilität der synthetisierten Nanokapseln aus Mikroemulsionen erfolgte diesmal nicht mittels UV-Vis-Spektroskopie, weil die verkapselten Mikroemulsionen keine Plasmonresonanzbande zeigen können, da der Kern aus Eisensulfat besteht. Daher wurde zur Untersuchung der Lagerstabilität im Abstand von 7 Tagen der hydrodynamische Durchmesser von den jeweiligen Proben gemessen. Für jede Probe wurde der Durchmesser gegen die Lagerdauer aufgetragen. Zum Vergleich zeigt Abbildung 113 die entsprechende Auftragung. Mikroemulsionen, die mit 1 ml OTS verkapselt wurden, zeigten in Bezug auf ihre Stabilität die gleichen Resultate.

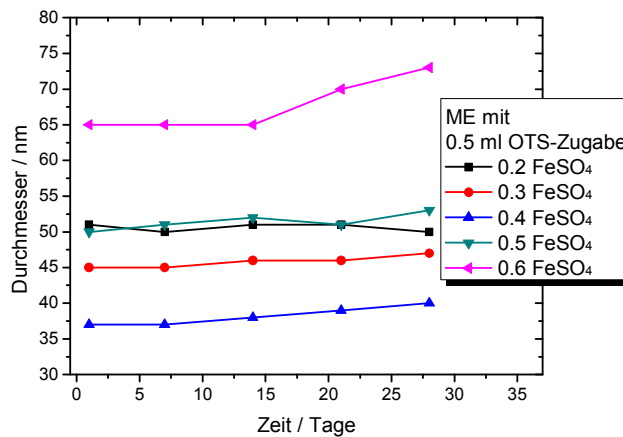


Abb. 113: Lagerstabilität von ME 1, die in ihrer wässrigen Phase unterschiedliche Mengen an FeSO₄ enthält und mit 0.5 ml OTS verkapselt wurde.

Wie aus dem Abbildung 113 hervorgeht, liegen bei geringerem Anteil an Eisensulfat (bis 0.5 ml) stabile Nanokapseln vor, da deutlich konstante Werte des Kapseldurchmessers über einen Lagerzeitraum von 4 Wochen festgestellt werden kann. Die Polydispersität (PDI) bei den hergestellten Nanokapseln liegt im Bereich von 0.1 bis 0.23, was auf eine relativ enge Teilchengrößenverteilung hindeutet. Weiterhin geht hervor, dass mit höherer Zugabe an Eisensulfat (ab 0.6 ml) die Kapseln instabiler werden. Die Polydispersität dieser Kapseln stieg von 0.25 auf 0.5 an, was auf unterschiedliche Größenverteilungen hindeutet. Diese Ergebnisse sind mit den zuvor erhaltenen Ergebnissen übereinstimmend, weil mittels AFM und REM bewiesen werden konnte, dass die verkapselten Mikroemulsionen bei höherem Anteil an Eisensulfat bikontinuierliche Strukturen ausbilden. Schlussfolgernd kann gesagt werden, dass die hergestellten Polysiloxan-Nanokapseln bei geringerem Anteil an Eisensulfat über einen längeren Zeitraum (mind. 4 Wochen) stabil sind.

5 Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war, Polysiloxan-Nanokapseln mittels der Mikroemulsionsmethode herzustellen. Zur Charakterisierung der Eigenschaften der Kapseln, wie die Größe, Struktur und Stabilität, wurden mehrere Methoden eingesetzt. Ebenso wurde mit diesen Methoden überprüft, welchen Einfluss Veränderungen in der Zusammensetzung der Systeme auf die Partikelgröße ausüben. Dynamische Lichtstreuung (DLS) ist eine Methode, die Informationen über die Partikelgröße liefert. Aus der Bestimmung des Diffusionskoeffizienten von Nanopartikeln in Lösung können der hydrodynamische Durchmesser einer Kugel und die Polydispersität in der kolloidalen Lösung berechnet werden. Diese Methode ist besonders vorteilhaft, wenn Aggregationsprozesse verfolgt werden. Eine weitere benutzte Methode ist die UV-Vis-Spektroskopie. Mit dieser Technik lassen sich Eisenoxid-Nanopartikel über ihre charakteristische Plasmonresonanz im UV-Vis-Absorptionsspektrum nachweisen. Des Weiteren liefern diese Spektren Aussagen über den Kern der hergestellten Probe. Ebenso konnte mit dieser Methode die Stabilität der hergestellten Proben verfolgt werden. Mit rheologischen Untersuchungen konnten die verwendeten Organochlorsilane dahingehend überprüft werden, ob sie an der Grenzfläche Wasser/Öl Netzwerke ausbilden oder nicht. Mittels AFM-, REM- und TEM-Aufnahmen kann die Form bzw. Struktur und Größe der Nanokapseln bestimmt werden. Mit Hilfe der Mössbauer-Spektroskopie kann festgestellt werden, in welcher Form Eisen in der Probe vorliegt.

Bevor die Nanopartikel mit Organochlorsilanen verkapselt wurden, sind die in dieser Arbeit verwendeten Silane als erstes mit rheologischen Messungen anhand von Zeit-, Frequenz- und Amplitudentest auf eine mögliche Netzwerkbildung an einer Wasser/Öl-Grenzfläche überprüft worden. Denn an solch einer Grenzfläche findet die Polymerisation statt. Als Ölphase wird zum einen das Lösungsmittel Isooctan verwendet, weil die hergestellten Nanopartikel ebenfalls in Isooctan synthetisiert wurden, und zum anderen als Vergleich auch *p*-Xylol. Von den 25 getesteten Organosilanverbindungen bildeten 5 in beiden Lösungsmitteln ein Netzwerk und 4 nur in dem Lösungsmittel Isooctan. Bei 16 Silanen wurde kein erfolgreiches Ergebnis erzielt. Wie erwartet, erzeugten die Organosilanverbindungen, welche als Abgangsgruppe drei Chloratome trugen, Netzwerke. Erstaunlicherweise wurde bei der Abgangsgruppe $-\text{OMe}_3$ auch eine Netzwerkbildung beobachtet. Vermutet wird, dass bei der Hydrolyse die Methoxygruppe durch eine

Hydroxygruppe ersetzt wurde und diese zur Netzbildung beigetragen hat. Nicht zu vergessen ist der Effekt der Aminogruppe, welche zur Wasserstoffbrückenbindungen neigt. Die Abgangsgruppe $-\text{OEt}_3$ konnte aufgrund ihrer Unreaktivität keine Netzwerke ausbilden. Um eine Verbesserung zu erzeugen, sollten die Proben längeren Testszeiten unterzogen und in höheren Konzentrationen eingesetzt werden.

Die Verwendung des Lösungsmittels Isooctan zeigte, dass die unterschiedlichen Alkylkettenlängen der Trichlorsilane einen signifikanten Einfluss auf den Elastizitätsmodul haben. Bei *p*-Xylol konnte ebenfalls ein deutlicher Unterschied erkannt werden. Mit Abnahme der Länge der Alkylkette nahm auch der Speichermodul im elastischen Bereich ab. Mit rheologischen Messungen konnte gezeigt werden, dass Trichlorsilane (OTS, HTS, TTS und DTS) hervorragend als Verkapselungsmaterial geeignet sind.

Da die rheologischen Messungen einen Unterschied im Bezug auf den Elastizitätsmodul bei Verwendung des Lösungsmittels *p*-Xylol zeigten, wurden die Nanopartikel auch in *p*-Xylol hergestellt, um festzustellen, ob sie einen Unterschied in Hinblick auf ihre Größe und Absorption zeigen, wenn sie mit verschiedenen Organochlorsilanen verkapselt werden. Optisch konnte ein deutlicher Unterschied erkannt werden. Während die Nanopartikel in *p*-Xylol eine deutlich hellere Färbung aufzeigten, konnte bei Verwendung des Lösungsmittels Isooctan eine wesentlich dunklere Färbung beobachtet werden. Die UV-Vis-Spektren zeigten für die in Isooctan hergestellten Nanopartikel den in der Literatur beschriebenen Verlauf der Plasmonresonanzbande im Bereich von 370 bis 425 nm.^[49] Der Verlauf der Kurve für *p*-Xylol dagegen zeigte deutlich die Auflösung des Kerns. Die Variation des Lösungsmittels zeigte, dass sich magnetische Nanopartikel in Isooctan besser herstellen lassen als in *p*-Xylol.

Durch Zutropfen von Mikroemulsion 2 (AOT + NH_3) zu Mikroemulsion 1 (AOT + FeSO_4) in einem Verhältnis von 1 zu 1 aus einer Zutropfhöhe von 5 cm und mit Zutropf-Geschwindigkeiten von 5, 30, 150, und 300 sek. konnten verschiedene Nanopartikel hergestellt werden. Im optischen Vergleich konnte erkannt werden, dass je schneller die Mischung der Mikroemulsionen erfolgte, desto heller die Partikel-Lösungen sind. Die UV-Vis-Spektren zeigten, dass mit Erhöhung der Zutropf-Geschwindigkeit eine Rotverschiebung erfolgte. Die DLS-Messungen bestätigten die UV-Vis-Resultate. Denn je langsamer die Nanopartikel gebildet werden, desto größer sind die Partikel. Die REM-

Bilder verdeutlichen, dass bei erhöhten Zutropf-Zeiten unerwünschte Aggregate in Erscheinung treten können.

Neben dem Einfluss der Zutropf-Geschwindigkeit wurde auch der Einfluss des Mischungsverhältnisses der Mikroemulsionen untersucht. Untersucht wurde von A. Shukla^[49] nur, welche Größen die Nanopartikeln zeigen, wenn die beiden Mikroemulsionen im Verhältnis von 1:1 gemischt werden. Um den Einfluss des Mischungsverhältnisses in Hinblick auf ihre Größe, Stabilität und Struktur zu untersuchen, wurden die Mikroemulsionen in verschiedenen Mischungsverhältnissen hergestellt. Hierbei wurde festgestellt, dass je höher der Anteil an Eisensulfat, desto größer sind die Partikel. Da die Nanopartikel im Laufe der Zeit zum Partikelwachstum tendierten, mussten sie mit einer Hülle geschützt werden.

Die unbeschichteten Nanopartikel wurden mittels Mössbauer-Spektroskopie untersucht. Da die Methode nur die Struktur von Festkörpern untersucht, mussten die hergestellten Lösungen im festen Zustand synthetisiert werden, indem das Lösungsmittel durch Erhitzen verdampft wurde. Alle hergestellten Proben wurden bei Raumtemperatur (RT), bei 78 K und 4.3 K gemessen. Während bei 295 K (RT) und 78 K nur ein reines Quadrupol-Dublett beobachtet wurde, konnte erst bei sehr tiefer Temperatur, wie 4.3 K, ein magnetisch aufgespaltenes Sextett mit breiten und asymmetrischen (nicht-lorentzförmigen) Linien beobachtet werden. Dies zeigte, dass die Proben bei 4.2 K magnetisch geordnet sind. Bei $T = 78$ K und darüber zeigen sich superparamagnetische Eigenschaften der Nanoteilchen. Bei allen Proben, außer bei N 10, konnten die in fester Form hergestellten Proben als Maghemit identifiziert werden. Die Bildung von Maghemit kann nur durch die Oxidation von Magnetit erfolgt sein. Durch die Umwandlung von der flüssigen in die feste Phase kann eine Oxidation stattfinden. Somit können die als Lösung hergestellten Magnetit-Partikel in Maghemit umgewandelt werden. Durch die Mössbauer-Spektroskopie konnte ermittelt werden, dass eine Veränderung des Aggregatzustandes auch eine Veränderung des Phasenzustandes bedeutet. Bei Probe N 10 wurde Hämatit festgestellt, da die Werte des mittleren Hyperfeinfeldes \overline{B}_{hf} und der mittleren Isomerieverschiebung $\overline{\delta}$ in Übereinstimmung mit Literaturangaben für α -Fe₂O₃ sind.^[147] Außerdem ist die gefundene, relative große negative Quadrupol-Linienverschiebung 2ϵ typisch für α -Fe₂O₃ oberhalb der Morin-Temperatur.

Für die Herstellung der Nanokapseln wurde im ersten Schritt die magnetischen Nanopartikel durch die Vereinigung zweier inverser Mikroemulsionen erzeugt. Da diese Nanopartikel eine Instabilität im Hinblick ihre Größe zeigten, wurde im zweiten Schritt durch die Zugabe der Silan-Monomere eine Polysiloxanhülle um die Nanopartikel gebildet, wobei durch den Polymerisationsprozess HCl in der Lösung entstand. Der magnetische Kern ließ sich so je nach Polymerisierungsgrad teilweise oder ganz auflösen. Visuell konnte die Auflösung des Kerns durch einen Farbumschlag von braun nach gelb beobachtet werden. Nach der Zugabe von Organochlorsilan wurden die Nanokapseln gewaschen, um überschüssiges Silan und AOT zu entfernen. Hierbei wird festgestellt, dass eine bestimmte Mindestmenge an Organochlorsilan (0.5 ml) benötigt wird, damit die erzeugten Nanokapseln stabil sind. Denn wenn die Menge an Organochlorsilan nicht ausreichend ist (> 0.5 ml), kann sich kein Polysiloxan-Netzwerk ausbilden. Damit kann Wasser in die Tröpfchen eindringen, was zur Zerstörung der Partikel führen kann. Optisch machte sich die Zerstörung durch einen roten Niederschlag, der sich am Boden absetzte, bemerkbar.

Eine wichtige Aufgabe dieser Arbeit war die Untersuchung der Polymerisation von verschiedenen Trichloralkylsilan-Monomeren. Hierbei sollte bestimmt werden, ab wann die Auflösung des Kerns zu beobachten ist. Mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung und UV-Vis-Spektroskopie konnte festgestellt werden, dass alle verkapselten Nanopartikel über einen längeren Zeitraum stabil blieben. Ebenso zeigten die Ergebnisse der UV-Vis-Spektren, wie wichtig die Reaktionszeit ist. Denn je schneller die Mischung der Mikroemulsionen erfolgte, desto stabiler war der Kern. Eine Gemeinsamkeit die alle UV-Vis-Spektren zeigten, ist, dass mit steigender Zugabe der Silane der Magnetit-Kern immer stärker aufgelöst wird. Während bei den Nanokapseln, die aus Nanopartikeln innerhalb von 5 sek. hergestellt wurden, der Kern auch bei einer OTS-Zugabe von 10 ml immer noch vorhanden war, aber nicht so ausgeprägt ist wie bei 1, 2 oder 5 ml OTS-Zugabe, konnte bei den 300 sek. Partikeln eindeutig die Auflösung des Kerns bei einer OTS-Zugabe schon ab 5 ml beobachtet werden. Mit Hilfe der REM-Methode konnte die Form der Nanokapsel bestimmt werden. Die bei der Fällungsreaktion erzeugten Nanopartikel mit Zugabe von OTS zeigten kugelförmiges Aussehen.

Neben der Reaktionszeit spielte auch die Länge der Alkylkette des verwendeten Monomers eine entscheidende Rolle für die Stabilität des Kerns. Denn weder bei HTS, TTS oder DTS konnte die Auflösung des Kerns beobachtet werden. Der magnetische Kern der

Nanokapseln, die aus Nanopartikeln innerhalb von 300 sek. hergestellt wurden, waren noch nicht aufgelöst. Hieraus ist zu schließen, dass je kürzer die Alkylkette des Monomers, desto stabiler ist auch der Kern der Kapseln.

Während Mikroemulsion 2 mit dem Reduktionsmittel über einen längeren Zeitraum stabil blieb, kam es bei Mikroemulsion 1 mit dem reduzierenden Salz im Laufe der Zeit zum Partikelwachstum. Daher wurde diese Mikroemulsion näher analysiert und die Fragestellung untersucht, ob aus reiner Mikroemulsion ebenfalls stabile Nanokapseln hergestellt werden können. Durch die Zugabe von OTS in die reine Mikroemulsion mit dem Eisensalz erfolgte ein Austausch der AOT-Moleküle durch Moleküle der verwendeten Silanverbindung. Über freie OH-Gruppen auf den Partikeln und Spuren von Wasser im Umfeld des Partikels kann ab einer bestimmten Silan-Konzentration die Polykondensation stattfinden. Während das Volumen von AOT und OTS konstant blieb, wurden unterschiedliche Volumina der wässrigen Phase verwendet und der Einfluss auf Größe, Absorption und Struktur untersucht. Die Ergebnisse der Lichtstreuungsmethode zeigten, dass nur bis zu einem gewissen Anteil an wässriger Phase, nämlich 0.6 ml FeSO_4 , der Partikeldurchmesser bestimmt werden konnte. Um den Grund für die negativen Lichtstreuung-Ergebnisse erklären zu können, wurden sowohl AFM- als auch REM-Bilder aufgenommen, weil UV-Vis-Spektren keine Erklärung für die Nicht-Durchführbarkeit der Lichtstreuungsmessungen lieferten. Mittels AFM- und REM-Messung sollte auch auf diesem Weg Aufschluss über die Form der Partikel erhalten werden. Als Ergebnis der Mikroskopie-Methoden wurde eindeutig bei höherem Anteil an wässriger Phase die Ausbildung von bikontinuierlichen Strukturen festgestellt. Um die Vermutung auszuschließen, dass die Mikroemulsionen keine bikontinuierlichen Strukturen bei höherer Zugabe an wässriger Phase (FeSO_4) und vor OTS-Zugabe ausbilden, wurde von den reinen Mikroemulsionen ohne OTS-Zugabe, die nur in ihrer wässrigen Phase 0.8 ml FeSO_4 enthalten, REM-Bilder aufgenommen. Auf den REM-Bildern wurden die ellipsen- bzw. kugelförmigen Partikel beobachtet.

Betrachtet man die experimentellen Ergebnisse der Arbeit in ihrer Gesamtheit, so zeigt sich, dass kleine Veränderungen bezüglich der Zusammensetzung des Reaktionssystems, der Mischungsverhältnisse oder der Reaktionszeit Auswirkungen auf die Stabilität, Größe und Größenverteilung der gebildeten Nanopartikel haben. Durch weitere Veränderungen könnten eine Vielzahl von Nanopartikel definierter Größe und Größenverteilung

synthetisiert werden. Letztendlich kann festgehalten werden, dass mittels zweier inverser Mikroemulsionen Nanopartikel mit einer definierten Größe einfach und leicht herstellbar sind. Bei höherer Konzentration ($c = 1.5 \text{ M}$) können magnetisch steuerbare Nanopartikel erzeugt werden. Aus Nanopartikeln können durch die Zugabe einer bestimmten Mindestmenge des Monomers leicht Polysiloxan-Nanokapseln synthetisiert werden. Die verkapselten Nanopartikeln waren dadurch monatelang stabil (mind. 4 Wochen). Die reinen Mikroemulsionen sind ebenso leicht zu verkapseln und monatelang stabil (mind. 4 Wochen). Hierbei können neben kugelförmigen auch schwammartige Kapseln bei Veränderung des wässrigen Anteils hergestellt werden.

6 Summary

The aim of this thesis was to produce polysiloxane nanocapsules by means of the microemulsion method. To characterize the properties of the capsules, such as the size, structure and stability, several different methods were used. At the same time, using these methods, it was examined what kind of influence changes in the composition of the systems have on the particle size. Dynamic light scattering (DLS) is a method that provides information about the particle size. From the identification of the diffusion coefficient of nanoparticles in solution, the hydrodynamic diameter of a sphere and the polydispersity is calculated for the colloidal solution. This method is especially advantageous, if one wants to follow aggregation processes. Another method that is used is the UV-Vis spectroscopy. This method can be helpful to detect iron oxide nanoparticles via their characteristic plasmon resonance in the UV-Vis absorption spectrum. Furthermore, the spectra provide information about the core of the prepared sample. The stability of the prepared samples could be followed with this method, too. In rheological studies it could be checked whether the used organochlorosilanes form water/oil networks at the interface or not. By AFM, SEM and TEM images, the shape or structure and size of the nanocapsules can be determined. With the help of Mössbauer spectroscopy it can be found out, in which state iron is present in the sample.

Before the nanoparticles were encapsulated with organochlorosilanes, the silanes that are used in this work were checked first via rheological measurements by performing a time, frequency and an amplitude test for a possible network formation at a water/oil interface. On such an interface the polymerization takes place. First, the solvent isooctane was used for the oil phase, because the prepared nanoparticles were also synthesized in isooctane, and second for comparison *p*-xylene was used. 5 out of 25 tested organosilane compounds formed a network in both solvents. Only 4 silanes, on the other hand, formed a network in the solvent isooctane. In 16 silanes no successful result was achieved. As expected, networks were produced by the organosilane compounds, which contributed three chlorine atoms as a leaving group. Surprisingly, a network formation was also observed at the leaving group $-OMe_3$. It is assumed that in the hydrolysis the methoxy group is replaced by a hydroxy group, and this has contributed to network formation. In addition, one should not forget to mention the effect of the amino group, which tends to form hydrogen bonds. Due to its unreactiveness, the leaving group $-OEt_3$ could not form any networks. The

samples should be subjected to longer testing times, and should be used in higher concentrations in order to achieve an improvement.

The use of the solvent isooctane showed that the different chain lengths of trichlorosilane have a significant impact on the elastic modulus. A significant difference could also be detected for *p*-xylene. With reduced chain length, the memory module also decreased in the elastic region. Rheological measurements showed that trichlorosilanes (OTS, HTS, TTS and DTS) are excellent as encapsulants.

Since the rheological measurements showed a difference in terms of the elastic modulus using the solvent *p*-xylene, the nanoparticles were also produced in *p*-xylene, in order to determine whether they show a difference in terms of their size and absorption, if they are encapsulated with different organochlorosilanes. Visually, a significant difference was observable. While the nanoparticles in *p*-xylene showed a much lighter color, a much darker color could be observed by using the solvent isooctane. The UV-Vis spectra of nanoparticles in isooctane showed a typical behavior as described in the literature for the plasmon resonance band in the range of 370-425 nm.^[49] However, the shape of the spectrum for *p*-xylene clearly showed the dissolution of the core. The variation of the solvent showed that magnetic nanoparticles in isooctane can be better prepared than in *p*-xylene.

By instillation of microemulsion 2 (AOT + NH₃) to a microemulsion 1 (AOT + FeSO₄) in a ratio of 1 to 1 and from a dropping height of 5 cm with dropping speeds of 5, 30, 150, and 300 seconds (sec.), different nanoparticles could be prepared. In the visual comparison it could be seen that the faster the mixture of the microemulsions, the lighter the solution of the particles. The UV-Vis spectra showed that with increasing dropping speed a red shift was occurs. The DLS measurements confirmed the UV-Vis results. The slower the nanoparticles are formed, the larger they are. The SEM images illustrated that by increasing the dropping time unwanted aggregates can appear.

Besides the impact of dropping speeds, the influence of the mixing ratio of the microemulsions was studied, since in the work by A. Shukla^[49] only nanoparticles sizes, when the two microemulsions are mixed in a ratio of 1:1, have been studied. To investigate the influence of the mixing ratio in terms of their size, stability and structure, the microemulsions were prepared in various mixing ratios. It was found that the higher the

proportion of iron sulfate, the larger the particles. Since the nanoparticles tend to particle growth over time they had to be protected with a shell.

The present study characterized the uncoated nanoparticles by Mössbauer spectroscopy. Since the method examines only the structure of solids, the solution which was prepared had to be synthesized as a solid matrix by evaporating, the solvent by heating. All prepared samples were measured at room temperature (RT), 78 K and 4.3 K. While at 295 K (RT) and 78 K only a pure quadrupole doublet was noticeable, only at very low temperature, such as 4.3 K, a magnetically split sextet with broad and asymmetric lines could be observed. This showed that the sample is magnetically ordered at 4.3 K. At and above 78 K the nanoparticles showed typical features of superparamagnetism. The nanoparticles which were prepared as a solidified matrix could be identified as maghemite in all samples, except for N 10. The formation of maghemite could only have been caused by the oxidation of magnetite. Oxidation can take place by converting the liquid into the solid phase. Thus, the magnetite particles produced as a solution can be converted into maghemite. Hence by Mössbauer spectroscopy it could be determined that a change in the physical state also means a change in the phase state. In sample N 10, on the other hand, hematite was found, because the value \bar{B}_{hf} and $\bar{\delta}$ are in accordance with the literature values for α -Fe₂O₃.^[147] Moreover, the observed relatively large negative quadrupole-line shift 2ε is typical of α -Fe₂O₃ above the Morin temperature.

For the production of the nanocapsules by the unification of two inverse microemulsions, the magnetic nanoparticles were generated in the first step. Since these nanoparticles showed instability in terms of size, a polysiloxane shell was formed around the nanoparticles in the second step by the addition of silane monomers, which is the reason for the formation of HCl in the solution by the polymerization. The magnetic core could be dissolved partially or completely, depending on the degree of polymerization. Visually, the dissolution of the core was observable by a color change from brown to yellow. After the addition of organochlorosilane the nanocapsules were washed, in order to remove excess silane and AOT. In this case, it was found that a certain minimum amount of organochlorosilane (0.5 ml) is required, so that the produced nanocapsules are stable. If the amount of organochlorosilane is not sufficient (> 0.5 ml), a polysiloxane network can not be formed. This allows water to penetrate into the droplets, which can lead to the

destruction of the particle. Visually, the destruction was noticeable by a red precipitate, which was deposited on the bottom.

An important task of this study was to investigate the polymerization of various trichloroalkylsilane monomers. The aim was to determine, when the dissolution of the core starts. With the help of dynamic light scattering and UV-Vis spectroscopy it was found that all encapsulated nanoparticles were stable over a longer period. Similarly, the results of UV-Vis spectroscopy demonstrated the importance of the reaction time. The quicker the mixture of the microemulsions took place, the more stable was the core. One common feature which all UV-Vis spectra presented is that with increasing addition of silanes, the magnetite core dissolved more and more. While for the nanocapsules of nanoparticles that were produced within 5 seconds the core is still existing at a OTS addition of 10 ml, but not as pronounced as in 1, 2 or 5 ml OTS additions, the dissolution of the core could be clearly observed in the 300 sec. particles for a OTS addition of 5 ml and more. The shape of the nanocapsules could be determined via the SEM method. The nanoparticles generated in the precipitation reaction with the addition of OTS showed spherical appearance.

Besides the reaction time, the chain length of the monomer also played an important role in the stability of the core. Neither in HTS, TTS and DTS the dissolution of the core could be observed. The magnetic core of the nanocapsules of nanoparticles, which were made within 300 seconds, was still not dissolved. It can be concluded that the shorter the chain of the monomer, the more stable is the core of the capsules.

While microemulsion 2 remained stable with the reducing agent over a prolonged period of time, it came to a particle growth over time in microemulsion 1 containing the reducing salt. Therefore, this microemulsion was analyzed in detail and examined with respect to the question of whether stable nanocapsules can be prepared out of a pure microemulsion. By addition of OTS to the pure microemulsion with the iron salt, a replacement of the used AOT molecules by molecules of the silane compound occurs. Through free OH groups on the particles and traces of water in the vicinity of the particle, silane polycondensation can take place at a certain silane concentration. While the volume of AOT and OTS was constant, different volumes of the aqueous phase (FeSO_4) were used and the influence of size, structure and absorption was investigated. The results of the light-scattering method showed that only up to a certain amount of the aqueous phase i.e., 0.6 ml FeSO_4 , the particle diameter could be determined. To give the reason for the negative light-scattering

results, both AFM and SEM pictures were taken, because UV-Vis spectra gave no explanation for the non-feasibility of light-scattering measurements. By AFM and SEM measurements information on the shape of the particles should also be provided. The results of microscopy methods clearly demonstrate the development of bicontinuous structures at a higher proportion of the aqueous phase. To exclude the conjecture that the microemulsions do not form bicontinuous structures at higher addition of the aqueous phase and before the addition of OTS, SEM images were taken only of the pure microemulsions without OTS addition, which only include in their aqueous phase 0.8 ml of FeSO_4 . In the SEM images, the elliptical or spherical particles in the microemulsions were again recognized.

Considering the experimental observations of the work in its entirety, it appears that small changes in the composition of the reaction system, the mixing ratios or the reaction time effect the stability, size and size distribution of formed nanoparticles. By further modifications a variety of nanoparticles of well-defined size and size distributions might be synthesized. Finally, one can say that use of two inverse microemulsions is an easy and simple way to produce nanoparticles with a defined size. At a higher concentration ($c = 1.5 \text{ M}$) magnetically controllable nanoparticles can be prepared. By the addition of a monomer, polysiloxane nanocapsules can be easily synthesized from nanoparticles. Thus the encapsulated nanoparticles were stable for several months (best before 4 weeks). The pure microemulsions are as easily to encapsulate and are stable for months (best before 4 weeks). Here, in addition to spherical capsules, sponge-like capsules can be obtained in case of modification of the aqueous portion.

7 Anhang

7.1 Anhang zu den Ergebnisse der Rheologie-Untersuchungen

Im Folgenden werden die Zeit-, Frequenz-, und Amplitudentests von den untersuchten Silanen in Isooctan bzw. *p*-Xylol dargestellt.

7.1.1 Hexadecyltrichlorsilan (HTS)

Zeittest für Hexadecyltrichlorsilan (HTS) in Isooctan bzw. *p*-Xylol

Die folgende Abbildung 114 stellt die Auftragung des zweidimensionalen Speichermoduls μ' als Funktion der Reaktionszeit t für die Netzwerkbildung an der Isooctan/Wasser- bzw. *p*-Xylol/Wasser-Grenzfläche dar.

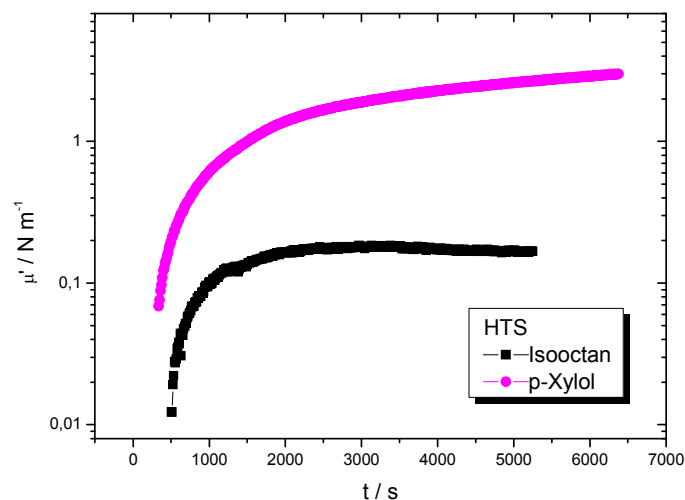


Abb. 114: Oszillationszeittests bei $\omega = 1$ rad/s und $\gamma = 0.025$ %. Netzwerkbildung mit c (HTS) = 0.1 mM an der Phasengrenze Isooctan/Wasser bzw. *p*-Xylol/Wasser.

Aus Abbildung 114 geht hervor, dass HTS in *p*-Xylol bei höherer Elastizität (ca. 3 N/m) und in Isooctan dagegen bei niedrigerer Elastizität (ca. 0.2 N/m) ein Netzwerk ausbildet. Ein Vergleich der beiden Kurven zeigt, dass HTS in *p*-Xylol keinen richtigen Plateauwert erreicht hat.

Frequenztest für Hexadecyltrichlorsilan (HTS) in Isooctan bzw. *p*-Xylol

In Abbildung 115 sind der zweidimensionale Speichermodul μ' und der Verlustmodul μ'' als Funktion der Frequenz ω für die Netzwerkbildung an der Isooctan/Wasser- bzw. *p*-Xylol/Wasser-Grenzfläche aufgetragen.

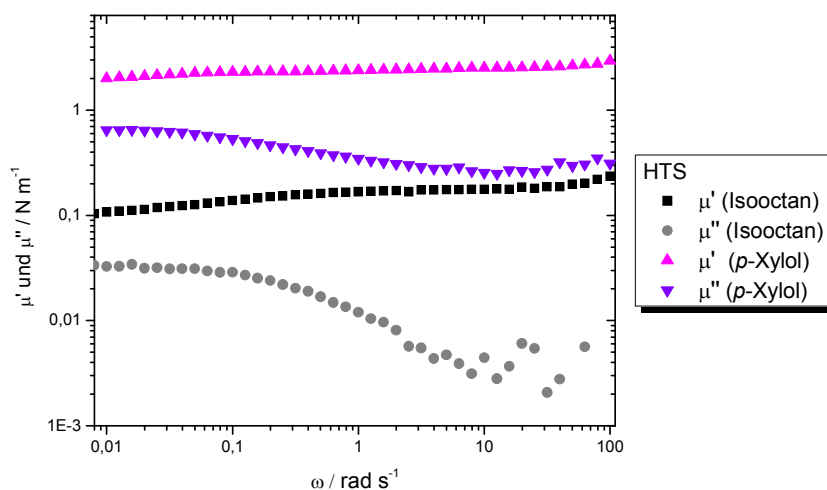


Abb. 115: Oszillationsfrequenztests bei $\gamma = 0.2\%$. Netzwerkbildung mit $c(\text{HTS}) = 0.1 \text{ mM}$ an der Phasengrenze Isooctan/Wasser bzw. *p*-Xylol/Wasser.

Wie Abbildung 115 verdeutlicht, liegen die Kurven des Speichermoduls μ' für das Lösungsmittel *p*-Xylol über denen des Lösungsmittels Isooctan. Der lineare Verlauf des Speichermoduls μ' ist ein Hinweis für eine chemisch vernetzte Membran.

Amplitudentest für Hexadecyltrichlorsilan (HTS) in Isooctan bzw. *p*-Xylol

In Abbildung 116 sind der zweidimensionale Speichermodul μ' und der Verlustmodul μ'' als Funktion der Deformation γ für die Netzwerkbildung an der Isooctan/Wasser- bzw. *p*-Xylol/Wasser-Grenzfläche aufgetragen.

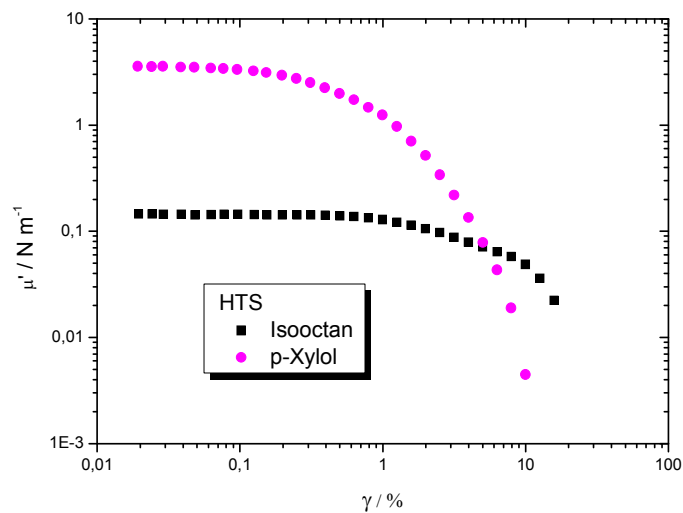


Abb. 116: Deformationsamplitudentests bei $\omega = 0.1 \text{ rad/s}$. Netzwerkbildung mit $c(\text{HTS}) = 0.1 \text{ mM}$ an der Phasengrenze Isooctan/Wasser bzw. *p*-Xylol/Wasser.

Beim HTS in Isooctan bildet sich ein stabileres Netzwerk aus, weil der LVE-Bereich viel höher als in *p*-Xylol ist.

7.1.2 Tetradecyltrichlorsilan (TTS)

Zeittest für Tetradecyltrichlorsilan (TTS) in Isooctan bzw. *p*-Xylol

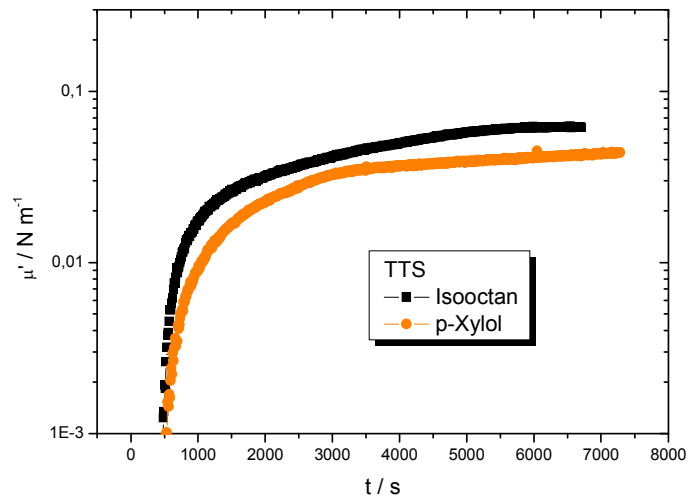


Abb. 117: Oszillationszeittests bei $\omega = 1 \text{ rad/s}$ und $\gamma = 0.025 \%$. Netzwerkbildung mit $c(\text{TTS}) = 0.1 \text{ mM}$ an der Phasengrenze Isooctan/Wasser bzw. *p*-Xylol/Wasser.

Erst bei TTS kann zwischen den Lösungsmitteln keinen großen Unterschied erkannt werden. Auch wenn in der Abbildung 117 der Eindruck vermittelt wird, dass der Verlauf des Speichermoduls μ' bei beiden Lösungsmitteln einen ähnlichen Verlauf zeigt, sollte nicht vergessen werden, dass die erhaltenen Werte des Speichermoduls μ' hierbei logarithmisch aufgetragen sind.

Frequenztest für Tetradecyltrichlorsilan (TTS) in Isooctan bzw. *p*-Xylol

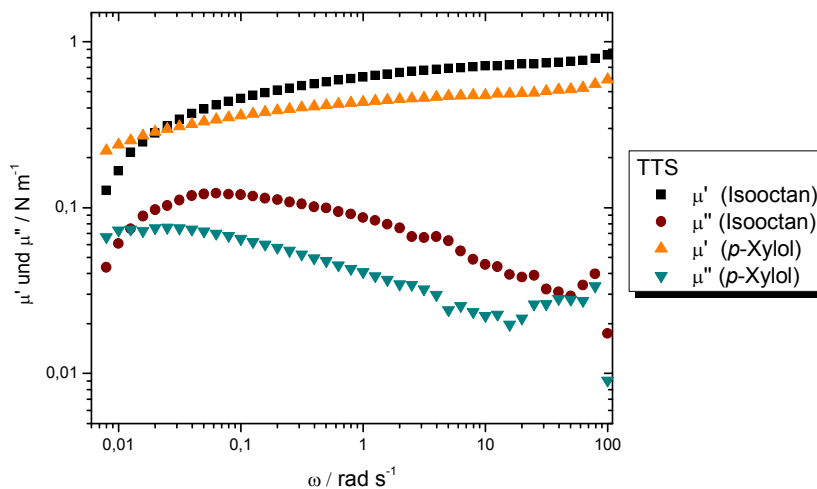


Abb. 118: Oszillationsfrequenztests bei $\gamma = 0.2\%$. Netzwerkbildung mit $c(\text{TTS}) = 0.1\text{ mM}$ an der Phasengrenze Isooctan/Wasser bzw. *p*-Xylol/Wasser.

Der Speicher- μ' und Verlustmodul μ'' von TTS in Isooctan liegt über dem des Lösungsmittels *p*-Xylol. Erst beim TTS kann eine Umkehrung der Ergebnisse beobachtet werden, weil bisher immer der Speicher- μ' und Verlustmodul μ'' des Silans in *p*-Xylol über dem des in Isooctan lag. Weiterhin kann beobachtet werden, dass bei niedrigerer Frequenz der Speichermodul μ' dazu neigt abzunehmen.

Amplitudentest für Tetradecyltrichlorsilan (TTS) in Isooctan bzw. *p*-Xylol

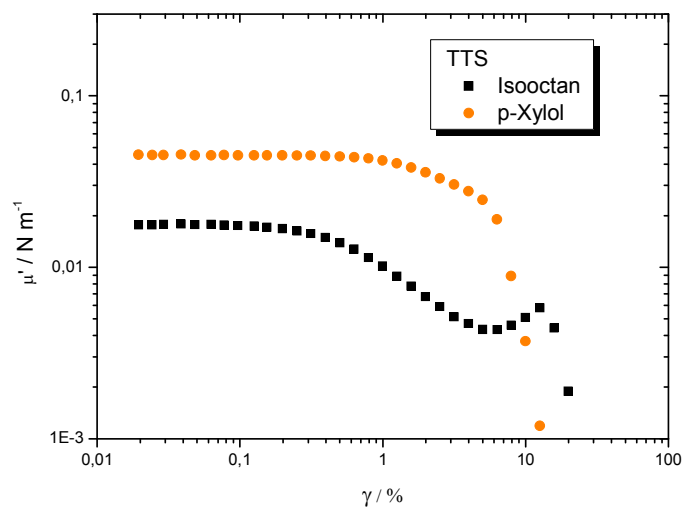


Abb. 119: Deformationsamplitudentests bei $\omega = 0.1$ rad/s. Netzwerkbildung mit c (TTS) = 0.1 mM an der Phasengrenze Isooctan/Wasser bzw. *p*-Xylol/Wasser.

Auffällig bei dieser Auftragung ist der Verlauf von TTS in Isooctan. Der konstante Verlauf des Speichermoduls ist nur für sehr kurze Zeit zu erkennen. Ab einer Deformation von 0.3 % beginnt er abzufallen, durchläuft ein Minimum bei 8 % und fängt dann wieder an zu steigen.

Beim *p*-Xylol dagegen ist zu Beginn ein konstanter Verlauf des Speichermoduls zu sehen, der nach einer bestimmten Deformation abnimmt.

7.1.3 *n*-Dodecyltrichlorsilan (DTS)

Zeittest für *n*-Dodecyltrichlorsilan (DTS) in Isooctan bzw. *p*-Xylol

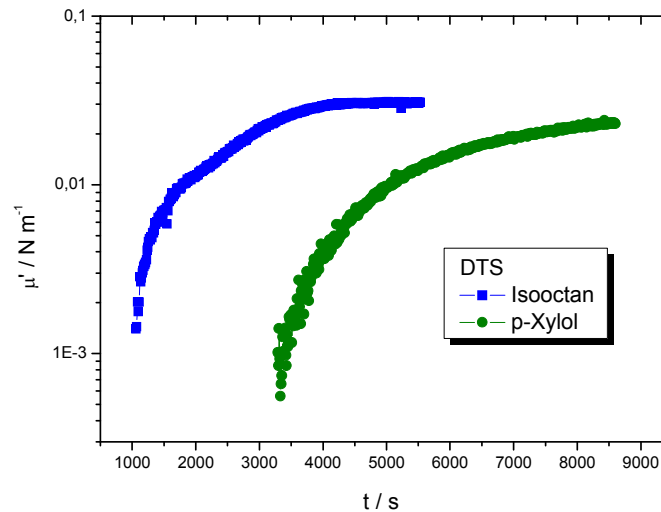


Abb. 120: Oszillationszeittests bei $\omega = 1 \text{ rad/s}$ und $\gamma = 0.025 \%$. Netzwerkbildung mit $c(\text{DTS}) = 0.1 \text{ mM}$ an der Phasengrenze Isooctan/Wasser bzw. *p*-Xylol/Wasser.

Der Zeittest von DTS zeigt, dass das Lösungsmittel Isooctan eine Netzwerkbildung schneller zustande bringt als das Lösungsmittel *p*-Xylol. Ebenso kann bei *p*-Xylol ein Plateauwert nicht ganz beobachtet werden.

Frequenztest für *n*-Dodecyltrichlorsilan (DTS) in Isooctan bzw. *p*-Xylol

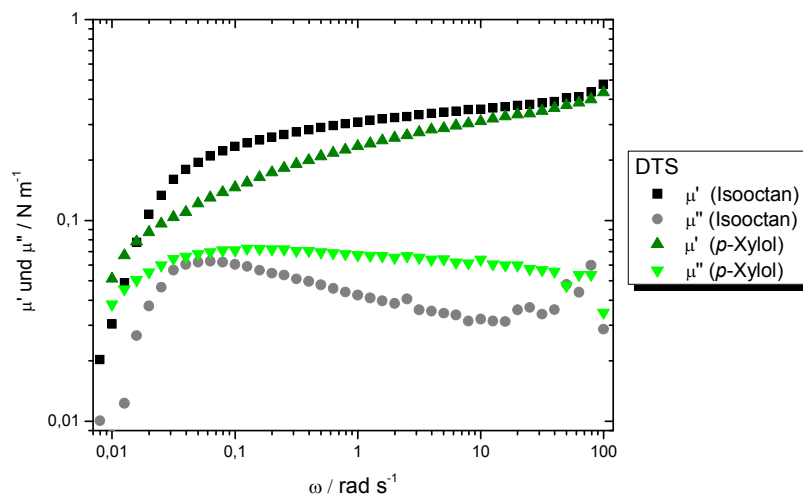


Abb. 121: Oszillationsfrequenztests bei $\gamma = 0.2\%$. Netzwerkbildung mit $c(\text{DTS}) = 0.1\text{ mM}$ an der Phasengrenze Isooctan/Wasser bzw. *p*-Xylol/Wasser.

Der Verlauf des Speichermoduls μ' zeigt keinen linearen Verlauf. Es ist ein starker Abfall des Speichermoduls μ' zu erkennen. Bei niedrigerer Frequenz beginnen sich der Speicher- μ' und Verlustmodul μ'' an zu überschneiden. Typisch ist ein solcher Verlauf, wenn Fließprozesse einsetzen.

Amplitudentest für *n*-Dodecyltrichlorsilan (DTS) in Isooctan bzw. *p*-Xylol

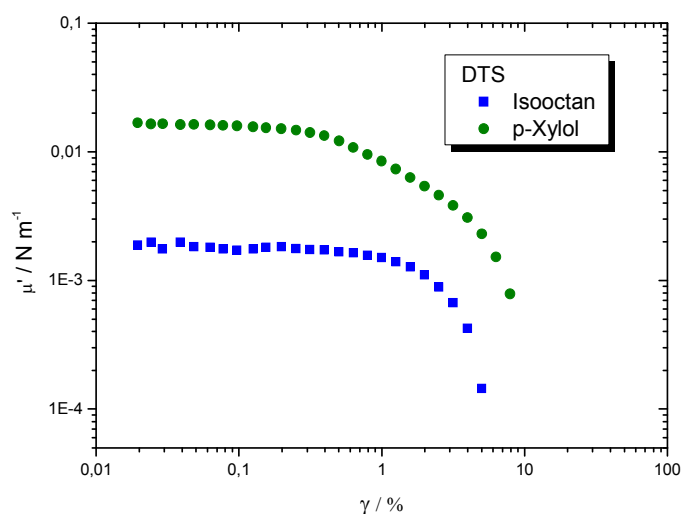


Abb. 122: Deformationsamplitudentests bei $\omega = 0.1\text{ rad/s}$. Netzwerkbildung mit $c(\text{DTS}) = 0.1\text{ mM}$ an der Phasengrenze Isooctan/Wasser bzw. *p*-Xylol/Wasser.

7.1.4 Undecyltrichlorsilan (UTS)

Zeittest für Undecyltrichlorsilan (UTS) in Isooctan

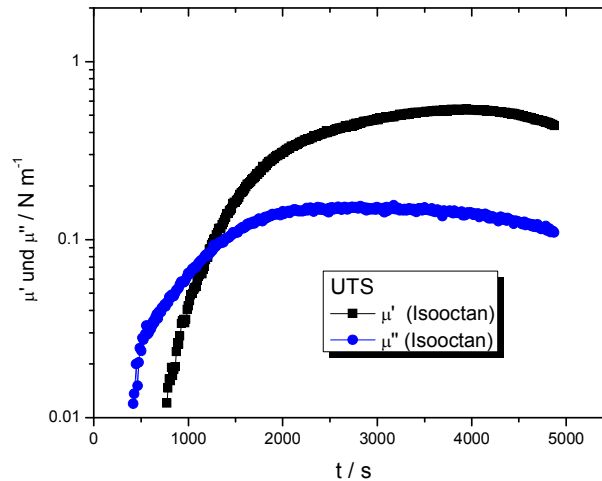


Abb. 123: Oszillationszeittest bei $\omega = 1 \text{ rad/s}$ und $\gamma = 0.025 \%$. Netzwerkbildung mit $c(\text{UTS}) = 0.1 \text{ mM}$ an der Phasengrenze Isooctan/Wasser.

Der Zeittest bei der untersuchten kürzsten Kette des Trichlorsilans zeigt, dass keine Plateauwerte des Speichermoduls μ' erkannt werden können. Die Kurve beginnt nach 2 h wieder abzufallen. Ein derartiger Verlauf des Speichermoduls μ' kann von Strukturabbauprozessen beeinflusst werden.

Frequenztest für Undecyltrichlorsilan (UTS) in Isooctan

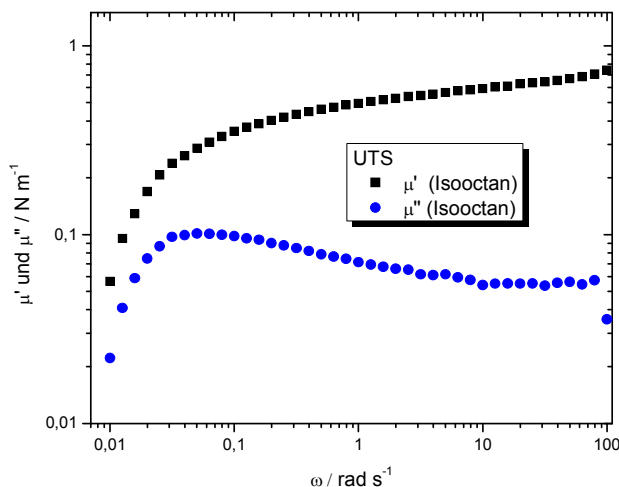


Abb. 124: Oszillationsfrequenztest bei $\gamma = 0.2\%$. Netzwerkbildung mit $c(\text{UTS}) = 0.1\text{ mM}$ an der Phasengrenze Isooctan/Wasser.

Der Frequenztest von UTS zeigt eine starke Abnahme des Speichermoduls μ' bei niedrigerer Frequenz. Hierbei kann kein konstanter Plateauwert festgestellt werden. Wie schon erwähnt, kann dieses Verhalten durch den Strukturabbauprozess in Erscheinung treten.

Amplitudentest für Undecyltrichlorsilan (UTS) in Isooctan

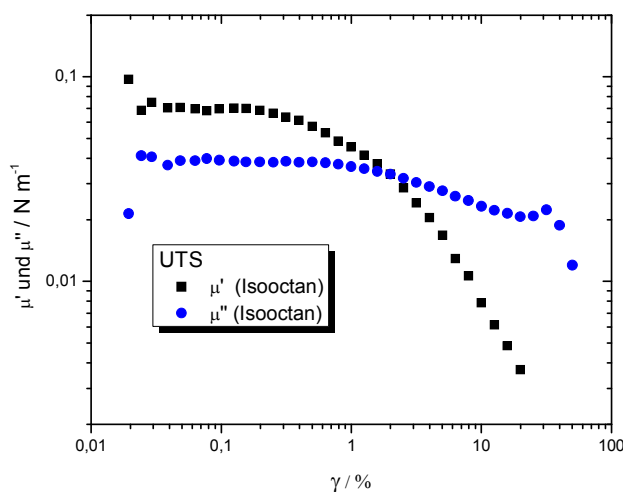


Abb. 125: Deformationsamplitudentest bei $\omega = 0.1\text{ rad/s}$. Netzwerkbildung mit $c(\text{UTS}) = 0.1\text{ mM}$ an der Phasengrenze Isooctan/Wasser.

7.1.5 *n*-Decyltrichlorsilan (Decyl TS)

Zeittest für *n*-Decyltrichlorsilan (Decyl TS) in Isooctan

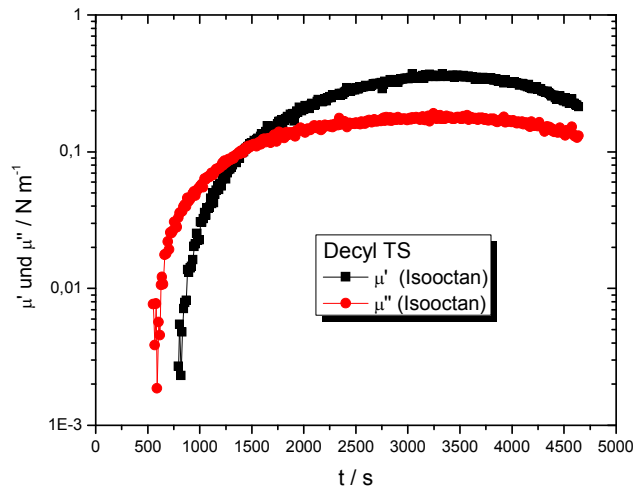


Abb. 126: Oszillationszeittest bei $\omega = 1$ rad/s und $\gamma = 0.025$ %. Netzwerkbildung mit $c(\text{Decyl TS}) = 0.1$ mM an der Phasengrenze Isooctan/Wasser.

Der Verlauf des Speichermoduls μ' zeigt, dass dieser Modul keinen konstanten Wert annimmt. Nach 1 h wird ein Abfall des Moduls beobachtet. Zum einen könnte es sich um einen Abbauprozess handeln, zum anderen war der gebildete Film zu dick, so dass er sich von der Geometrie bzw. vom Stempel des Rheometers abgelöst hat.

Frequenztest für *n*-Decyltrichlorsilan (Decyl TS) in Isooctan

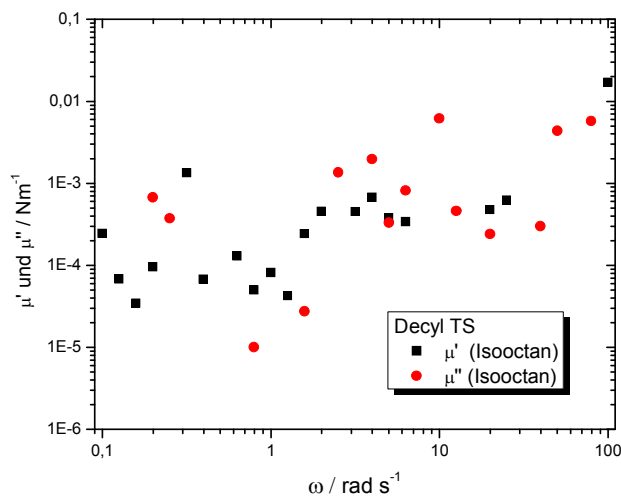


Abb. 127: Oszillationsfrequenztest bei $\gamma = 0.2 \%$. Netzwerkbildung mit c (Decyl TS) = 0.1 mM an der Phasengrenze Isooctan/Wasser.

Amplitudentest für *n*-Decyltrichlorsilan (Decyl TS) in Isooctan

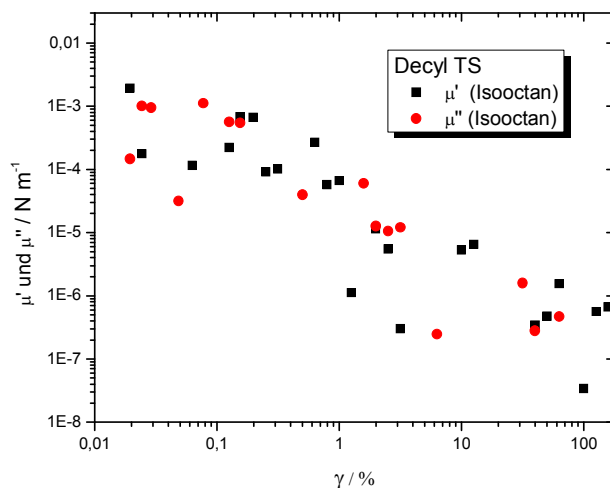


Abb. 1281: Deformationsamplitudentest bei $\omega = 0.1$ rad/s. Netzwerkbildung mit c (Decyl TS) = 0.1 mM an der Phasengrenze Isooctan/Wasser.

Wie vermutet liefern sowohl der Frequenz- als auch der Amplitudentest, wie aus Abbildung 127 und 128 zu entnehmen ist, kein eindeutiges Ergebnis. Der Abfall der Kurve beim Zeittest zeigte deutlich, dass Abbau- bzw. Zerreiprozesse einsetzen. Vermutet wird,

dass der gebildete Film einreißt, was zum negativen Ergebnis des Frequenz- und damit auch des Amplitudentests führt.

7.1.6 (3-Aminopropyl)trimethoxysilan (3-APTMS)

Zeittest für (3-Aminopropyl)trimethoxysilan (3-APTMS) in Isooctan

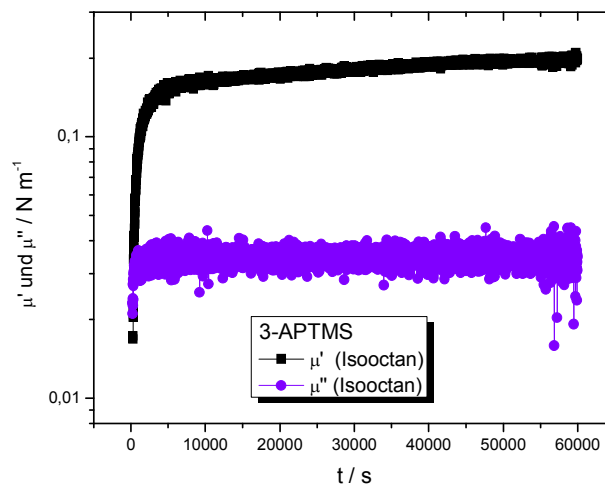


Abb. 129: Oszillationszeittest bei $\omega = 1$ rad/s und $\gamma = 0.025$ %. Netzwerkbildung mit $c(3\text{-APTMS}) = 8$ mM an der Phasengrenze Isooctan/Wasser.

Bei 3-APTMS kann erst ab einer Konzentration von 8 mM und bei Verwendung des Lösungsmittels Isooctan eine Netzwerkbildung beobachtet werden. Auch hier überwiegen die elastischen Eigenschaften die viskosen, da der Speichermodul μ' über dem Verlustmodul μ'' liegt.

Frequenztest für (3-Aminopropyl)trimethoxysilan (3-APTMS) in Isooctan

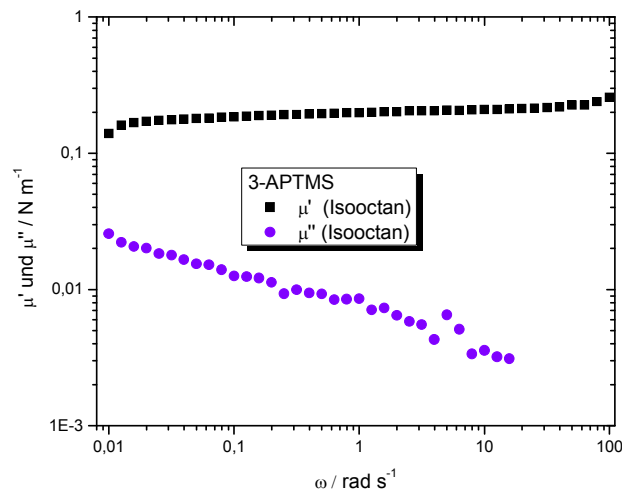


Abb. 130: Oszillationsfrequenztest bei $\gamma = 0.2 \%$. Netzwerkbildung mit $c(3\text{-APTMS}) = 8 \text{ mM}$ an der Phasengrenze Isooctan/Wasser.

Der Frequenztest zeigt sehr deutlich den konstanten Verlauf des Speichermoduls μ' .

Amplitudentest für (3-Aminopropyl)trimethoxysilan (3-APTMS) in Isooctan

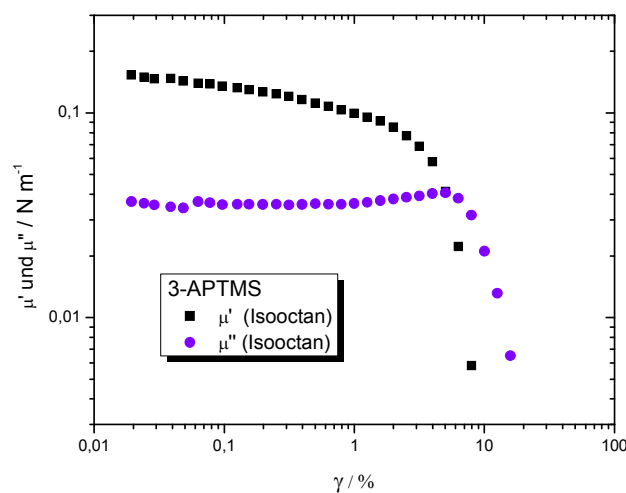


Abb. 131: Deformationsamplitudentest bei $\omega = 0.1 \text{ rad/s}$. Netzwerkbildung mit $c(3\text{-APTMS}) = 8 \text{ mM}$ an der Phasengrenze Isooctan/Wasser.

Der Wert des LVE-Bereiches ist sehr gering, da er unter 0.1% liegt.

7.1.7 11-Acetoxyundecyltrichlorsilan (11-AUTS)

Zeittest für 11-Acetoxyundecyltrichlorsilan (11-AUTS) in Isooctan

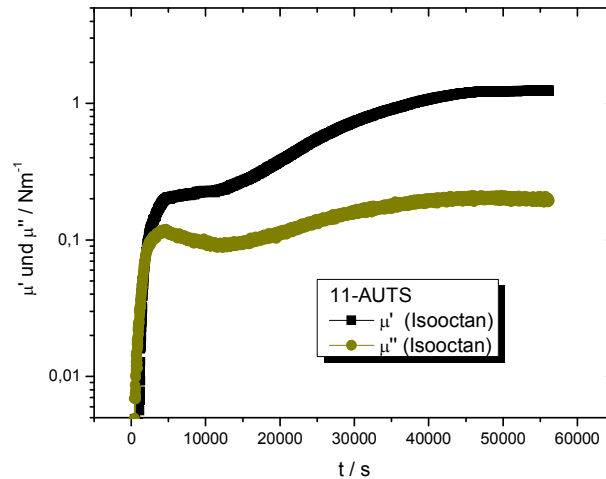


Abb. 132: Oszillationszeittests bei $\omega = 1 \text{ rad/s}$ und $\gamma = 0.025 \%$. Netzwerkbildung mit $c(11\text{-AUTS}) = 0.1 \text{ mM}$ an der Phasengrenze Isooctan/Wasser.

Beim 11-AUTS wurde ein interessantes Ergebnis festgestellt. Da diese Messung keinen Plateauwert bzw. konstanten Verlauf des Speicher- μ' und des Verlustmoduls μ'' zeigte, wurde der Zeittest fast einen ganzen Tag durchgeführt. Es wird beobachtet, dass die Werte bis zu einem gewissen Punkt ansteigen und dann nur für eine sehr kurze Zeit konstant bleiben, um anschließend wieder anfangen zu steigen. Es zeigt sich, dass sich weitere Schichten bzw. Strukturen bilden.

Frequenztest für 11-Acetoxyundecyltrichlorsilan (11-AUTS) in Isooctan

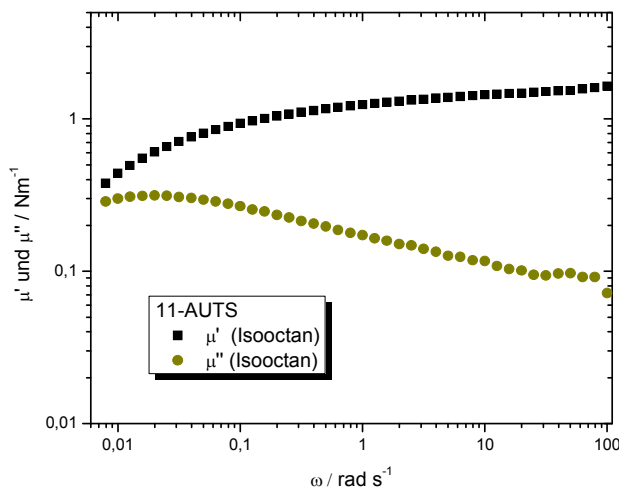


Abb. 133: Oszillationsfrequenztest bei $\gamma = 0.2 \%$. Netzwerkbildung mit $c(11\text{-AUTS}) = 0.1 \text{ mM}$ an der Phasengrenze Isooctan/Wasser.

Der konstante Verlauf des Speichermoduls μ' ist hier nicht ganz zu erkennen. Es kann ein leichter Abfall identifiziert werden, was auf einen Strukturabbauprozess hindeutet.

Amplitudentest für 11-Acetoxyundecyltrichlorsilan (11-AUTS) in Isooctan

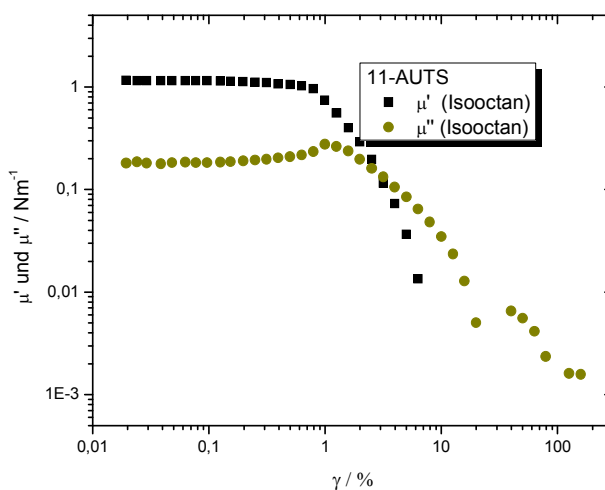


Abb. 134: Deformationsamplitudentest bei $\omega = 0.1 \text{ rad/s}$. Netzwerkbildung mit $c(11\text{-AUTS}) = 0.1 \text{ mM}$ an der Phasengrenze Isooctan/Wasser.

Der LVE-Bereich bei 11-AUTS liegt bei ca. 0.1% . Hierbei kommt auch der Plateauwert des Speichermoduls μ' sehr gut in Erscheinung.

7.1.8 Methoxyethoxyundecyltrichlorsilan (MEUTS)

Zeittest für Methoxyethoxyundecyltrichlorsilan (MEUTS) in Isooctan bzw.

p-Xylol

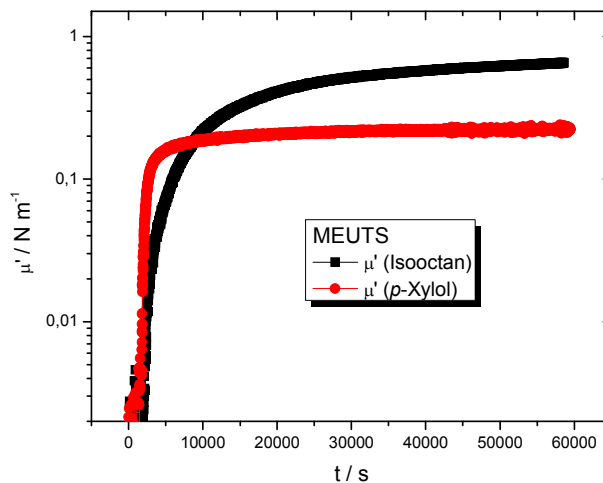


Abb. 1352: Oszillationszeittests bei $\omega = 1$ rad/s und $\gamma = 0.025$ %. Netzwerkbildung mit c (MEUTS) = 0.1 mM an der Phasengrenze Isooctan/Wasser bzw. *p*-Xylol/Wasser.

Der Zeittest für MEUTS zeigt, dass bei Verwendung des Lösungsmittels *p*-Xylol der Plateauwert viel schneller erreicht wird als bei Verwendung des Lösungsmittels Isooctan.

Frequenztest für Methoxyethoxyundecyltrichlorsilan (MEUTS) in Isooctan
bzw. *p*-Xylol

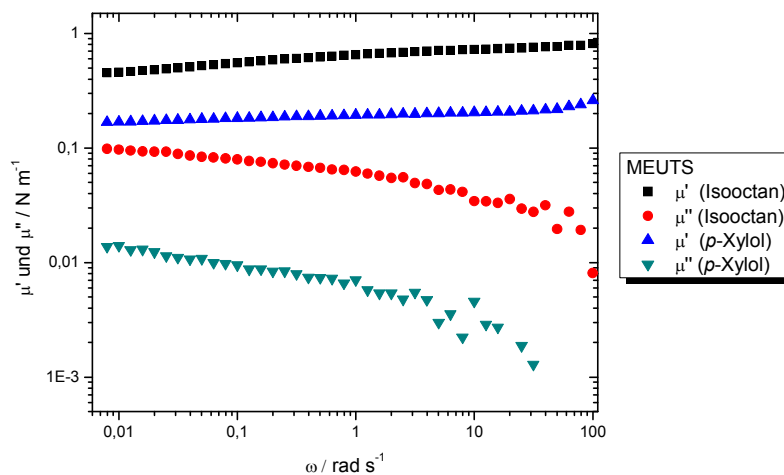


Abb. 1363: Oszillationsfrequenztests bei $\gamma = 0,2\%$. Netzwerkbildung mit c (MEUTS) = 0,1 mM an der Phasengrenze Isooctan/Wasser bzw. *p*-Xylol/Wasser.

Bei der Auftragung des Frequenztests kann sehr gut der lineare Verlauf des Speichermoduls μ' sowohl bei Verwendung des Lösungsmittels Isooctan als auch bei *p*-Xylol erkannt werden. Somit liegt ein permanentes Netzwerk vor.

Amplitudentest für Methoxyethoxyundecyltrichlorsilan (MEUTS) in Isooctan
bzw. *p*-Xylol

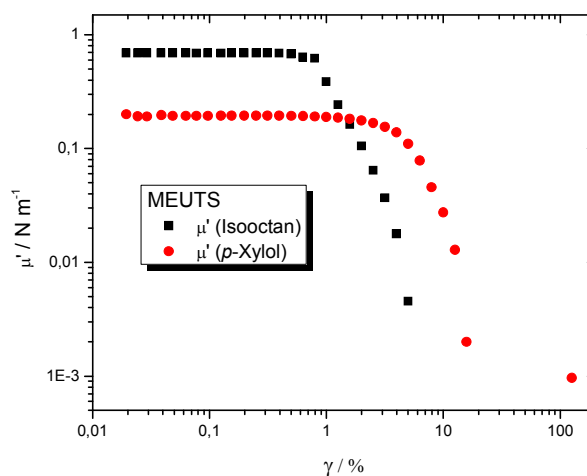


Abb. 1374: Deformationsamplitudentests bei $\omega = 0,1$ rad/s. Netzwerkbildung mit c (MEUTS) = 0,1 mM an der Phasengrenze Isooctan/Wasser bzw. *p*-Xylol/Wasser.

7.2 Anhang zur Charakterisierung der unbeschichteten Nanopartikel
mittels REM

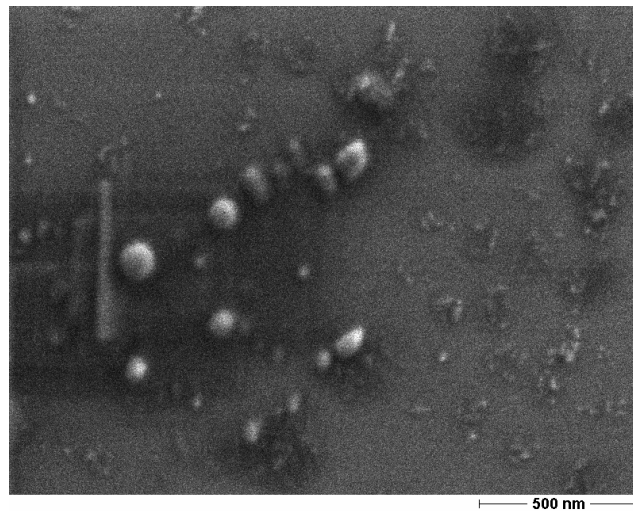


Abb. 138: REM-Bilder der unbeschichteten Eisenoxid-Nanopartikel, innerhalb von 30 sek. in einem Mischverhältnis von 1 zu 1 hergestellt.

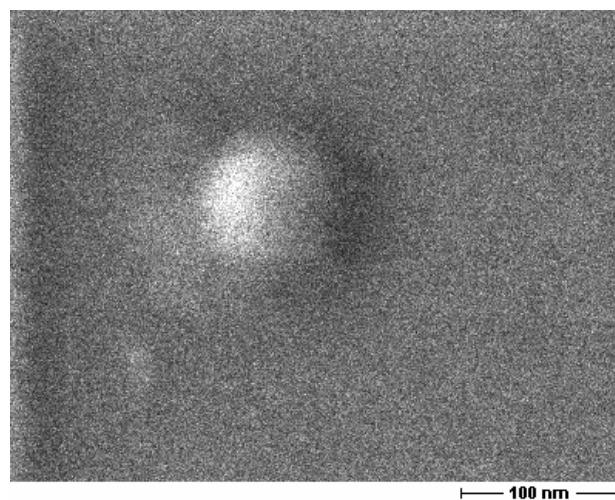


Abb. 139: REM-Bilder der unbeschichteten Eisenoxid-Nanopartikel, innerhalb von 150 sek. in einem Mischverhältnis von 1 zu 1 hergestellt.

7.3 Anhang zu den Ergebnisse der Mössbauer-Spektroskopie

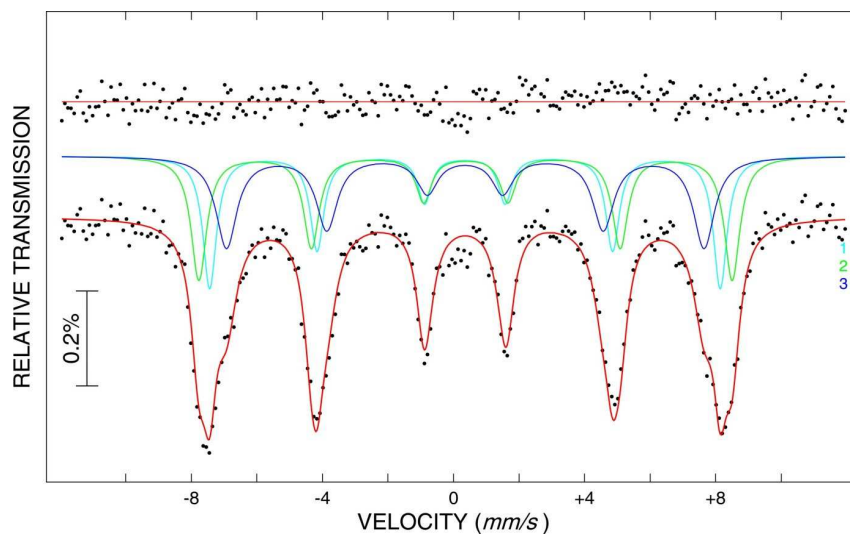


Abb. 140: Mössbauerspektrum der unbeschichteten Probe N 2, gemessen im Nullfeld und bei einer Temperatur von 4.3 K. Die Anpassung des Spektrums erfolgte mit drei verschiedenen Sextetts.

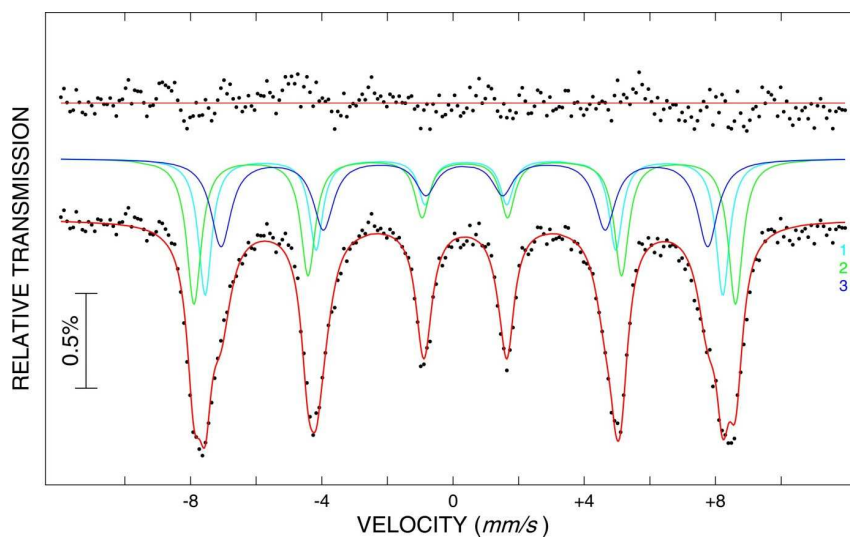


Abb. 141: Mössbauerspektrum der unbeschichteten Probe N 4, gemessen im Nullfeld und bei einer Temperatur von 4.3 K. Die Anpassung des Spektrums erfolgte mit drei verschiedenen Sextetts.

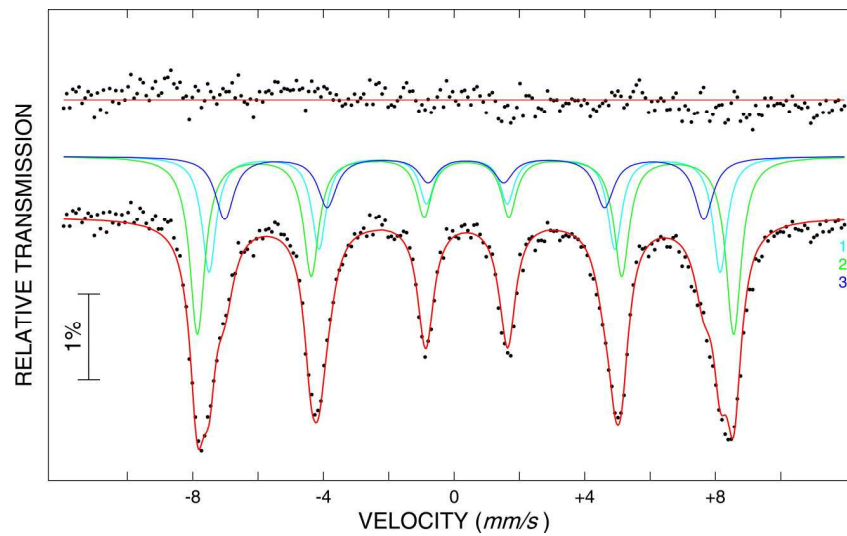


Abb. 142: Mössbauerspektrum der unbeschichteten Probe N 8, gemessen im Nullfeld und bei einer Temperatur von 4.3 K. Die Anpassung des Spektrums erfolgte mit drei verschiedenen Sextetts.

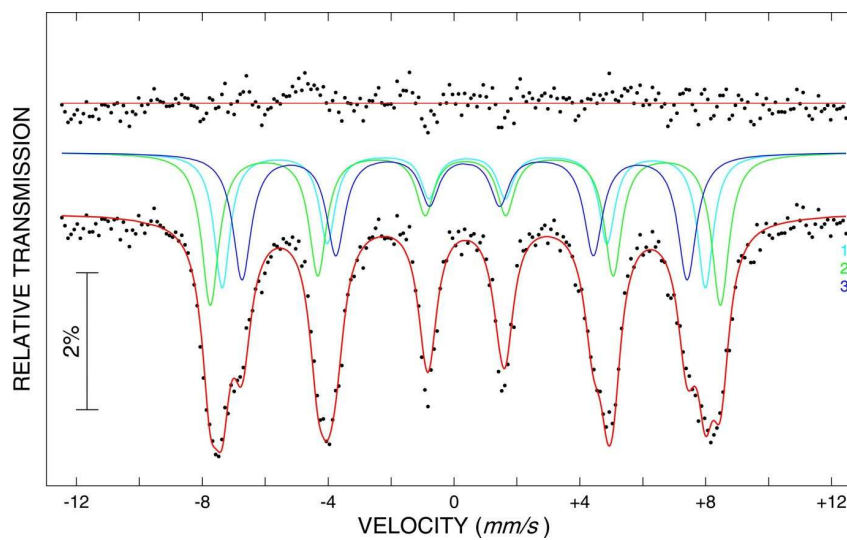


Abb. 143: Mössbauerspektrum der unbeschichteten Probe N 13, gemessen im Nullfeld und bei einer Temperatur von 4.3 K. Die Anpassung des Spektrums erfolgte mit drei verschiedenen Sextetts.

7.4 Anhang zur Charakterisierung der Polysiloxan-Nanokapseln mittels

REM

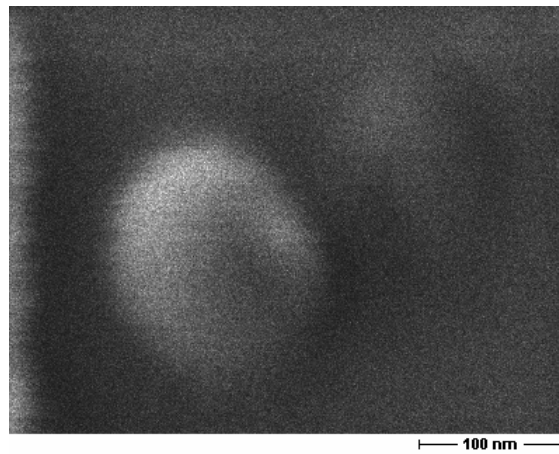


Abb. 144: REM-Aufnahme der Polysiloxan-Nanokapsel, die aus Nanopartikel innerhalb von 30 sek. hergestellt und mit 2 ml OTS (20mM) verkapselt wurden.

7.5 Anhang zu den Ergebnisse der Lagerstabilität der Polysiloxan-Nanokapseln

Um die Stabilität der Eisenoxid-Kerne nach der Polymerisation zu untersuchen, wurde im Abstand von 7 Tagen UV-Vis-Spektren von den jeweiligen Proben aufgenommen. Für jede Probe wurde die Absorption im Bereich der Plasmonresonanzbande, in unserem Fall 400 nm, ermittelt und gegen die Lagerdauer aufgetragen. Zum Vergleich zeigt Abbildung 145 bis 158 die entsprechende Auftragung für die Konzentrationsreihe der Polymerisation bei OTS, HTS, TTS und DTS auf 5-, 30-, 150- und 300-sek.-Partikeln.

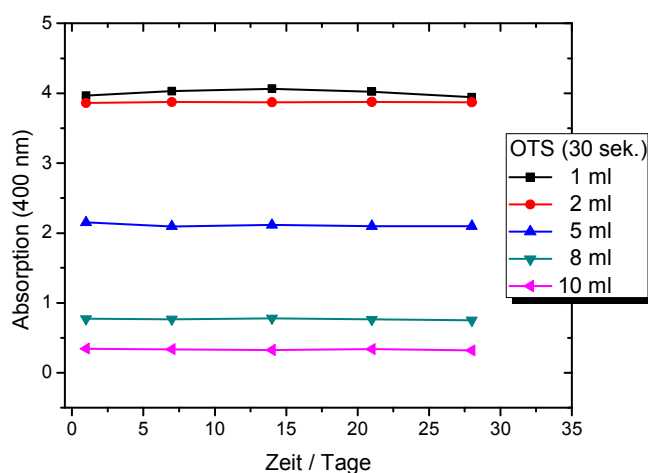


Abb. 145: Lagerstabilität von Polysiloxan-Nanokapseln, die aus Nanopartikeln innerhalb von 30 sek. in einem Mischverhältnis von 1 zu 1 hergestellt und mit unterschiedlichen Mengen an OTS verkapselt wurden.

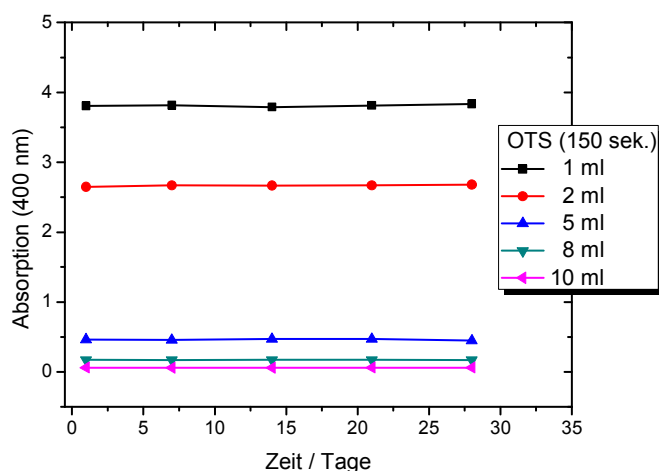


Abb. 146: Lagerstabilität von Polysiloxan-Nanokapseln, die aus Nanopartikeln innerhalb von 150 sek. in einem Mischverhältnis von 1 zu 1 hergestellt und mit unterschiedlichen Mengen an OTS verkapselt wurden.

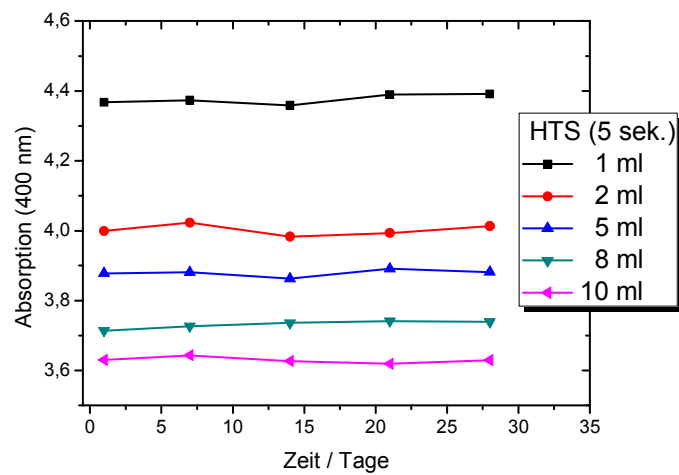


Abb. 147: Lagerstabilität von Polysiloxan-Nanokapseln, die aus Nanopartikeln innerhalb von 5 sek. in einem Mischverhältnis von 1 zu 1 hergestellt und mit unterschiedlichen Mengen an HTS verkapselt wurden.

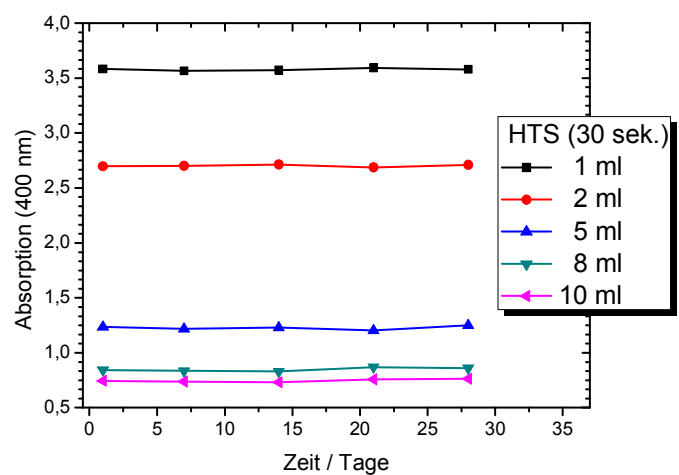


Abb. 148: Lagerstabilität von Polysiloxan-Nanokapseln, die aus Nanopartikeln innerhalb von 30 sek. in einem Mischverhältnis von 1 zu 1 hergestellt und mit unterschiedlichen Mengen an HTS verkapselt wurden.

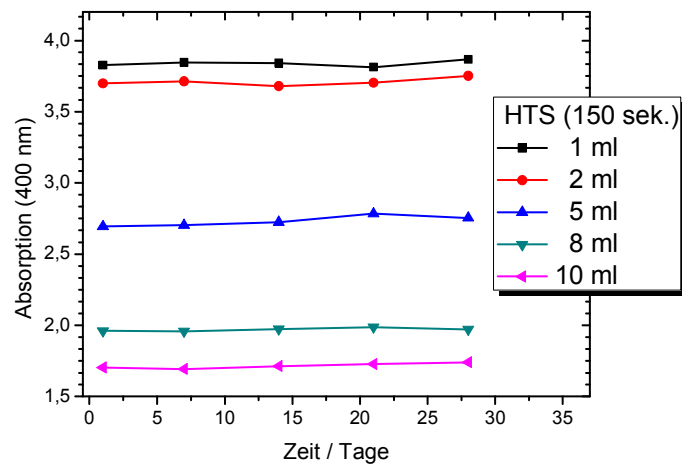


Abb. 149: Lagerstabilität von Polysiloxan-Nanokapseln, die aus Nanopartikeln innerhalb von 150 sek. in einem Mischverhältnis von 1 zu 1 hergestellt und mit unterschiedlichen Mengen an HTS verkapselt wurden.

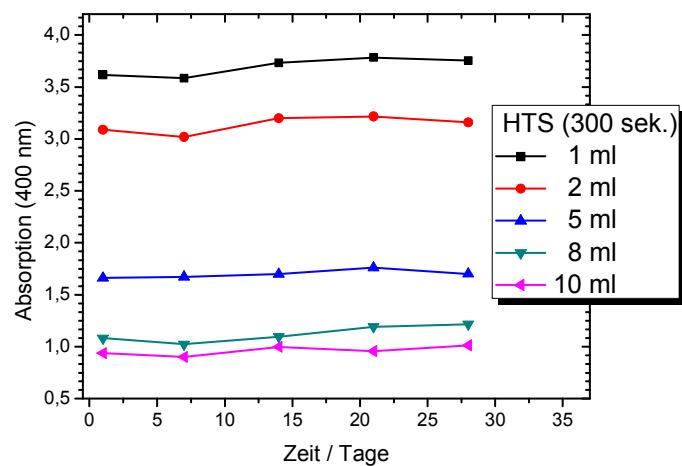


Abb. 150: Lagerstabilität von Polysiloxan-Nanokapseln, die aus Nanopartikeln innerhalb von 300 sek. in einem Mischverhältnis von 1 zu 1 hergestellt und mit unterschiedlichen Mengen an HTS verkapselt wurden.

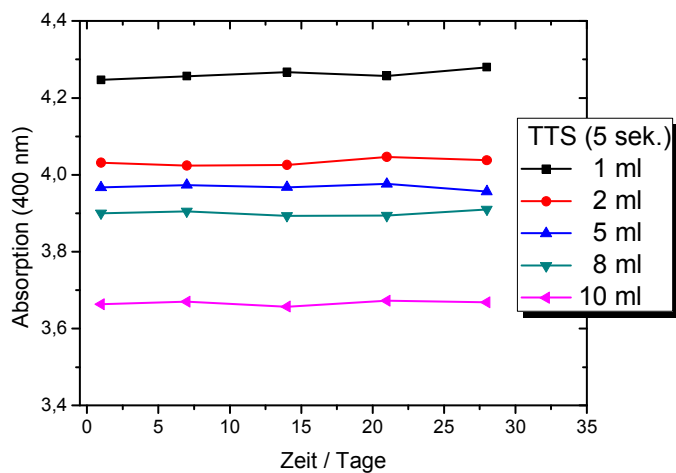


Abb. 151: Lagerstabilität von Polysiloxan-Nanokapseln, die aus Nanopartikeln innerhalb von 5 sek. in einem Mischverhältnis von 1 zu 1 hergestellt und mit unterschiedlichen Mengen an TTS verkapselt wurden.

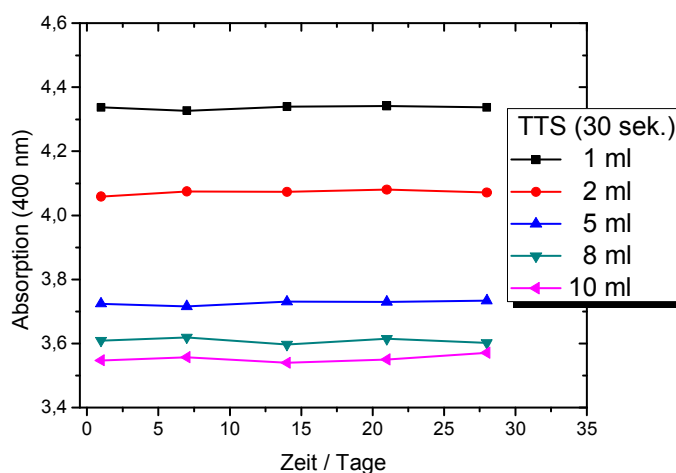


Abb. 152: Lagerstabilität von Polysiloxan-Nanokapseln, die aus Nanopartikeln innerhalb von 30 sek. in einem Mischverhältnis von 1 zu 1 hergestellt und mit unterschiedlichen Mengen an TTS verkapselt wurden.

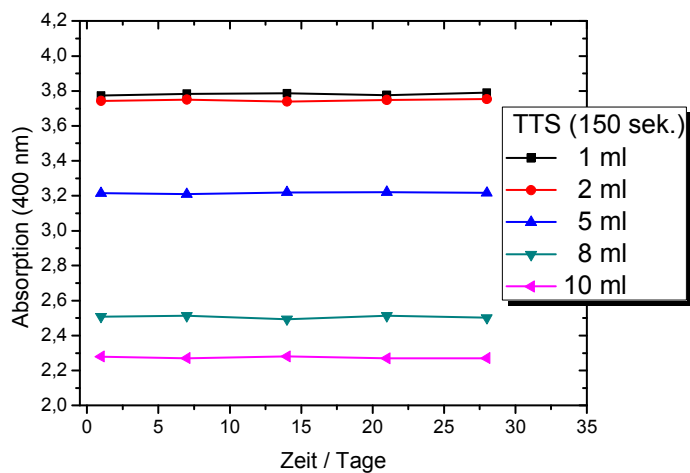


Abb. 153: Lagerstabilität von Polysiloxan-Nanokapseln, die aus Nanopartikeln innerhalb von 150 sek. in einem Mischverhältnis von 1 zu 1 hergestellt und mit unterschiedlichen Mengen an TTS verkapselt wurden.

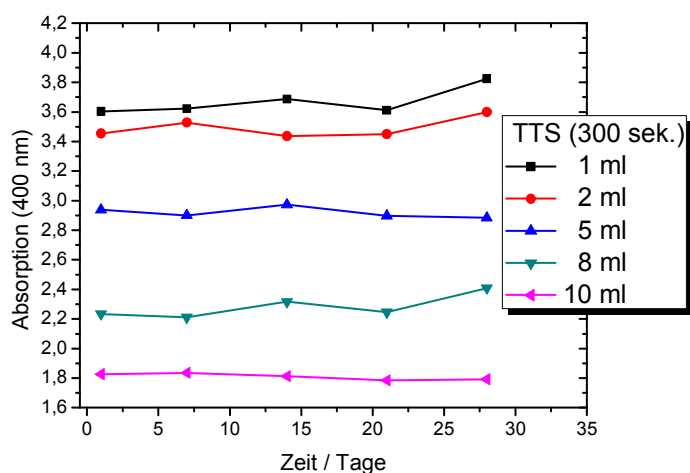


Abb. 154: Lagerstabilität von Polysiloxan-Nanokapseln, die aus Nanopartikeln innerhalb von 300 sek. in einem Mischverhältnis von 1 zu 1 hergestellt und mit unterschiedlichen Mengen an TTS verkapselt wurden.

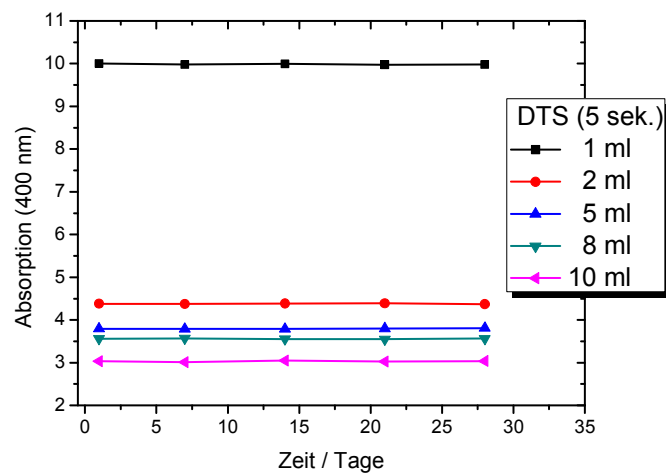


Abb. 155: Lagerstabilität von Polysiloxan-Nanokapseln, die aus Nanopartikeln innerhalb von 5 sek. in einem Mischverhältnis von 1 zu 1 hergestellt und mit unterschiedlichen Mengen an DTS verkapselt wurden.

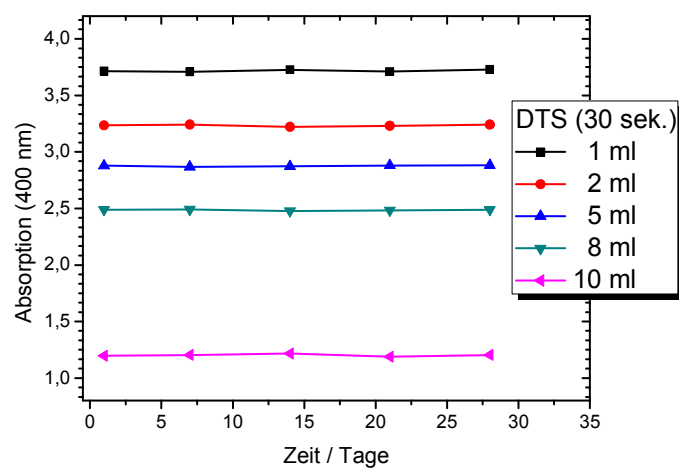


Abb. 156: Lagerstabilität von Polysiloxan-Nanokapseln, die aus Nanopartikeln innerhalb von 30 sek. in einem Mischverhältnis von 1 zu 1 hergestellt und mit unterschiedlichen Mengen an DTS verkapselt wurden.

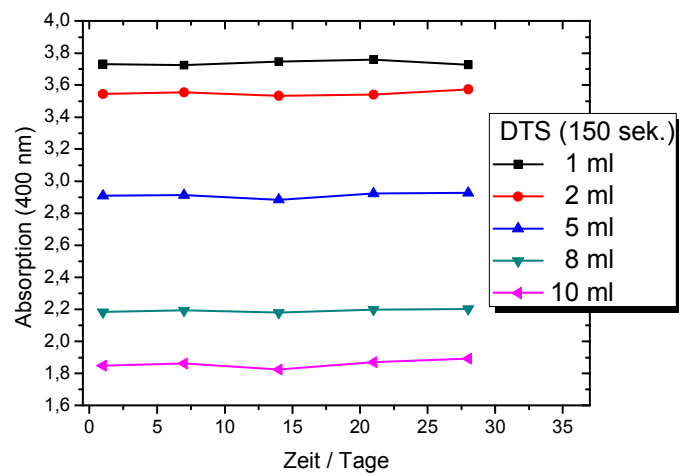


Abb. 157: Lagerstabilität von Polysiloxan-Nanokapseln, die aus Nanopartikeln innerhalb von 150 sek. in einem Mischverhältnis von 1 zu 1 hergestellt und mit unterschiedlichen Mengen an DTS verkapselt wurden.

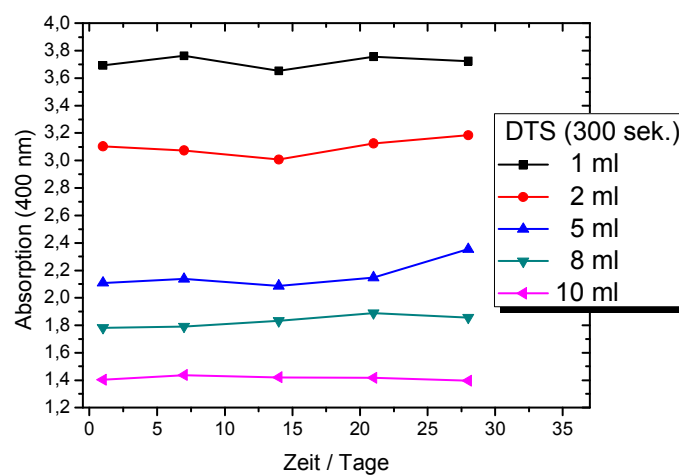


Abb. 158: Lagerstabilität von Polysiloxan-Nanokapseln, die aus Nanopartikeln innerhalb von 300 sek. in einem Mischverhältnis von 1 zu 1 hergestellt und mit unterschiedlichen Mengen an DTS verkapselt wurden.

7.6 Anhang zur Charakterisierung der verkapselten Mikroemulsion 1
mittels REM

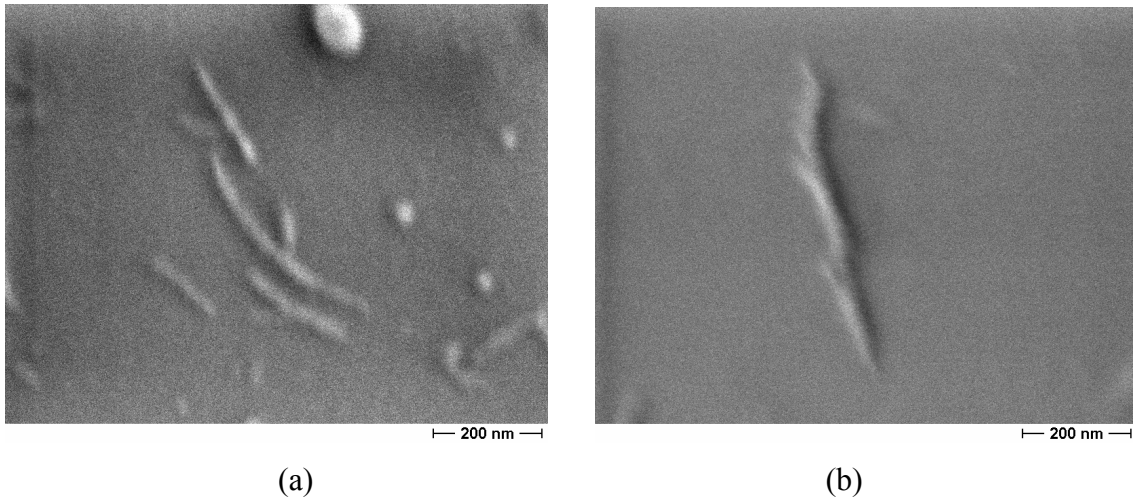


Abb. 159: Die Bilder (a) und (b) zeigen die REM-Aufnahmen von der ME 1, die in ihrer wässrigen Phase 0.8 ml FeSO_4 enthält und mit 1 ml OTS verkapselt wurde.

8 Liste der Variablen und Abkürzungen**8.1 Chemikalien und Apparaturen**

AFM	Atomic Force Microscopy bzw. Atomkraftmikroskopie
AOT	Aerosol OT oder Di-(2-ethylhexyl)-natriumsulfosuccinat
3-APTES	(3-Aminopropyl)-triethoxysilan
3-APTMS	(3-Aminopropyl)trimethoxysilan
ATMS	Allyltrimethoxysilan
11-AUTS	11-Acetoxyundecyltrichlorsilan
Butyl TS	Butyltrichlorsilan
p-t-BPETS	p-t-Butylphenethyltrichlorsilan
Co	Cobalt
Decyl TS	n-Decyltrichlorsilan
DLS	Dynamische Lichtstreuung
DPDS	Diphenyldichlorsilan
DTS	n-Dodecyltrichlorsilan
Ethyl TS	Ethyltrichlorsilan
Fe	Eisen
FeCl ₂	Eisen(II)chlorid
FeCl ₃	Eisen(III)chlorid
FeO	Wüstit
α -Fe ₂ O ₃	Hämatit
γ -Fe ₂ O ₃	Maghemit
Fe ₃ O ₄	Magnetit
Fe(OH) ₂	Eisenhydroxid
FeSO ₄	Eisen(II)sulfat
HCl	Salzsäure
Hexyl TS	Hexyltrichlorsilan
HTES	Hexadecyltriethoxysilan
HTS	n-Hexadecyltrichlorsilan
MEUTS	Methoxyethoxyundecyltrichlorsilan
3-MPTMS	3-Mercaptopropyltrimethoxysilan
11-MUTMS	11-Mercaptoundecyltrimethoxysilan

NaCl	Natriumchlorid
NaOH	Natriumhydroxid
NH ₃	Ammoniak
O ₂	Sauerstoff
Octyl TS	n-Octyltrichlorsilan
ODTMS	n-Octadecyltrimethoxysilan
OH	Hydroxid
7-OTMS	7-Octenyltrimethoxysilan
OTS	n-Octadecyltrichlorsilan
PCS	Photonenkorrelations Spektroskopie
Propyl TS	n-Propyltrichlorsilan
PTS	Phenyltrichlorsilan
QELS	Quasielastische Lichtstreuung
REM	Raterelektronenmikroskop
Rh	Rhodium
SANS	Kleinwinkel-Neutronenstreuung
SLS	Statische Lichtstreuung
STM	Scanning Tunneling Microscopy
TEM	Transmissionelektronenmikroskop
TEVS	Triethoxyvinylsilan
TTS	Tetradecyltrichlorsilan
UTS	Undecyltrichlorsilan

8.2 Große lateinische Buchstaben

<i>A</i>	Scherfläche
AKF	Autokorrelationsfunktion
<i>B</i>	magnetische Induktion oder Flußdichte
<i>B</i> _{eff}	effektiver Hyperfeinfeld
<i>B</i> _{ext}	externes Magnetfeld
<i>B</i> _{hf}	intrinsicher Hyperfeinfeld
<i>D</i>	translatorische Diffusionskoeffizient
<i>E</i>	Extinktion

E_0	Übergangsenergie
E_A	Energie im Absorber
E_a	angeregter Zustand
EFG	elektrischen Feldgradienten
E_g	Grundzustand
E_R	Rückstoßenergie
E_S	Energie in der Quelle
F	Kraft
G	Korrelationsfunktion
	Schubmodul
G'	Speichermodul
G''	Verlustmodul
Gl.	Gleichung
H	magnetische Feldstärke
HLB	Hydrophilic Lipophilic Balance
I	Intensität
	Kern-Spinquantenzahl
I_0	Intensität des eintretenden Lichtstrahls
IS	Isomerieverschiebung
J	Coulomb-Term
	magnetische Polarisation
K	Kelvin
LVE-Bereich	linear-viskoelastischer Bereich
M	Magnetisierung
	Masse
	Molar
ME	Mikroemulsion
MS	Magnetische Aufspaltung
N	Newton
N_A	Avogadro Zahl
NP	Nanopartikel
O/W	Öl-in-Wasser
PDI	Polydispersitätsindex
P(θ)	innerpartikuläre Interferenzfunktion

Q	Quadrupolmoment
QS	Quadrupolaufspaltung
R	Linienintensitätsverhältnis
R_h	hydrodynamischen Radius
RT	Raumtemperatur
T	Temperatur
	Tesla
T_B	Blocking-Temperatur
T_c	Curie-Temperatur
T_V	Verwey-Temperatur
UV	Ultra-Violettes-Licht
V	Volumen
Vis	sichtbares Licht (visible)
W/O	Wasser-in-Öl

8.3 Kleine lateinische Buschstaben

bidest.	bidestilliert
c	Konzentration
	Lichtgeschwindigkeit
cm	Zentimeter
cmc	kritische Mizellbildungskonzentration
d	Schichtdicke
	Teilchendurchmesser
f	Debye-Waller-Faktor
h	Abstand
	Höhe
	Plancksche Konstante
	Stunde
k_B	Boltzmann Konstante
keV	Kilo Elektronen Volt
m	Masse
	Meter

m_I	Spinquantenzahl
min.	Minute
mind.	mindestens
mL	Milliliter
mM	Millimolar
mm/s	Millimeter pro Sekunde
mW	Millivolt
n	Anzahl
	Brechungsindex
nm	Nanometer
p	Impuls
$p_w(M)$	Masseverteilungsfunktion
q	Streuvektor
s	Auslenkung
	Sekunde
	Trägheitsradius
sek.	Sekunde
t	Zeit
v	Geschwindigkeit
x	Abstand

8.4 Große griechische Buchstaben

Γ	Linienbreite
Δ	Quadrupol-Kernniveauverschiebung
θ	Streuwinkel
Φ	Fluß

8.5 Kleine griechische Buschstaben

α	Absorptionskoeffizient
γ	Deformation

$\dot{\gamma}$	Scherrate
γ_0	Deformationsamplitude
γ_1	Grenzamplitude
δ	Isomerieverschiebung
ε	molarer dekadischer Absorptionskoeffizient
	Quadrupol-Linienverschiebung
η	Scherviskosität
	Viskosität
η^*	komplexe Viskosität
κ	Suszeptibilität
λ	Wellenlänge
μm	Mikrometer
μ'	2-dimensionales Speichermodul
μ''	2-dimensionales Verlustmodul
μ_r	dimensionslose Proportionalitätskonstante oder Permeabilitätszahl
ν	Frequenz
ρ	Dichte des Teilchens
σ_0	Schubspannungsamplitude
τ	Korrelationszeit
	Relaxationszeit
	Schubspannung
	Zeitintervall
τ_0	preexponentieller Faktor (Größenordnung 10^{-9} - 10^{-11} s)
τ_m	Kern-Larmor-Präzessionszeit
ψ_0	Grundzustand
ψ_1	angeregter Zustand
ω	Kreisfrequenz

9 Literatur

- [1] S. Shylesh, V. Schünemann und W. R. Thiel, Magnetisch abtrennbare Nanokatalysatoren: Brücken zwischen homogener und heterogener Katalyse, *Angew. Chem.*, 122, 3504-3537, **2010**
- [2] *Chemie Ingenieur Technik*, Herstellung maßgeschneiderter Nanopartikel durch Fällung in Mikroemulsionen, Vol. 79 (3), 229-232, **2007**
- [3] *Apotehekenzeitschrift Gesundheit*, Nanokapseln: Science-Fiction, die es wirklich gibt, **2005**
- [5] *Chemie Ingenieur Technik-CIT*, Vol. 70 (9), S. 1114-1114
- [6] A. H. Lu, E. L. Salabas und F. Schüth, Magnetische Nanopartikel: Synthese, Stabilisierung, Funktionalisierung und Anwendung, *Angew. Chem.*, 119, 1242-1266, **2007**
- [7] I. Koleva, *Struktur und Dynamik zweidimensionaler Netzwerke und Mikrokapseln*, Diplomarbeit, Dortmund, **2007**
- [8] M. J. Schwuger and K. Stickdorn, Microemulsions in Technical Processes *Chem. Rev.*, 95, 849-864, **1995**
- [9] K. De Tapas, A. Maitra, Solution behaviour of Aerosol OT in non-polar solvents, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 59, 95-193, **1995**
- [10] Dr. G. Gawalek, *Tenside*, Akademie Verlag, Berlin, **1975**
- [11] K. Shinoda, M. Masaki and Y. Shibata, Ionic Surfactants in Soluble in Hard Water and in Hydrocarbons: Behavior of Organized Surfactant Solutions as a Function of the Hydrophilic-Lipophilic Balance, *J. Phys. Chem.*, 90, 1228-1230, **1986**
- [12] U. Pfüller, *Mizellen-Vesikel-Mikroemulsionen*, Springer Verlag, Band XXII, Berlin, **1986**
- [13] E. E. Carpenter, C. T. Seip, C. J. O'Connor, Magnetism of nanophase metal and metal alloy particles formed in ordered phases, *J. Appl. Phys.*, Vol. 85 (8), 5184-5186, **1999**
- [14] S. H. Chen and S. M. Choj, Measurements of the Curvatures of Random Surfaces by Scattering Experiments: The Case of Bicontinuous Microemulsions, *Chinese J. of Phys.*, Vol. 35 (4), 527-540, **1997**
- [15] D. Langevin, Microemulsions, *Acc. Chem. Res.*, 21 (7), 255-260, **1988**

-
- [16] K. M. McGrath, D. M. Dabbs, N. Yao, I. A. Aksay, S. M. Gruner, Formation of Silicate L₃ Phase with Continuously Adjustable Pore Sizes, *Science*, Vol. 277 (5325), 552-556, **1997**
- [17] C. Solans, M. J. Garcia-Celma, Surfactants for microemulsions, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, Vol. 2 (5), 464-471, **1997**
- [18] H.-D. Dörfler, *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme*, Springer, Berlin, **2002**
- [19] M. Antonietti, W. Bremser, D. Müschenborn, C. Rosenauer, B. Schopp, Synthesis and Size Control of Polystyrene Latices via Polymerization in Microemulsion, *Macromolecules*, Vol. 24 (25), 6636-6643, **1991**
- [20] M. Antonietti, S. Lohmann, C. Van Niel, Polymerization in Microemulsion. 2. Surface Control and Functionalization of Microparticles, *Macromolecules*, Vol. 25 (3), 1139-1143, **1992**
- [21] C. A. Katz, Z. J. Calzola, J. K. N. Mbindyo, Structure and Solvent Properties of Microemulsions, *J. of Chem. Education*, Vol. 85 (2), 263-265, February **2008**
- [22] P. Raveendran, J. Fu, S. L. Wallen, Completely Green Synthesis and Stabilization of Metal Nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 125 (46), 13940-13941, **2003**
- [23] M. J. Rosen, H. Wang, P. Shen, Y. Zhu, Ultralow Interfacial Tension for Enhanced Oil Recovery at very low Surfactant Concentrations, *Langmuir*, Vol. 21 (9), 3749-3756, **2005**
- [24] H. Rehage, Biomimetrische Synthesen von Nanomaterialien, Selbstorganisation von Tensiden, *Chem. Unserer Zeit*, 39, 36-44, **2005**
- [25] T. Dwars, E. Paetzold und G. Oehme, Reaktion in micellaren Systemen, *Angew. Chem.*, 117, 7338-7364, **2005**
- [26] S.-H. Chung, D.-W. Lee, M.-S. Kim, K.-Y. Lee, The synthesis of silica and silica-ceria, core-shell nanoparticles in a water-in-oil (W/O) microemulsion composed of heptane and water with the binary surfactants AOT and NP-5, *J. of Colloid and Interface Science*, Vol. 355 (1), 70-75, **2011**
- [27] M. A. Sedgwick, A. M. Trujillo, N. Hendricks, N. E. Levinger, and D. C. Crans, Coexisting Aggregates in Mixed Aerosol OT and Cholesterol Microemulsions, *Langmuir*, Vol. 27 (3), 948-954, **2011**
- [28] M. Zulauf and H.-F. Eicke, Inverted Micelles and Microemulsions in the Ternary System H₂O/Aerosol-OT/Isooctane as Studied by Photon Correlation Spectroscopy, *The J. of Phys. Chem.*, Vol. 83 (4), 480-486, **1979**

- [29] B. Baruah, J. M. Roden, M. Sedgwick, N. M. Correa, D. C. Crans, and N. E. Levinger, When Is Water Not Water? Exploring Water Confined in Large Reverse Micelles Using a Highly Charged Inorganic Molecular Probe, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 128 (39), 12758-12765, **2006**
- [30] A. Maitra, Dinesh, P. K. Patanjali and M. Varshney, Head Group Interaction in Membrane-Cholesterol Association: Studies in Aerosol OT Model Membrane System by ^{13}C Chemical Shifts, Relaxation and Nuclear Overhauser Enhancement Effects, *Colloids and Surfaces*, Vol. 20 (3), 211-219, **1986**
- [31] D. C. Crans, A. M. Trujillo, S. Bonetti, C. D. Rithner, B. Baruah, and N. E. Levinger, Penetration of Negatively Charged Lipid Interfaces by the Doubly Deprotonated Dipicolinate, *J. Org. Chem.*, Vol. 73 (24), 9633-9640, **2008**
- [32] M. L. Stahla, B. Baruah, D. M. James, M. D. Johnson, N. E. Levinger, and D. C. Crans, ^1H NMR Studies of Aerosol-OT Reverse Micelles with Alkali and Magnesium Counterions: Preparation and Analysis of MAOTs, *Langmuir*, Vol. 24 (12), 6027-6035, **2008**
- [33] J. Fäder and B. M. Ladanyi, Molecular Dynamics Simulations of the Interior of Aqueous Reverse Micelles, *J. Phys. Chem. B*, Vol. 104 (5), 1033-1046, **2000**
- [34] P. A. Pieniazek, Y.-S. Lin, J. Chowdhary, B. M. Ladanyi, and J. L. Skinner, Vibrational Spectroscopy and Dynamics of Water Confined inside Reverse Micelles, *J. Phys. Chem. B*, Vol. 113 (45), 15017-15028, **2009**
- [35] W. Zhang, X. Qiao, J. Chen, Synthesis of nanosilver colloidal particles in water/oil microemulsion, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 299, 22-28, **2007**
- [36] D. A. Kelkar and A. Chattopadhyay, Depth-Dependent Solvent Relaxation in Reverse Micelles: A Fluorescence Approach, *J. Phys. Chem. B*, Vol. 108 (32), 12151-12158, **2004**
- [37] C. Destrée, J. Ghijsen, and J. B. Nagy, Preparation of Organic Nanoparticles Using Microemulsions: Their Potential Use in Transdermal Delivery, *Langmuir*, Vol. 23 (4), 1965-1973, **2007**
- [38] A. S. Klymchenko, and A. P. Demchenko, Probing AOT Reverse Micelles with Two-Color Fluorescence Dyes Based on 3-Hydroxychromone, *Langmuir*, Vol. 18 (15), 5637-5639, **2002**
- [39] U. Schwertmann, R.M Cornell: *Iron Oxides in the Laboratory*, Wiley-VCH-Verlag, Weinheim, **2000**

- [40] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, 3. Auflage, de Gruyter, Berlin, **1994**
- [41] R. Benedix, *Bauchemie, Einführung in die Chemie für Bauingenieure und Architekten*, 4. Auflage, Vieweg+Teubner, Wiesbaden, **2008**
- [42] H. Saalfeld, *Naturwissenschaften, Zur Korundstruktur*, Vol. 48 (1), **1961**
- [43] A. Muan, E. F. Osborn, *Phase Equilibria Among Oxides in Steelmaking*, Addison-Wesley Publishing Company, Inc., **1965**
- [44] S. Mann, N. H. C. Sparks, S. B. Couling and M. C. Larcombe, Crystallochemical Characterization of Magnetic Spinel prepared from Aqueous Solution, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, Vol. 85 (9), 3033-3044, **1989**
- [45] M. Kiyama, Conditions for the Formation of Fe₃O₄ by the Air Oxidation of the Fe(OH)₂ Suspensions, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, Vol. 47 (7), 1646-1650, **1974**
- [46] J. P. Jolivet, P. Belleville, E. Tronc, J. Livage, Influence of Fe(II) on the formation of the spinel iron oxide in alkaline medium, *Clays and Clay Miner.*, Vol. 40 (5), 531-539, **1992**
- [47] W.v. Münch, *Werkstoffe der Elektrotechnik*, 8. Auflage, Teubner, Stuttgart, **2000**
- [48] H. Lindner, *Grundriß der Festkörperphysik*, Vieweg, Braunschweig, **1979**
- [49] A. Shukla, P. Degen, H. Rehage, Synthesis and Characterization of Monodisperse Poly(organosiloxane) Nanocapsules with or without Magnetic Cores, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 129 (26), 8056-8057, **2007**
- [50] N. N. Nassar and M. M. Husein, Study and Modeling of Iron Hydroxide Nanoparticle Uptake by AOT (w/o) Microemulsions, *Langmuir*, Vol. 23 (26), 13093-13103, **2007**
- [51] C. Ude, M. S. Zsilavec, Chemie und Eigenschaften Eisen-, Calcium- und Magnesium-Salze, *Pharm. Unserer Zeit*, Vol. 3 (38), 224-231, **2009**
- [52] A. Hahn, Essenziell und toxisch Physiologische Bedeutung von Eisen, Vol. 3 (38), 232-239, **2009**
- [53] M. Helm, S. Wölfl, *Instrumentelle Bioanalytik Eine Einführung für Biologen, Biochemiker, Biotechnologen und Pharmazeuten*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2007**
- [54] R. Zboril, M. Mashlan, D. Petridis, Iron(III) Oxides from Thermal Processessynthesis, Structural and Magnetic Properties, Mössbauer Spectroscopy Characterization, and Applications, *Chem. Mater.*, Vol. 14 (3), 969-982, **2002**

- [55] T. J. Daou, J. M. Greneche, S. J. Lee, S. Lee, C. Lefevre, S. B. Colin, and G. Pourroy, Spin Canting of Maghemite Studied by NMR and In-Field Mössbauer Spectrometry, *J. Phys. Chem. C*, Vol. 114 (19), 8794-8799, **2010**
- [56] A. M. Jubb and H. C. Allen, Vibrational Spectroscopic Characterization of Hematite, Maghemite and Magnetite Thin Films Produced by Vapor Deposition, *Applied Materials & Interfaces*, Vol. 2 (10), 2804-2812, **2010**
- [57] C. Pecharromás, T. G. Carreno, J. E. Iglesias, The Infrared Dielectric Properties of Maghemite γ -Fe₂O₃, from Reflectance Measurement on Pressed Powders, *Phys. Chem. Minerals*, Vol. 22 (1), 21-29, **1995**
- [58] M. E. Fleet, The Structure of Magnetite, *Acta Cryst. B*, Vol. 37, 917-920, **1981**
- [59] H. Goesmann und C. Feldmann, Nanopartikel-Funktionsmaterialien, *Angew. Chem.*, 122, 1402-1437, **2010**
- [60] D. Horn und J. Rieger, Organische Nanopartikel in wässriger Phase-Theorie, Experiment und Anwendung, *Angew. Chem.*, 113, 4460-4492, **2001**
- [61] S. Ceylan, C. Friese, C. Lammel, K. Mazac und A. Kirschning, Induktives Heizen in der organischen Synthese durch Verwendung funktionalisierter magnetischer Nanopartikel in Mikroreaktoren, *Angew. Chem.*, 120, 9083-9086, **2008**
- [62] I. W. Hamley, Nanotechnologie mit weichen Materialien, *Angew. Chem.*, 115, 1730-1752, **2003**
- [63] J. Baier, J. Koetz, S. Kosmella, B. Tiersch, and H. Rehage, Polyelectrolyte-Modified Inverse Microemulsions and Their Use as Templates for the Formation of Magnetite Nanoparticles, *J. Phys. Chem. B*, Vol. 111 (29), 8612-8618, **2007**
- [64] P. A. Dresco, V. S. Zaitsev, R. J. Gambino, and B. Chu, Preparation and Properties of Magnetite and Polymer Magnetite Nanoparticles, *Langmuir*, Vol. 15 (6), 1945-1951, **1999**
- [65] H. S. Lee and W. C. Lee, T. Furubayashi, A comparison of coprecipitation with microemulsion methods in the preparation of magnetite, *J. of Applied Physics*, Vol. 85 (8), 5331-5233, **1999**
- [66] C. T. Seip, E. E. Carpenter, and C. J. O' Connor, V. T. John and S. Li, Magnetic Properties of a Series of Ferrite Nanoparticles Synthesized in Reverse Micelles, *IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS*, Vol. 34 (4), 1111-1113, **1998**
- [67] X. Jia, D. Chen, X. Jiao and S. Zhai, Environmentally-friendly preparation of water-dispersible magnetite nanoparticles, *Chem. Commun.*, Vol. 8, 968-970, **2009**

- [68] K. Nishio, M. Ikeda, N. Gokon, S. Tsubouchi, H. Narimatsua, Y. Mochizuki, S. Sakamoto, A. Sandhu, M. Abe, H. Handa, Preparation of size-controlled (30–100 nm) magnetite nanoparticles for biomedical applications, *J. of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 310 (2), 2408-2410, **2007**
- [69] M. Asada, Y. Hara, Y. Kuroda, S. Tanaka, T. Horikawa, and Y. Miyake, Preparation of Spherical Magnetic Mesoporous Silica Containing Magnetite Nanoparticles by Phase Transfer, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 48 (5), 2577-2582, **2009**
- [70] Y. Bai, B. Teng, S. Chen, Y. Chang, Z. Li, Preparation of Magnetite Nanoparticles Coated with an Amphiphilic Block Copolymer: A Potential Drug Carrier with a Core-Shell-Corona Structure for Hydrophobic Drug Delivery, *Macromol. Rapid Commun.*, Vol. 27 (24), 2107-2112, **2006**
- [71] D. Rabelo, E. C. D. Lima, and A. C. Reis, W. C. Nunes and M. A. Novak, V. K. Garg, A. C. Oliveira, and P. C. Morais, Preparation of Magnetite Nanoparticles in Mesoporous Copolymer Template, *Nano Letters*, Vol. 1 (2), 105-108, **2001**
- [72] M. Ma, Y. Zhang, W. Yu, H. Y. Shen, H. Q. Zhang, N. Gu, Preparation and characterization of magnetite nanoparticles coated by amino silane, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, Vol. 212 (2-3), 219-226, **2003**
- [73] D. L. Leslie-Pelecky, R. D. Rieke, Magnetic Properties of Nanostructured Materials, *Chem. Mater.*, Vol. 8 (8), 1770-1783, **1996**
- [74] A. C. Grimsdale und K. Müllen, Die Chemie organischer Nanomaterialien, *Angew. Chem.*, 117, 5732-5772, **2005**
- [75] I. Manners, Polymere und das Periodensystem: neue Entwicklungen bei anorganischen Polymeren, *Angew. Chem.*, 108, 1712-1731, **1996**
- [76] J. Ackermann und V. Damrath, Chemie und Technologie der Silicone II Herstellung und Verwendung von Siliconpolymeren, *Chemie in unserer Zeit*, 23. Jahrg., Nr. 3, **1989**
- [77] W. Noll, Zur Chemie und Technologie der Silicone, *Angew. Chem.*, 66. Jahrgang, Nr. 2, 41-64, **1954**
- [78] W. Noll, *Chemie und Technologie der Silicone*, 2. Auflage, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr., **1968**
- [79] *Silicone Chemie und Technologie*, Symposium am 28. April 1989, Vulkan-Verlag, Essen, **1989**

- [80] H. Reuther, *Silikone ihre Eigenschaften und ihre Anwendungsmöglichkeiten*, 2. Auflage, Verlag Theodor Steinkopff, Dresden, **1969**
- [81] E.G. Rochow, *Silicium und Silicone*, Springer-Verlag, Berlin, **1991**
- [82] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, VCH, Weinheim, 1. Auflage **1987**
- [83] T. Engel, P. Reid, *bc chemie Physikalische Chemie*, PEARSON Studium, München, **2006**
- [84] Dr. Rolf Nitzsche, *Dynamische Lichtstreuung (DLS)*, Intensivkurs-Theorie, Möglichkeiten, Grenzen und Anwendungen, Malvern Instruments Ltd.
- [85] H. Dautzenberg, M. Hartmann und H. Koch, Zur Lichtstreuung an Polymerdispersionen Teil 1. Theoretische Untersuchung zur Auswertung von Streulichtkurven nach der Rayleigh-Debye-Näherung und Mie Theorie, *Acta Polymerica* 30, Heft 5, **1979**
- [86] M. Kerker, *The Scattering of Light and other Electromagnetic Radiation*, New York, Academic Press, **1969**
- [87] G. Mie, *Ann. Phys.*, 25, 377-445, **1908**
- [88] H. Lindner, O. Glatter, Determination of Absolute Intensity and Molecular Weight of Small Colloidal Particles in the Presence of Some Large Aggregates. A Combined Study Using Static and Dynamic Light Scattering, *Particle & Particle Systems Characterization*, Vol. 17 (3), 89-95, **2000**
- [89] G. Schwedt, *Analytische Chemie Grundlagen, Methoden und Praxis*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1995**
- [90] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methode in der organischen Chemie*, 7. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2005**
- [91] R. L. Mössbauer, Kernresonanzfluoreszenz von Gammastrahlung in Ir^{191} , *Z. Physik*, Band 151, 124-143, **1958**
- [92] R. L. Mössbauer, Kernresonanzabsorption von Gammastrahlung in Ir^{191} , *Naturwissenschaften*, Vol. 45 (22), 538-539, **1958**
- [93] R. L. Mössbauer, Kernresonanzabsorption von Gammastrahlung in Ir^{191} , *Z. Naturforschung Part A*, Vol. 14 (3), 211-216, **1959**
- [94] H. Wegener, *Der Mössbauer Effekt und seine Anwendungen in Physik und Chemie*, Hochschultaschenbücher Verlag, Mannheim, **1966**
- [95] D. Barb, W. Meisel, *Grundlagen und Anwendungen der Mössbauerspektroskopie*, Akademie Verlag, Berlin, **1980**

- [96] P. Gütlich, Physikalische Methoden in der Chemie: Mößbauer-Spektroskopie I, *Chemie in unserer Zeit*, Vol. 4 (5), 133-144, **1970**
- [97] E. Fluck, *Die Kernmagnetische Resonanz und ihre Anwendung in der Anorganischen Chemie*, Band V, Springer Verlag, Berlin, **1963**
- [98] P. Gütlich, R. Link, A. Trautwein, *Mössbauer spectroscopy and transition metal chemistry*, Springer Verlag, Berlin, **1978**
- [99] G. M. Da Costa, E. De Grave, P. M. A. de Bakker, and R. E. Vandenberghe, Influence of Nonstoichiometry and the Presence of Maghemite on the Mössbauer Spectrum of Magnetite, *Clays and Clay Minerals*, Vol. 43 (6), 656-668, **1995**
- [100] J. M. Daniels and A. Rosencwaig, Mössbauer Spectroscopy of Stoichiometric and Non-Stoichiometric Magnetite, *J. Phys. Chem. Solids*, Vol. 30 (6), 1561-1571, **1969**
- [101] G. A. Sawatzky, F. Van Der Woude, and A. H. Morrish, Recoilless-Fraction Ratios for Fe^{57} in Octahedral and Tetrahedral Sites of a Spinel and a Garnet, *Phys. Rev.*, Vol. 183 (2), 383-386, **1969**
- [102] J. M. D. Coey, A. H. Morrish, and G. A. Sawatzky, A Mössbauer Study of Conduction in Magnetite, *J. Physique*, Vol. 32, C1-271, **1971**
- [103] H. Annerste and S. S. Hafner, Vacancy Distribution in Synthetic Spinel of Series Fe_3O_4 -Gamma- Fe_2O_3 , *Z. Kristallogr.*, Vol. 137 (5-6), 321-340, **1973**
- [104] E. Murad and U. Schwertmann, Temporal Stability of a Fine-Grained Magnetite, *Clays and Clay Miner.*, Vol. 41 (1), 111-113, **1993**
- [105] R. S. Hargrove and W. Kündig, Mossbauer Measurements of Magnetite below verwey Transition, *Solid State Commun.*, Vol. 8 (5), 303, **1970**
- [106] F. J. Berry, S. Skinner, and M. E. Thomas, Fe^{57} Mössbauer spectroscopic examination of a single crystal of Fe_3O_4 , *J. Phys.: Condens. Matter*, Vol. 10 (1), 215-220, **1998**
- [107] G. A. Sawatzky and J. M. D. Coey, A. H. Morrish, Mössbauer Study of Electron Hopping in Octahedral Sites of Fe_3O_4 , *J. Appl. Phys.*, Vol. 40 (3), 1402, **1969**
- [108] C. M. Srivastava, S. N. Shringi, and M. V. Babu, Mössbauer Study of the Low-Temperature Phase of Magnetite, *Phys. Stat. Sol. A-Applied Research*, Vol. 65 (2), 731-735, **1981**
- [109] I. Dèzsi, C. Fetzer, À. Gombkötö, I. Szücs, J. Gubicza, and T. Ungár, Phase transition in nanomagnetite, *J. Appl. Phys.*, Vol. 103 (10), 104312, **2008**

- [110] E. Murad, Magnetic properties of microcrystalline Iron(III) oxides and related materials as reflected in their Mössbauer spectra, *Phys. and Chem. of Minerals*, Vol. 23 (4-5), 248-262, **1996**
- [111] G. M. da Costa, E. De Grave, and R. E. Vandenberghe, Mössbauer Studies of Magnetite and Al-substituted Maghemites, *Hyperfine Interactions*, Vol. 117 (1-4), 207-243, **1998**
- [112] H. Giesekus, *Phänomenologische Rheologie Eine Einführung*, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, **1994**
- [113] Prof. Dr.-Ing. M. Pahl, Dr.-Ing. W. Gleißle, Dr. rer. nat. Hans-Martin Laun, Kunststofftechnik, *Praktische Rheologie der Kunststoffe und Elastomere*, VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf, **1991**
- [114] T. Mezger, *Das Rheologie Handbuch*, Vincentz Verlag, Hannover, **2000**
- [115] M. Husmann, *Polyorganosiloxanfilme zwischen fluiden Phasen*, Dissertation, Essen, **2001**
- [116] A. Walter, *Rheologische Methoden zur Bestimmung der mechanischen Eigenschaften von Polyamid-Mikrokapseln*, Dissertation, Essen, **1999**
- [117] P. L. Luisi, Enzyme als Gastmoleküle in inversen Micellen, *Angew. Chem.*, 97, 449-460, **1985**
- [118] P. Kampeis, M. Franzreb, M. Nesovic und S. H. Eberle, Einfluß der Temperatur auf die Bildung von Magnetit als Zusatzstoff für die Magnetseparation, *Acta hydrochim. hydrobiol.*, Vol. 25 (4), 173-178, **1997**
- [119] J. Tanori, M. P. Pileni, Control of the Shape of Copper Metallic Particles by Using a Colloidal System as Template, *Langmuir*, Vol. 13 (4), 639-646, **1997**
- [120] R. Winter, F. Noll, *Methoden der Biophysikalischen Chemie*, Teubner Verlag, Stuttgart, **1998**
- [121] A. Kueng, C. Kranz, A. Lugstein, E. Bertagnolli und B. Mizaikoff, Simultane topographische und elektrochemische Abbildung von Enzymaktivität mit integrierten AFM-SECM-Rasternahfeldsonden im AFM-Tapping-Modus, *Angew. Chem.*, 115, 3358-3360, **2003**
- [122] C. M. Lieber, J. Liu und P. E. Sheehan, Anorganische Materialien mit Hilfe von Rastersondenmikroskopen verstehen und manipulieren, *Angew. Chem.*, 108, 748-768, **1996**
- [123] J. Frommer, Rastertunnel- und Kraftmikroskopie in der Organischen Chemie, *Angew. Chem.*, 104, 1325-1357, **1992**

- [124] G. Friedbacher und H. Fuchs, Klassifikation der rastersondenmikroskopischen Verfahren, *Angew. Chem.*, 115, 5804-5820, **2003**
- [125] R. Holm, Abbildung und Analyse von Oberflächen mit Rasterelektronenmikroskop und Elektronenspektrometer, *Angew. Chem.*, Nr. 17/18, 632-645, 83, **1971**
- [126] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel, Tunneling through a controllable vacuum gap, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 40 (2), 178-180, **1982**
- [127] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel, Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy, *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 49 (1), 57-61, **1982**
- [128] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel, 7 x 7 Reconstruction on Si(111) Resolved in Real Space, *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 50 (2), 120-123, **1983**
- [129] G. Binnig, C. F. Quate, and Ch. Gerber, Atomic Force Microscope, *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 56 (9), 930-933, **1986**
- [130] R. A. Brand, Improving the Validity of Hyperfine Field Distributions from Magnetic-Alloys 1. Unpolarized Source, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Vol. 28 (3), 398-416, **1987**
- [131] R. A. Brand, Improving the Validity of Hyperfine Field Distributions from Magnetic-Alloys. 2. Polarized Source and Spin Texture, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, Vol. 28 (3), 417-432, **1987**
- [132] Rehage Heinz, *Rheologische Untersuchungen an viskoelastischen Tensidlösungen*, Dissertation, **1982**
- [133] R. De Palma, W. Laureyn, F. Frederix, K. Bonroy, J.-J. Pireaux, G. Borghs, and G. Maes, Formation of Dense Self-assembled Monolayers of (n-Decyl)trichlorsilanes on Ta / Ta₂O₅, *Langmuir*, Vol. 23 (2), 443-451, **2007**
- [134] Fujii M, Sugisawa S, Fukada K, Kato T, Seimiya T., Hexagonally Close Packed Alkyl Chains Silylized on Oxidized Silicon Surface, *Langmuir*, Vol. 11 (2), 405-407, **1995**
- [135] J.V. Davidovits, V. Pho, P. Silberzan, M. Goldmann, Temperature influence on the formation of silanized monolayers on silica: an atomic force microscopy study, *Surface Science*, Vol. 352-354, 369-373, **1996**
- [136] Atsushi Takahara, Ken Kojio, Tisato Kajiyama, Effect of aggregation state on nanotribological behaviors of organosilane monolayers, *Ultramicroscopy*, Vol. 91 (1-4), 203-213, **2002**
- [137] K. Nazli, *Synthese und Charakterisierung von Polysiloxan-Nanokapseln*, Diplomarbeit, Technische Universität Dortmund, **2010**

- [138] V. Jakobi, *Systematische Studien zur Polymerisation von Trichloralkylsilanen auf Eisenoxid-Nanopartikeln*, Bachelorarbeit, Technische Universität Dortmund, **2010**
- [139] H. Sonntag, *Lehrbuch der Kolloidwissenschaft*, VEB Deutscher Verlag, Berlin, **1977**
- [140] A. G. Roca, J. F. Marco, M. del Puerto Morales, and C. J. Serna, Effect of Nature and Particle Size on Properties of Uniform Magnetite and Maghemite Nanoparticles, *J. Phys. Chem. C*, Vol. 111 (50), 18577-18584, **2007**
- [141] E. Tronc, A. Ezzir, R. Cherkaoui, C. Chanèac, M. Noguès, H. Kachkachi, D. Fiorani, A. M. Testa, J. M. Greneche, and J. P. Jolivet, Surface-related properties of gamma-Fe₂O₃ Nanoparticles, *J. Magn. Mater.*, Vol. 221 (1-2), 63-79, **2000**
- [142] A. D. Arelaro, L. M. Rossi, and H. R. Rechenberg, In-field Mössbauer characterization of MFe₂O₄ (M = Fe, Co, Ni) Nanoparticles, *J. of Phys.: Conference Series*, Vol. 217, 012126, **2010**
- [143] L. Häggström, S. Kamali, T. Ericsson, P. Nordblad, A. Ahniyaz, and L. Bergström, Mössbauer and Magnetization Studies of Iron Oxide Nanocrystals, *Hyperfine Interactions*, Vol. 183 (1-3), 49-53, **2008**
- [144] L. Slavov, M. V. Abrashev, T. Merodiiska, Ch. Gelev, R. E. Vandenberghe, I. Markova-Deneva, I. Nedkov, Raman Spectroscopy investigation of Magnetite Nanoparticles in Ferrofluids, *J. Magn. Mater.*, Vol. 322 (14), 1904-1911, **2010**
- [145] J. Tucek, R. Zboril, and D. Petridis, Maghemite Nanoparticles by view of Mössbauer Spectroscopy, *J. of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol. 6 (4), 926-947, **2006**
- [146] R. E. Vandenberghe, E. de Grave in: G. J. Long and F. Grandjean (Eds.), *Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry*, Vol. 3 (Plenum Press, New York, 59-182), **1989**
- [147] Q. A. Pankhurst, C. E. Johnson, and M. F. Thomas, A Mössbauer Study of Magnetic Phase-Transitions in Alpha-Fe₂O₃ Crystals, *J. Phys. C.: Solid State Phys.*, Vol. 19 (35), 7081-7098, **1986**
- [148] H. R. Rechenberg, E. C. Sousa, J. Depeyrot, M. H. Sousa, R. Aquino, F. A. Tourinho, and R. Perzynski, Surface spin disorder in Nickel Ferrite Nanomagnets studied by In-Field Mössbauer Spectroscopy, *Hyperfine Interactions*, Vol. 184 (1-3), 9-14, **2008**

-
- [149] E. C. Sousa, H. R. Rechenberg, J. Depeyrot, J. A. Gomes, R. Aquino, F. A. Tourinho, V. Dupuis, and R. Perzynski, In-Field Mössbauer study of disordered surface spins in core/shell Ferrite Nanoparticles, *J. Appl. Phys.*, Vol. 106 (9), 093901, **2009**
- [150] P. M. A. de Bakker, E. de Grave, R. E. Vandenberghe, and L. H. Bowen, Mössbauer Study of small-Particle Maghemite, *Hyperfine Interactions*, Vol. 54 (1-4), 493-498, **1990**
- [151] M. P. Morales, C. J. Serna, F. Bodker, and S. Morup, Spin canting due to structural disorder in Maghemite, *J. Phys. Condens. Matter*, Vol. 9 (25), 5461-5467, **1997**
- [152] E. Skoropata, R. D. Desautels, and J. van Lierop, γ -Fe₂O₃ Nanoparticle intrinsic magnetism dependence on iron-ion availability during synthesis, *J. Appl. Phys.*, Vol. 105 (7), 07B503-07B503-3, **2009**
- [153] J. M. D. Coey, Noncollinear Spin Arrangement in ultrafine ferromagnetic crystallites, *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 27 (17), 1140-1142, **1971**
- [154] C. J. Serna, F. Bodker, S. Morup, M. P. Morales, F. Sandiumenge, S. Veintemillas-Verdaguer, Spin frustration in maghemite nanoparticles, *Solid State Commun.*, Vol. 118 (9), 437-440, **2001**
- [155] B. Martinez, X. Obradors, L. Balcells, A. Rouanet, and C. Monty, Low temperature magnetic behavior of gamma-Fe₂O₃, *Mechanically Alloyed, Metastable and Nanocrystalline Materials Part 2*, Vol. 269 (2), 883-888, **1998**
- [156] C. E. Johnson, Antiferromagnetism of gamma FeOOH-A Mössbauer Effect Study, *J. Phys. C Solid St. Phys.*, Vol. 2 (11), 1996-2002, **1969**