



UNIVERSITÄT PADERBORN
Die Universität der Informationsgesellschaft

Selbststrukturierende Hybridmaterialien für polymere Werkstoffe

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades

„doctor rerum naturalium“

(Dr. rer. nat.)

im Fach Technische Chemie

eingereicht an der

Fakultät für Naturwissenschaften

der Universität Paderborn

von Björn Weber

geboren am 13.02.1978 in Höxter

Paderborn, den 29.05.2009

Die vorliegende Arbeit wurde von Oktober 2006 bis Mai 2009 im Arbeitskreis von Prof. Dr. W. Bremser an der Universität Paderborn angefertigt.

1. Gutachter: Prof Dr. W. Bremser
2. Gutachter: Prof. Dr. H. J. Warnecke

Eingereicht am: 29.05.2009

Tag der mündlichen Prüfung: ~~11.06.2009~~ 10.06.2009

Danksagung

Der Weg zu dieser Arbeit führte durch viele Höhen und Tiefen. Viele Leute haben dazu beigetragen, dass die Tiefen weniger tief und die Höhen umso höher erschienen. Bei Ihnen möchte ich mich bedanken.

Prof. Dr. Wolfgang Bremser, der mir die Gelegenheit gegeben hat, diese Arbeit anzufertigen, danke ich für seine Unterstützung und stetige Zuversicht in das Gelingen und alle Möglichkeiten, die ich in seiner Gruppe bekommen habe.

Besonderer Dank gilt Dr. Karl Hiltrop für zahlreiche Diskussionen und Ideen, die mir nicht selten eine völlig andere Sicht auf die Dinge eröffnet haben. Ich möchte ihm für seine wissenschaftliche Hilfe und Unterstützung, die zum Gelingen meiner Arbeit beigetragen haben und für seine Freundschaft danken.

Dr. Oliver Seewald, für seine vielen Hilfen und Ratschläge und nicht zuletzt für die sehr angenehme Arbeitsatmosphäre die ich mit ihm als Schreibtischnachbar hatte.

Martin Samusch für viele Tipps zur Lackchemie/technik.

Lars Haller für die Modellierungsexperimente.

PD. Dr. Helmut Cölfen für viele nützliche Hinweise zu den Mineralisationsexperimenten und die Anfertigung der WAXS Spektren.

Kristina Duschik für die TEM – Aufnahmen.

Meinen Gruppenkollegen: Katharina, Nora, Sergej, Jörg für die tolle Arbeitsatmosphäre und die vielen kleinen Hilfen. Ich wünsche euch sehr viel Erfolg.

Besonders möchte ich Judith danken, die mich immer unterstützt hat, wenn es nötig war, und meiner Familie, ohne die ich nicht hier angekommen wäre.

Selbstständigkeitserklärung

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel und Quellen angefertigt habe.

Ort, Datum

Unterschrift des Verfassers

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Grundlagen	4
2.1 Radikalische Polymerisation mit 1, 1 - Diphenylethylen	4
2.2 Stabilisierung kolloidaler Teilchen	7
2.2.1 Stabilisierung durch elektrische Doppelschichten	7
2.2.2 Entropische Stabilisierung	9
2.2.3 Die elektrosterische Stabilisierung (Mischstabilisierung).....	11
2.3 Kristallisationstheorie	12
2.4 Polymergesteuerte Kristallisation	18
2.5 Melaminharze	24
3. Wichtige Methoden zur Charakterisierung	28
3.1 Rasterelektronenmikroskopie und Focused Ion Beam Technik	28
3.2 Transmissionselektronenmikroskopie	30
3.3 Rasterkraftmikroskopie	31
3.3 Dynamische Lichtstreuung	32
4. Experimenteller Teil	34
4.1 Blockcopolymerdispersionen und Reinigung durch Dialyse	34
4.2 Blockcopolymermembranen	35
4.3 HMMM - Nanopartikel und Stabilisierung durch PEI	36
4.4 Synthese der HMMM - Gele	36
4.5 Mineralisationsmethoden	37
4.5.1 Doppeldiffusion	37
4.5.2 Mineralisation mittels „Double Jet“ - Methode mit Durchflusszelle (Mineralisation mittels PILP)	38
4.5.3 Mineralisation von Dispersionen	39
4.5.4 Membranfüllung mittels Tetraethoxysilan	39
5. Ergebnisse und Diskussion	40
5.1 Mineralisation von Blockcopolymermembranen	40
5.1.1 Vernetzung und Charakterisierung der Membranen	40
5.1.2 Mineralisation an ungetrockneten Membranen	42
5.1.3 Mineralisation gefriergetrockneter Membranen	44
5.1.4 Füllung pAA modifizierter - Membranen mit Siliziumdioxid	48

5.2 Mineralisation an Dispersionen	49
5.2.1 Calciumcarbonat - Mineralisation an DPE - Dispersionen	49
5.2.2 Vorversuche	49
5.2.3 Der Mineralisationsgrad als versuchsparameterunabhängige Größe	50
5.2.4 Einfluss der Funktionalität auf Mineralisationsverhalten	51
5.2.5 Entfernen der Polymermatrix	56
5.2.6 Bariumsulfat - Mineralisation	57
5.2.7 Entwicklung der Teilchengröße in Abhängigkeit der DPE - Menge	57
5.2.8 Versuchsaufbau Bariumsulfat - Mineralisation	61
5.2.9 Einfluss des Mineralisationsverfahrens auf Kristallbildung	63
5.2.10 Einfluss der Dialyse der Dispersionen	67
5.2.11 Einfluss des Mineralisationsgrades	68
5.2.12 Layer-by-Layer - Mineralisation von Bariumsulfat.....	72
5.2.13 Entfernen der organischen Bestandteile	75
5.2.13 pH – Wert - Abhängigkeit bei Layer-by-Layer - Versuchen	77
5.3 Hexamethoxymethylmelamin (HMMM)	80
5.3.1 Katalytisches Verhalten und Teilchengrößenentwicklung.....	80
5.3.2 Strukturaufklärung der Nanopartikel	83
5.3.3 Strukturaufklärung der HMMM - Gele	86
5.3.4 Mineralisation von HMMM – Gelen.....	91
5.3.5 Modifizierung der HMMM - Nanopartikel	96
6. Zusammenfassung	98
7. Anhang	10%
7.1 Abkürzungverzeichnis	101
7.2 Literaturverzeichnis	102

Kapitel 1

Einleitung

Was haben Beschichtungsmaterialien, also Farben und Lacke, mit biologischen Materialien, wie z.B. Muschelschalen oder Knochen gemein? Im ersten Moment hat es den Anschein, dass diese beiden Gebiete der Materialwissenschaften keine Berührungspunkte haben. Viele Menschen erfreuen sich an der Schönheit beschichteter Gegenstände, welche aus dem heutigen Alltag aufgrund Ihrer schützenden Eigenschaften, wie z.B. dem Korrosionsschutz oder gegen Sonneneinstrahlung nicht mehr wegzudenken sind. Für jede Anwendung müssen Beschichtungsstoffe ein besonderes, maßgeschneidertes Eigenschaftsprofil aufweisen, wobei die verschiedensten organischen und anorganischen Stoffe zur Schaffung dieser Hochleistungshybridmaterialien dienen. Aber auch biologische Systeme bedienen sich der organischen als auch anorganischen Chemie zur Bildung von Materialien mit herausragenden Eigenschaften. So zeichnet sich z.B. die Muschelschale nicht nur durch ihr bezauberndes Aussehen aus, sondern ebenfalls durch die besonderen mechanischen Eigenschaften. Darüberhinaus bieten Biomaterialien weitere Aspekte, welche sich für zukunftssträchtige Technologien als interessant erweisen könnten: Biomineralien werden bei Umgebungsbedingungen bei milden Temperaturen und Drücken gebildet. Sie bieten ein perfektes Beispiel für die Selbstanordnung hierarchisch strukturierter Komposite und sind beispielhaft für Biokompatibilität und Recyclefähigkeit von Materialien und die kristallographische Kontrolle von Partikelgröße, Gestalt und Polymorphie. Die Prozesse welche insbesondere bei der Biomineralisation ablaufen, werden erst langsam verstanden. Jedoch sind einige grundlegende Systematiken, wie z.B. der steuernde Einfluss von Proteinen auf Kristallmorphologien als auch die Wirkung supramolekularer Matrices auf das fertige Hybridmaterial, bekannt.

Die vorliegende Arbeit soll erstens einen Beitrag dazu leisten die Phänomene der polymergesteuerten Mineralisation besser zu verstehen. Zweitens soll sie Konzepte zur Materialsynthese liefern welche gerade für die Beschichtungs-technologie interessant sind. Dazu werden sowohl Ansätze aus der Biomineralisation gewählt und auch neue Methoden ohne den Hintergrund biologischer Prozesse entwickelt.

So wird im Laufe dieser Arbeit zunächst die Mineralisation von organischen Matrices (Membranen), welche aus Blockcopolymeren aufgebaut sind und in der Lackchemie Anwendung finden, mittels verschiedener Mineralisationstechniken betrachtet. Dabei wird auf die Modifizierung der Membranen mit verschiedenen Funktionalitäten eingegangen und deren Einfluss auf das Mineralisationsergebnis untersucht. Die Eigenschaften solcher Hybridwerkstoffe sind von großem Interesse für die Materialwissenschaften und sollen helfen die Prinzipien der Biomineralisation besser zu verstehen und auf die Beschichtungstechnologie zu übertragen.

Im weiteren Verlauf dieser Arbeit werden auch die einzelnen Bestandteile dieser Membran auf Ihre Eigenschaften an sich, als auch auf Ihr Potential und Ihr Verhalten bei Mineralisationsprozessen untersucht.

So werden spezielle Blockcopolymerdispersionen synthetisiert, charakterisiert und so modifiziert, dass sie in den Mineralisationsversuchen das gewünschte Eigenschaftsbild zeigen. Im Anschluss wird sowohl das synthetisierte Hybridmaterial als Ganzes, als auch die entstandene Mineralphase beurteilt und der Mineralisationsprozess weiter optimiert. Die entwickelten Materialien sollen einen direkten Bezug zur Beschichtungstechnologie haben. So ist es denkbar, dass auf diesem Weg Pigmente als auch funktionelle Partikel für Farben und Lacke synthetisiert werden können. Im Mineralisationsprozess haben Latices gegenüber echt gelösten Polymeren den Vorteil, dass sie als sog. Sondenpartikel fungieren, da sie zum Beispiel im Rasterelektronenmikroskop gut zu erkennen sind und so Rückschlüsse auf den Mineralisationsprozess gezogen werden können.

Als weiterer Bestandteil der im ersten Versuchsteil verwendeten Blockcopolymermembran wird das Hexamethoxymethylmelamin (HMMM) untersucht. Allgemein findet dieses Melaminharz in der Beschichtungstechnik breite Anwendung. Erstmals werden in dieser Arbeit plättchenförmige Melaminharznanopartikel sowie die daraus resultierenden wässrigen Gele synthetisiert und charakterisiert. Zudem wird ein Mechanismus zur Bildung der HMMM Nano- und Mikrostrukturen vorgeschlagen. Anschließend werden die erhaltenen Gele mittels verschiedener Mineralisationstechniken mineralisiert und das entstandene Hybridmaterial untersucht. Auch hier sollen die Ergebnisse Erkenntnisse liefern, welche direkt Einfluss in die Lackchemie haben

Die Frage ob sich die erhaltenen Materialien und Konzepte zur Materialsynthese in Beschichtungsstoffen verwenden und anwenden lassen soll im letzten Teil dieser Arbeit behandelt werden.

Kapitel 2

Grundlagen

2.1 Radikalische Polymerisation mit 1, 1 - Diphenylethylen

1,1-Diphenylethylen ist aufgrund seiner Struktur in der Lage, Radikale und Ladungen gut zu stabilisieren. Deshalb ist DPE aber im Gegensatz zum Stilben sowohl anionisch als auch radikalisch nicht homopolymerisierbar [1]. Weitere Gründe für die schlechte Homopolymerisationsfähigkeit des 1,1 – DPE sind die niedrige Ceiling Temperatur, welche allgemein für α - disubstituierte Monomere beobachtet wird [2], als auch die sterische Hinderung durch die Anwesenheit der beiden Phenylgruppen [3].

Wird DPE jedoch als Comonomer eingesetzt, ist es möglich, es anionisch [4-6] als auch kationisch [1, 7-12] mit den verschiedensten Monomeren zu polymerisieren. Ebenso kann DPE auch als Comonomer in der radikalischen Polymerisation eingesetzt werden [13-22]. So wurde intensiv der Einfluss der Struktur der verwendeten Comonomere auf die radikalische Polymerisation mit DPE untersucht [23]. Wird DPE mit Monomeren, wie z.B. Acrylonitril [13, 24], Acrylamid [24], Methacrylonitril [13, 24] oder Styrol [14] copolymerisiert, so zeigen diese Untersuchungen, dass für fast alle Polymerisationen der Copolymerisationsparameter r_2 als gleich null anzusehen ist.

Weitere Studien zeigen, dass mit Zunahme der DPE-Konzentration in der Monomermischung, die Geschwindigkeit der Polymerisation stark abnimmt [14, 23-24]. Berechnungen der Geschwindigkeitskonstanten k_{12} und k_{21} im Fall von Styrol und DPE zeigen die starke Verlangsamung der Styrolpolymerisation; eine Inhibierung wurde allerdings nicht gefunden. In verschiedenen Patenten [22] wird Diphenylethylen deshalb als eine Kettenübertragungssubstanz eingesetzt, um das Molekulargewicht bei der Copolymerisation zu kontrollieren.

Mit dem strukturellen Aufbau der erhaltenen Copolymere beschäftigen sich allerdings nur wenige Arbeiten [18]. Im Fall einer mit AIBN initiierten Massencopolymerisation

von DPE und MMA wurde eine Semi-Chinoid Struktur (Abb. 1) nachgewiesen, welche von einer Umlagerungsreaktion herrührt, die während der Abbruchreaktion zwischen zwei mit DPE terminierten Polymerketten stattfindet.

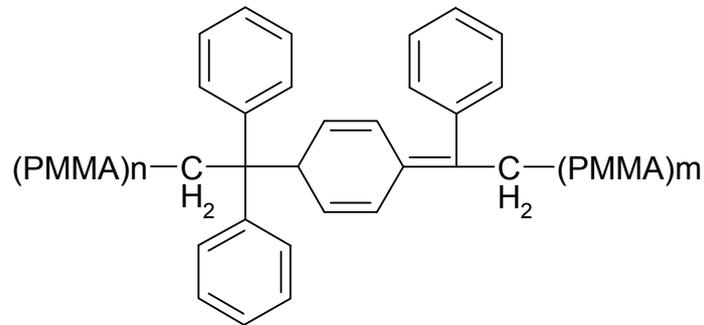


Abb. 1: Semichinoidstruktur eines Copolymers aus MMA und DPE [18].

Die gezeigten Ergebnisse der Homopolymerisation von DPE mit Comonomeren wurden von *Viala und Bremser et. al* [25-28] auf die Heterophase angewendet. In einer zweistufigen Reaktion kann die erste Stufe der Polymerisation als Lösungspolymerisation (mit hydrophilen Monomeren z.B. Acrylsäure) und als Emulsionspolymerisation (mit hydrophoben Monomeren z.B. Styrol) durchgeführt werden [29, 30], wobei sich Polymere mit dem in Abbildung 1 gezeigten α , p -Dimer im Zentrum der Polymerkette ausbilden. Bei der Lösungspolymerisation wird durch Temperaturerhöhung und Zugabe eines unpolaren Monomers das Dimer in ein aktives und ein inaktives Radikal gespalten, wobei das aktive Radikal mit dem frischen Monomer zu einem Blockcopolymer weiterreagiert. Als Reaktionsmechanismus wird von *Viala et. al* [31-32] ein Angriff eines freien Radikals an die C-C- Doppelbindung der Chinoidstruktur vorgeschlagen (Abb. 2). Im weiteren Reaktionsverlauf kommt es durch Umlagerungen zu einer homolytischen Spaltung des Dimers und zur Ausbildung der beiden Radikalspezies. Durch die Segmentstruktur (z.B. unpolarer Styrol Block, polarer pAA Block) bilden sich Micellen aus, in deren Inneren sich der unpolare Styrolteil befindet (Abb. 3). Die Stabilisierung (siehe Kap. 2.2) der Micellen erfolgt über den polaren Teil des Polymers. Man erhält also eine stabilisatorfreie Polymerdispersion ohne den Zusatz zusätzlicher Tenside [32].

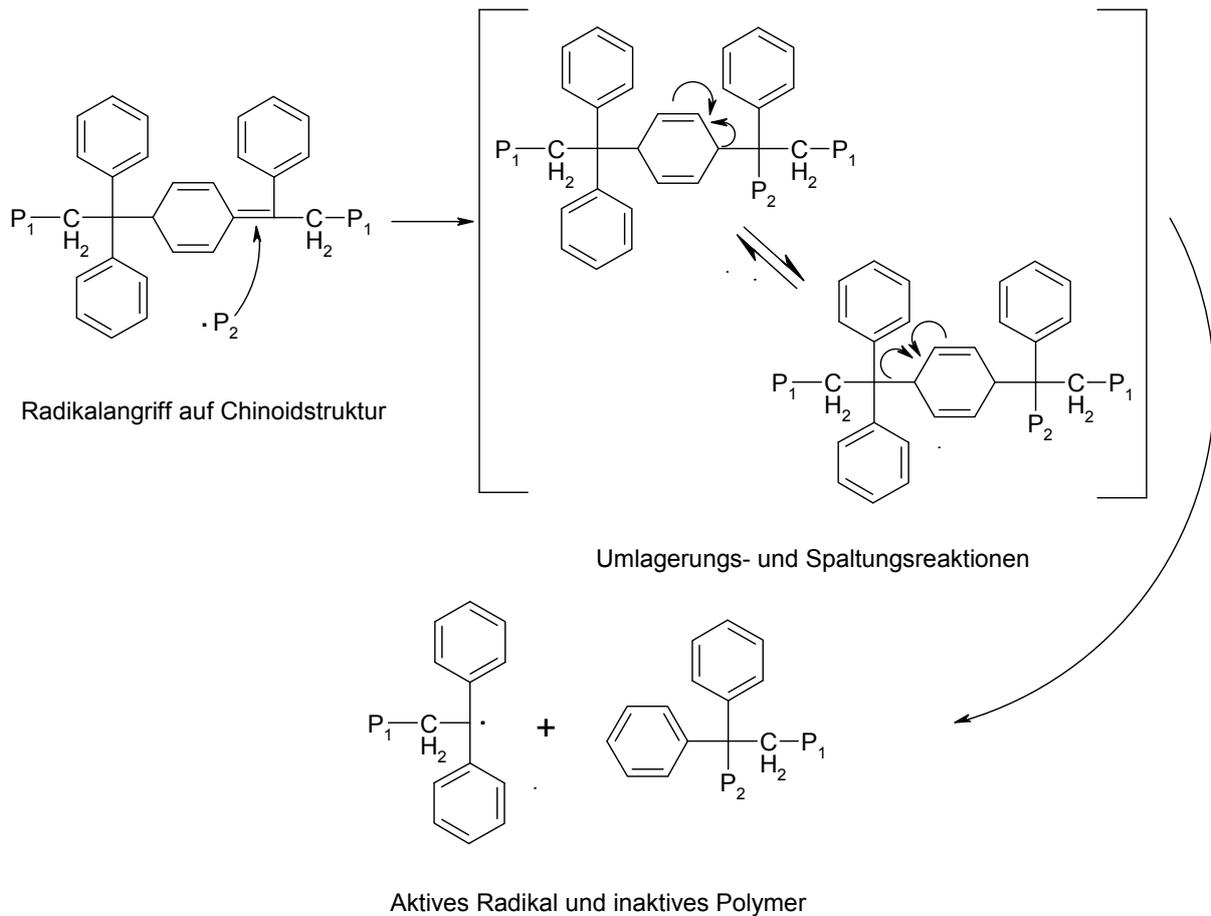


Abb. 2: Reaktionsmechanismus zur Ausbildung eines Blockcopolymeren mit DPE [31-32].

Als kolloidale Struktur wurde jedoch bereits vor der Zugabe des unpolaren Monomers eine Micellstruktur postuliert [32], in der das α , p -Dimer das Innere dieser Micelle bildet. Dieser Mechanismus ist bisher allerdings nicht nachgewiesen.

Nach der ersten Stufe der Reaktion kann das α , p -Dimer mit einem freien Radikal reagieren und wird gespalten. An dieser Stelle können weitere Monomere eingebaut werden und es kommt zur Ausbildung der zweiten, hydrophoben Stufe. Die hydrophile 1. Stufe richtet sich zur wässrigen Phase aus. Es kommt zur endgültigen Nucleierung und Micellbildung [32].

Im weiteren Reaktionsverlauf werden unpolare Monomere M und auch Radikale P· in die entstehenden Micellen eingebaut (Abb. 3) [33-34].

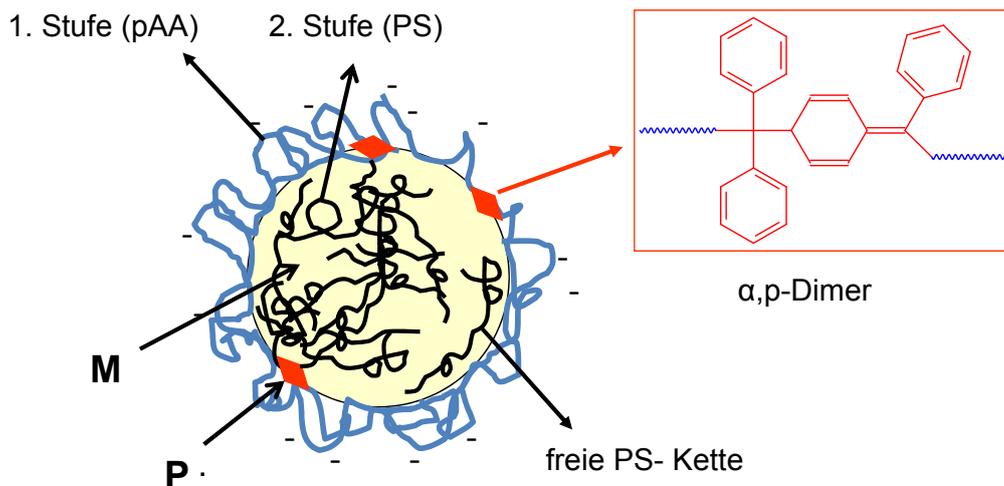


Abb. 3: Graphische Darstellung der 2. Stufe Polymerisation. Eintretende Monomere M können mittels Homopolymerisation zu freien Polymerketten reagieren. Zusätzlich können Radikale P · mit vorhandenen α, p-Dimeren zu weiteren Blockcopolymeren reagieren [32].

2.2 Stabilisierung kolloidaler Teilchen

Kolloidale Dispersionen würden ohne einen stabilisierenden Mechanismus aufgrund der wirkenden attraktiven Wechselwirkungen (VAN DER WAALS - Kräfte oder auch LONDON - Dispersionswechselwirkungen) sehr schnell koagulieren. Zu betrachten sind drei Stabilisierungsmechanismen [35 - 37]:

1. Die elektrostatische Stabilisierung (elektrische Doppelschichten)
2. Die entropische Stabilisierung
3. Die elektrosterische Stabilisierung (Mischstabilisierung)

2.2.1 Stabilisierung durch elektrische Doppelschichten

Eine der ersten und heute noch aktuellen Theorien zur Deutung der Stabilität von Dispersionen ist die DLVO-Theorie [38, 39]. Sie wurde von DERJAGUIN und LANDAU, sowie VERWEY und OVERBEEK entwickelt. Sie besagt, dass eine Dispersion dann stabil ist, wenn die wirksamen Abstoßungskräfte die Van der Waalschen Anziehungskräfte übersteigen.

$$V_T = V_A + V_R$$

Gleich.: 2.1

Die gesamte potentielle Oberflächenenergie V_T setzt sich aus den Termen der Attraktion V_A und der elektrisch bedingten Repulsion V_R zusammen. Elektrische Doppelschichten bilden sich durch Adsorption von Ladungsträgern an der Oberfläche des Teilchens oder durch gebundene Ladungsträger wie z.B. Acrylsäure, die die beweglichen Gegenladungen der Umgebung überproportional in Form einer Ionenwolke an sich ziehen. Bei Annäherung der gleichsinnig geladenen Ionenwolken zweier Teilchen werden bei gegenseitigem Durchdringen die abstoßenden Kräfte wirksam (siehe Abb. 4).

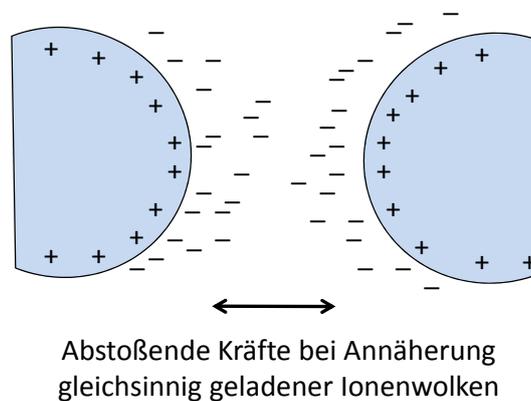


Abb. 4: Schema der elektrostatistischen Stabilisierung.

Die Schichtdicke k der elektrischen Doppelschicht hängt von der Ionenstärke, sowie von der Temperatur und der relativen Dielektrizitätskonstante des Dispersionsmittels ab.

$$k^2 = \frac{2F^2}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 RT} I$$

Gleich.: 2.2

Hier ist F die FARADAY-Konstante, T die Temperatur, R die molare Gaskonstante, ε_0 die elektrische Feldkonstante, ε die relative Dielektrizitätskonstante des Dispersionsmittels und I die Ionenstärke.

Die DLVO-Theorie stellt die Latexteilchen als harte Kugeln dar, auf die ein Gesamtpotential V aus verschiedenen Potentialen als Abstoßungspotential (Elektrostatik), Anziehungspotential (VAN DER WAALS) und Kernabstoßung (BORN) wirkt. Zwei elektrostatisch stabilisierte Teilchen werden sich nur auf einen Abstand nähern, der dem sekundären Minimum entspricht (siehe Abb. 5). Sie befinden sich im thermodynamisch metastabilen Zustand. Durch Salzzugabe wird die absolute Höhe der Barriere V_m erniedrigt, durch Erhöhung der thermischen Energie wird die Barriere relativ zur kinetischen Energie der Teilchen erniedrigt. Beide Effekte führen zur irreversiblen Koagulation der Partikel (Abb. 5).

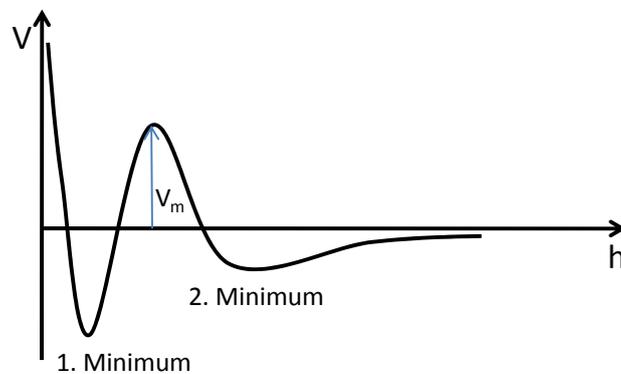


Abb. 5: Abhängigkeit des Gesamtpotentials vom Abstand des Mittelpunkts eines Latexteilchens im Falle der elektrostatischen Stabilisierung.

2.2.2 Entropische Stabilisierung

Das erste Modell für eine entropische Stabilisierung von Dispersionsteilchen wurde 1950 von Mackor [40], Meyer [41], Hesseling [42] und Narper [43] vorgestellt. Das Dispersionsteilchen muss zur Stabilisierung von punktuell fixierten, aber sonst frei beweglichen Polymerketten umhüllt sein. Bei Annäherung von zwei derart stabilisierten Teilchen wird die Beweglichkeit und damit die Entropie herabgesetzt (siehe Abb. 6). Nach dem Gibbs-Helmholtzschen Satz ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$) wird ΔS negativ und damit ΔG positiv. Da sich diese Art der Stabilisierung nur auf den entropischen Teil bezieht, wird sie auch entropische Stabilisierung genannt. Ein gutes Lösungsmittel verhindert dabei die Koagulation und erhöht die Stabilität, während ein schlechtes Lösungsmittel die Dispersion destabilisiert.

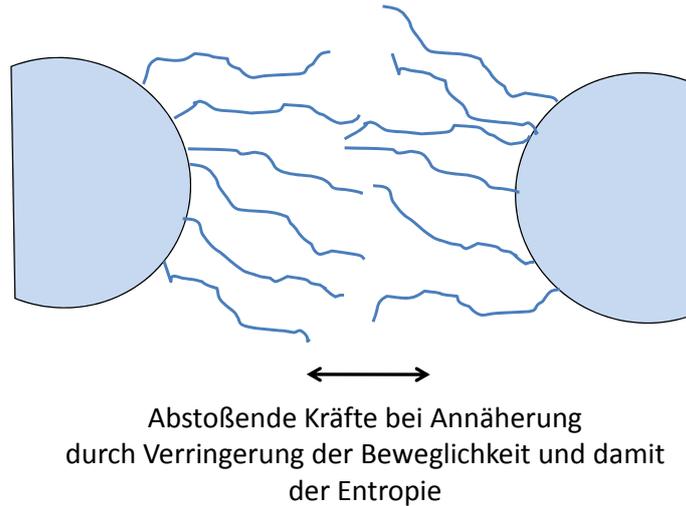


Abb. 6: Schema der entropischen Stabilisierung.

Die Theorie der entropischen Stabilisierung beschäftigt sich auch mit wichtigen Aspekten der Molekularchemie, nämlich mit der Konformation der Makromoleküle an der Grenzfläche und der ausgeschlossenen Volumina. OTTEWILL [44, 45] und WALKER [46] schlugen ein Modell vor, welches einen geometrischen Faktor, den Überlappungsbereich und auch die Mischungs-Wechselwirkung im interpenetrierenden Bereich berücksichtigt. Die sterische Wechselwirkung wurde nach Gleich. berechnet:

$$V_R = \frac{4\pi kT c_p^2}{3V_1 \rho_2^2} \left(\frac{1}{2} - \chi\right) \left[\left(\delta - \frac{h}{2}\right)^2 \left(3r + 2\delta + \frac{h}{2}\right) \right] \quad \text{Gleich.: 2.3}$$

Hier beschreibt kT die thermische Energie, C_p die Polymerkonzentration in der adsorbierten Schicht, V_1 das Molvolumen des Lösungsmittels, ρ_2 die Polymerdichte, χ der FLORY-HUGGINS-Wechselwirkungsparameter, δ die adsorbierte Schichtdicke, h den Abstand der zwei Teilchenoberflächen und r den Teilchenradius.

Der geometrische Beitrag zur Stabilisierung von Partikeln wird somit in dieser Gleichung durch den Term in den eckigen Klammern gezeigt. Die osmotische Kraft wird durch den Ausdruck außerhalb der eckigen Klammern abgedeckt. Weiterhin wird die Stabilität einer solchen Dispersion entscheidend durch die Lösungsmittelgüte bestimmt. Für die Lösungsmittel, die besser als θ -Lösungsmittel sind ($\chi < 1/2$), ist die

interpartikulare Wechselwirkung repulsiv. Für Lösungsmittel, die schlechter als θ -Lösungsmittel sind ($\chi > 1/2$), ist die interpartikulare Wechselwirkung attraktiv und die Dispersion ist instabil.

Die zwei wichtigsten nichtionischen Polymere in Wasser, die als sterische Stabilisatoren verwendet werden können, sind Polyvinylalkohol und Polyethylenoxid. Außerdem können für die entropische Stabilisierung auch Block- oder Graftpolymere verwendet werden. Diese Polymere müssen sowohl hydrophobe als auch hydrophile Bereiche besitzen. Die hydrophobe Komponente des Copolymers soll als Ankergruppe auf der Teilchenoberfläche dienen, die hydrophilen Bereiche wirken als entropische Stabilisatoren (zum Beispiel Poly(ethylenoxid)-b-poly(propylenoxid)). Polyelektrolyte oder Polyelektrolyt-Blockcopolymere werden wie auch in dieser Arbeit das Polyethylenimin, als Stabilisator eingesetzt [47]. In diesem Fall findet eine Mischstabilisierung statt.

2.2.3 Die elektrosterische Stabilisierung (Mischstabilisierung)

Erkannt wurden Mischformen der Partikelstabilisierung bei der Berechnung elektrostatisch stabilisierter Goldsole nach Zugabe von nichtionischem Polyethylenglykol (PEG). So entdeckten HELLER und PUGH [48], dass durch Zugabe von PEG zu elektrostatisch stabilisierten Goldsolen die bereits vorhandene Stabilisierung noch zu verbessern ist. Solche Kombinationen aus sterischer und elektrostatischer Stabilisierung werden bei vielen kolloidalen Systemen beobachtet [49-52]. Auch bei den in dieser Arbeit verwendeten DPE Dispersionen (Kap. 2.1) ist die elektrosterische Stabilisierung der vorherrschende Mechanismus, welcher zu tensidfreien Latexdispersionen führt. Bei dieser kombinierten Stabilisierung kann allerdings das Zetapotential, welches bei der ionischen Stabilisierung ein Maß für die Stabilität von Dispersionen ist, wegen der dickeren, nicht mehr abschätzbaren immobilen Flüssigkeitshülle nicht mehr als alleiniges Kriterium für die Stabilisierung herangezogen werden. Das Zetapotential kann herabgesetzt werden, ohne dass eine Beeinträchtigung der Stabilisierung die Folge ist. Vielmehr führt die Anwesenheit freibeweglicher Molekülketten bei Annäherung von zwei Partikeln zu einer Entropieabnahme und damit zu einer zusätzlichen Stabilisierung (siehe Abbildung 7).

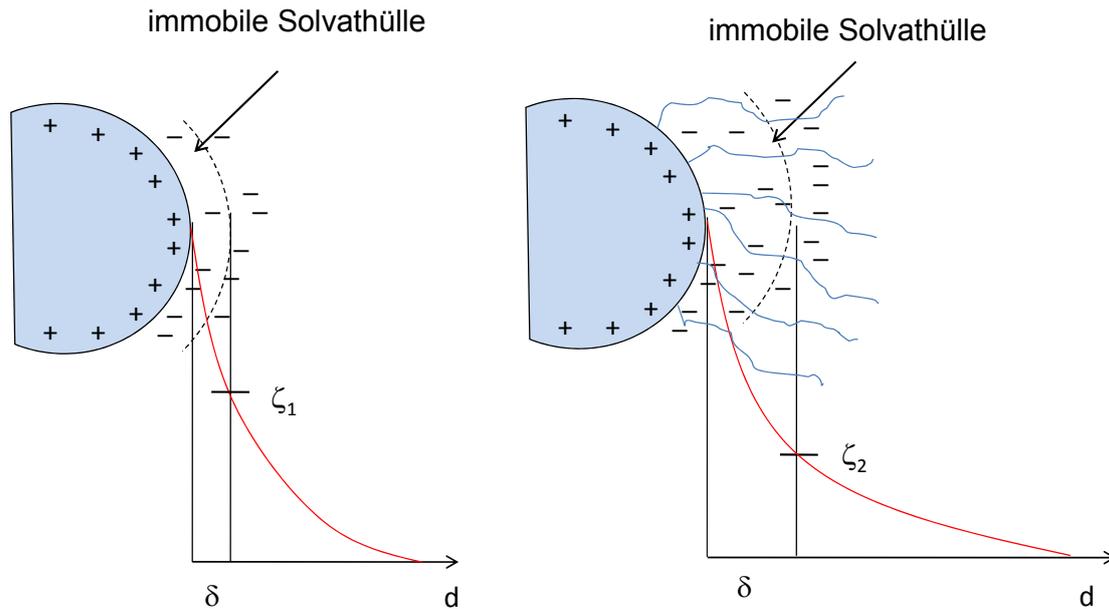


Abb. 7: Elektrostatistische Stabilisierung (links) im Gegensatz zur Mischstabilisierung (rechts) und die Auswirkungen auf das Zetapotential.

2.3 Kristallisationstheorie

Die „Kristallisation“ [53, 54] beschreibt das Entstehen einer neuen, festen Phase, wobei nicht nur die Bildung eines unlöslichen Salzes aus zwei löslichen Komponenten gemeint ist. Vielmehr umfasst der Begriff eine Reihe von Prozessen wie zum Beispiel das Erstarren einer Metallschmelze, die Umkristallisation als Reinigungsmethode oder auch die Fällungskristallisation. Jede Kristallisation lässt sich in vier Phasen unterteilen, die allerdings zeitlich durchaus überlappen bzw. parallel ablaufen können. Diese sind: Keimbildung (Nukleation), Kristallwachstum, Reifung und Rekristallisation.

Zunächst ist zwischen homogener und heterogener Keimbildung zu unterscheiden.

Erstere ist theoretisch gut erfasst, lässt sich aber nur an sorgfältig ausgewählten Beispielen beobachten.

Wird in einem reinen System bei gegebener Temperatur und Druck die Löslichkeit der gelösten Komponente überschritten, so ist deren thermodynamische Stabilität in der kristallinen Phase größer als in Lösung und sie sollte demgemäß spontan kristallisieren. Die Kristallisation beginnt oftmals allerdings erst bei höherer Übersättigung der Lösung durch Bildung von Keimen und deren Wachstum. Die

spontane Kristallisation ist also in einem gewissen metastabilen Bereich gehemmt. Dieser „Ostwald-Miers-Bereich“ [55] genannte Abschnitt kann wie folgt erklärt werden: Die Kristallbildung in Lösung setzt erst ein, wenn ein Keim nach seiner Bildung auch weiter wächst. Dies ist dann der Fall, wenn die freie Enthalpie G des Systems durch die Kristallisation abnimmt. In übersättigter Lösung geht die gelöste Komponente durch die Kristallisation in einen Zustand niedrigerer freier Enthalpie über. Dadurch wird ein proportional zur Stoffmenge bzw. zum Volumen negativer Beitrag ΔG_V (die freiwerdende freie Gitterenergie) geliefert. Allerdings wird mit der Keimbildung eine Grenzfläche gebildet, welche durch die Grenzflächenenergie einen positiven Beitrag

$$\Delta G_\sigma = \sigma A \quad \text{Gleich.: 2.4}$$

mit der Grenzflächenspannung σ liefert, der proportional zur Oberfläche A des Keimes ist.

Zur Bestimmung der gesamten Änderung der freien Enthalpie bei der Bildung von Keimen ΔG_K , werden diese vereinfacht als kugelförmig angenommen. Ihr Radius ist damit r_K , ihr Volumen $\frac{4}{3}\pi r_K^3$ und ihre Oberfläche $4\pi r_K^2$. So ergibt sich die Änderung der freien Enthalpie mit

$$\Delta G_K = \Delta G_V + \Delta G_\sigma = \frac{4}{3}\pi r_K^3 \Delta g / v + 4\pi r_K^2 \sigma \quad \text{und somit} \quad \frac{\partial g}{\partial r} = 0 \quad \text{Gleich.: 2.5 und 2.6}$$

wobei Δg die Differenz der freien molaren Enthalpie der beiden Phasen, v das Molvolumen der kristallinen Phase und σ die spezifische freie Grenzflächenenergie ist. Abbildung 5 zeigt die Abhängigkeit der freien Enthalpie in Abhängigkeit vom Keimradius. Da kleine Keime eine relativ zum Volumen große Oberfläche haben, überwiegt bei kleinen Werten von r_K der Oberflächenterm, so dass die Enthalpie positiv ist und somit eine Keimbildung nicht begünstigt ist. Ist die Keimgröße allerdings ausreichend ist die Oberfläche relativ zum Volumen des Keimes klein genug, lösen sich die Keime nicht wieder auf, so dass ΔG_K negativ ist. Das weitere Wachstum des Keimes ist dadurch thermodynamisch begünstigt. Dabei durchläuft die Funktion ein Maximum, wobei der Radius des Keimes im Maximum der Kurve der sogenannte „kritische Keimradius“ r_K^* ist.

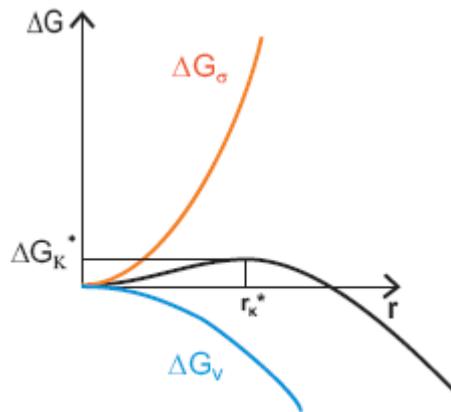


Abb. 8: Die Nukleation bei der homogenen Keimbildung wird von der Gitterenergie ΔG_v und der Oberflächenenergie ΔG_σ bestimmt. Ab einer bestimmten Keimgröße r_K^* ist das weitere Wachstum thermodynamisch durch Abnahme der freien Enthalpie des Systems begünstigt.

In übersättigter Lösung können also nur diejenigen Keime wachsen, die einen kritischen Größenwert überschritten haben. Durch die Bestimmung der Maxima der Funktion kann die Größe des kritischen Keims und die freie Enthalpie berechnet werden:

$$\Delta G_K^* = \frac{4}{3}\pi(r_K^*)^2\sigma \quad \text{sowie} \quad (r_K^*)^2 = -2\sigma v/\Delta g \quad \text{Gleich.: 2.7 und 2.8}$$

Die Größe von r_K^* hängt von der Übersättigung ab: je größer diese ist, desto kleiner sind der kritische Keim und die freie Energie der Nukleation.

Die beschriebene homogene Keimbildung hat im Gegensatz zur heterogenen Nukleation eine untergeordnete Rolle. Bei der heterogenen Bildung der Keime werden diese z.B. an Fremdpartikeln oder auch an den Wänden des Reaktionsgefäßes abgeschieden. Dabei wird zunächst eine Adsorptionsschicht aus der übersättigten Phase an dem Substrat abgeschieden. Da die spezifische Grenzflächenenergie des Keimes zum Fremdpartikel geringer ist als zur Lösung und damit seine Oberflächenenergie relativ zur homogenen Nukleation herabgesetzt wird, können sich auf diese Art eine Keimbildung und ein weiteres Wachstum vollziehen. Als Beispiel ist in Abbildung 9 die heterogene Keimbildung von Calciumcarbonat an Carboxylfunktionen gezeigt, welche auch in dieser Arbeit eine wichtige Rolle spielt.

Es hat sich empirisch herausgestellt, dass im Falle verschiedener fester Modifikationen der übersättigten Phase oft als erstes nicht die unter den gegebenen Bedingungen thermodynamisch stabilste, sondern eine instabile Phase entsteht (die

mit der größten Keimbildungsgeschwindigkeit), die dann sukzessive in die nächst stabileren Phasen umgewandelt wird, bis sich schließlich die stabilste Phase ausbildet.

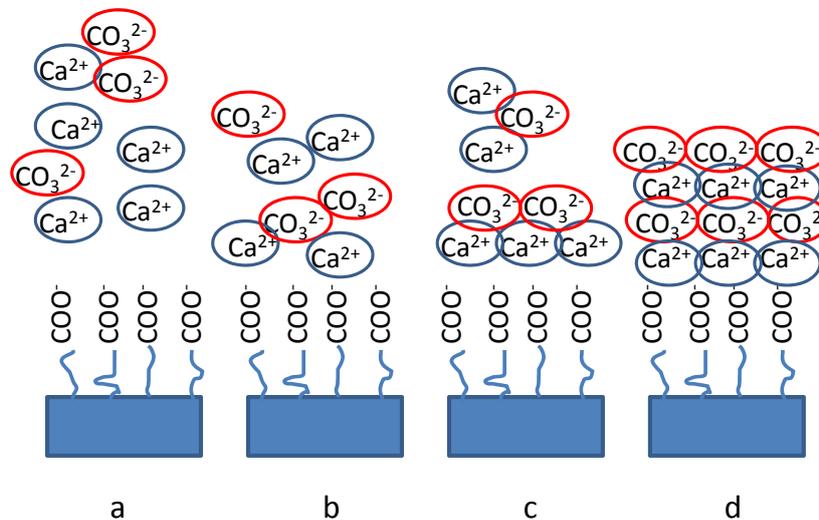


Abb. 9: Mechanismus der heterogenen Keimbildung am Beispiel von Calciumcarbonat an Carboxylfunktionen: a. und b.: Calciumionen lagern sich an negativ geladene Carboxylgruppen an, c.: Ausbildung einer Schicht Calciumionen, welche zur ersten Anlagerung von Carbonationen führt, d.: der gebildete Keim kann in die Lösung hinein wachsen.

Das Wachstum eines Kristalls wird von dem ihn umgebenden Medium beeinflusst [53]. Zudem hängt der Wachstumsprozess von der freien Enthalpie seiner Kristallflächen ab, welche dem Produkt der Oberflächenspannung, der entstandenen Grenzfläche und deren Oberfläche entspricht. Demnach ist viel Energie nötig, um Flächen mit hoher Oberflächenenergie zu bilden. Nach Gleichung 2.4 ist die Oberfläche umso größer, je langsamer eine Kristallfläche relativ zu den anderen wächst [53]. Kristallflächen mit hoher Oberflächenspannung werden aus diesem Grund schneller wachsen, um ihre Oberfläche zu minimieren. [53] Danach ergibt sich für die gesamte freie Enthalpie aller Kristallflächen:

$$\sum \Delta G_n = \sum_i^n \sigma_i A_i \quad \text{Gleich.: 2.9}$$

Ein Minimum wird dann erreicht, wenn die Kristallflächen im Gleichgewicht miteinander stehen.

Die einfachste Beschreibung von Kristallformen im Gleichgewicht gelingt nach Wulff durch eine Minimierung der Oberflächenenergie des Kristalls. Eine Flächenschar ist

demnach umgekehrt proportional zu ihrer Oberflächenenergie vertreten. Ist die Oberflächenenergie einer Fläche im Verhältnis zu anderen zu groß, tritt diese Fläche gar nicht auf.

Etwas weitreichender ist das kinematische Modell der relativen Verschiebegeschwindigkeiten der verschiedenen Kristallflächen in Richtung ihrer Flächennormalen. Diese Verschiebegeschwindigkeiten sind von einer Vielzahl von Faktoren abhängig: der Übersättigung, der Belegungsichte der Flächen, ihrer räumlichen Lage, der Anzahl von Defekten, insbes. Schraubenversetzungen und vor allem von energetisch unterschiedlich günstiger Adsorption von Fremdmolekülen an die einzelnen Flächen. Alle diese Faktoren ändern die freie Enthalpie der Anlagerung der Kristallbausteine bzw. der Bildung neuer Flächenkeime (s.u.). (Nach der Wulff-Konstruktion sind die Verschiebegeschwindigkeiten der Flächen direkt proportional zu ihren Oberflächenenergien.) An Abb. 10 erkennt man, dass Flächen mit geringen Verschiebegeschwindigkeiten mit der Zeit immer größer werden, während schnellere u.U. ganz verschwinden.

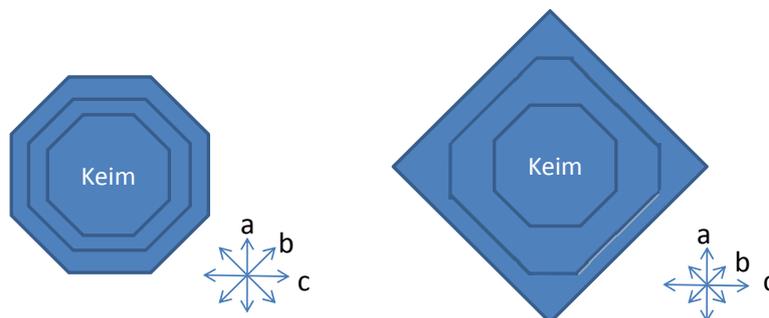


Abb. 10: Auswirkungen unterschiedlicher Verschiebegeschwindigkeiten verschiedener Flächen auf die Kristallform.

Deshalb weisen vor allem hochsymmetrische Kristalle nahe dem Gleichgewicht meistens nur eine kleine Anzahl der kristallographisch möglichen Flächen auf.

Um den Mechanismus des Kristallwachstums zu diskutieren, muss erläutert werden, dass Kristalloberflächen in den seltensten Fällen atomar glatt sind. Daher findet man an unterschiedlichen Positionen eines solchen Kristalls auch unterschiedliche energetische Zustände. In Abbildung 11 sind einige solcher Positionen ausgezeichnet. Die energetisch günstigeren, vor allem die Halbkristallage (3), fungieren dabei bevorzugt als Wachstumsstellen.

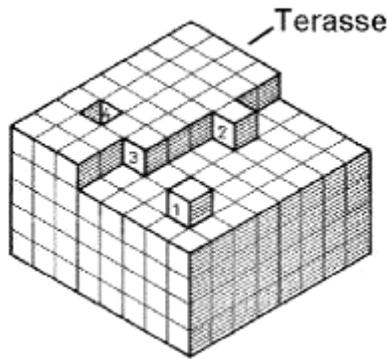


Abb. 11: Wachstumsstellen auf einer Kristalloberfläche: 1 Atom (mobil), 2 Stufe, 3 Ecke, 4 Leerstelle. [54]

Eine solche Stufe kann durch die Ausbildung eines neuen Flächenkeims entstehen oder durch Kristallbaufehler, wie eine Stufenversetzung oder eine Schraubenversetzung (Abb. 12). Eine Stufenversetzung entsteht durch einen teilweisen Versatz des Kristallgitters und heilt nach Vollendung der Atomlage aus. Eine Schraubenversetzung dagegen setzt sich durch den ganzen Kristall fort und erzeugt eine permanent vorhandene Stufe.

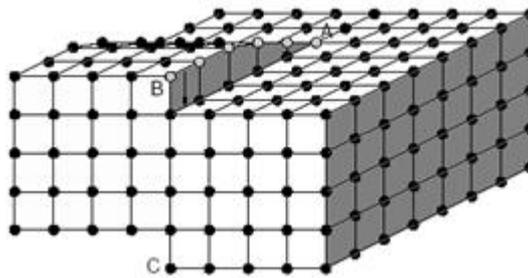


Abb. 12: Entstehung einer Schraubenversetzung [54]

Die Entstehung kann man sich so vorstellen, dass der Kristall entlang einer Netzebene bis zur sogenannten Schraubenachse aufgeschnitten wird und eine Hälfte um eine Gitterkonstante abgesenkt wird (Abb. 12). Da die Anlagerungsgeschwindigkeit neuer Bausteine an allen Stellen der Stufe gleich ist, ergibt sich zwangsläufig, dass die Winkelgeschwindigkeit mit zunehmendem Abstand von der Achse abnimmt. Dadurch entsteht keine lineare Stufe, sondern eine Wachstumsspirale.

Bei jedem Einbau eines Kristallbausteins in den Kristall werden fünf Schritte durchlaufen:

- Diffusion des Bausteins an die Kristalloberfläche
- Anlagerung des Bausteins an der Oberfläche
- Oberflächendiffusion zu Wachstumsstellen
- Einbau in den Kristall
- Abtransport von frei werdender Energie und Solvatmolekülen

Jede dieser Phasen kann der geschwindigkeitsbestimmende Schritt des Flächenwachstums sein, besonders die Oberflächendiffusion, die Anzahl der Wachstumsstellen und der Einbau in den Kristall können von Fläche zu Fläche sehr unterschiedlich sein. Man sollte stets beachten, dass alle diese Modelle idealisierte Grenzfälle beschreiben. In der Realität treten sie gleichzeitig und von Fall zu Fall in unterschiedlicher Gewichtung auf.

Kristallmorphologien können auch heutzutage nur in Ausnahmefällen vorhergesagt werden [56], Beispiele für die Modifizierung von Kristallmorphologien gibt es jedoch sehr viele. So kann sich z.B. Polymethacrylsäure an bestimmte Bariumsulfat Kristallflächen anlagern und so die Morphologie des Barytkristalls beeinflussen [57].

2.4 Polymergesteuerte Kristallisation

Seit vielen Jahren wird intensiv versucht, Kristallisationen zu kontrollieren und gezielt zu steuern. Als Vorbild dient dazu die Natur, die eine solche Kontrolle durch die sog. „Biom mineralisation“ perfekt erreicht (s. Abbildung 13). Biomineralien sind herausragende Beispiele für die Fähigkeit von Lebewesen, sich optimal an die Umwelt anzupassen. So werden sie unter Umgebungsbedingungen gebildet und bestehen oftmals zu einem Großteil aus vermeintlich einfachen und im Überschuss vorhandenen Komponenten wie Calciumcarbonat oder Bariumsulfat. Sie unterscheiden sich in vielen Punkten von „normalen“ anorganischen Mineralien, obwohl sie zu über 99 Prozent aus anorganischem Material bestehen.



Abb. 13: Anorganisch/organische Schichtstruktur von Perlmutter als Beispiel für Mineralisationskontrolle.

Ihre Bildung ist ein kontrollierter Prozess und führt zu anorganisch-organischen, oft über mehrere Größenordnungen hierarchisch strukturierten Hybridmaterialien mit außergewöhnlichen Materialeigenschaften [58], wie extremer Bruchfestigkeit (z.B. Schalen), Härte und Elastizität (z.B. Knochen). Sie haben komplexe Formen, kristallisieren oder lösen sich nicht unkontrolliert auf und können aus Kristallmodifikationen bestehen, die unter den gegebenen Umgebungsbedingungen als solche thermodynamisch meta- oder gar instabil sind. Zudem weisen sie zum Teil einen Selbstheilungsmechanismus auf (z. B. gebrochene Knochen), wobei ihre Bildung völlig reproduzierbar ist [59].

Die Interessen der vielen Forschergruppen, die sich aufgrund dieser besonderen Eigenschaften mit der Biomineralisation befassen, reichen dabei von der Herstellung neuer Materialien mit herausragenden Eigenschaften unter Umgebungsbedingungen bis zur Heilung von Krankheiten wie Osteoporose [60]. Trotz intensiver Forschung sind jedoch die Mechanismen der Biomineralisation noch teilweise ungeklärt.

Wie bereits erwähnt sind Biomineralien immer Verbundwerkstoffe aus einer speziellen organischen Matrix und einem anorganischen Material, das sowohl kristallin als auch amorph vorliegen kann [58]. Die supramolekulare Architektur der unlöslichen Matrix, wie beispielsweise Collagen oder Chitin, sowie verschiedene funktionelle lösliche Makromoleküle der organischen Komponente kontrollieren und steuern dabei den Aufbau des anorganischen Teils. Dabei ist die Einteilung in löslich und unlöslich unter Umständen etwas willkürlich oder problematisch [61, 62], da sie in vivo nicht zwangsläufig dieselbe sein muss: so ist es beispielsweise denkbar, dass bestimmte Proteine zwar in der Säure löslich sind, aber möglicherweise in dem

Medium, in dem der Biomineralisationsprozess statt findet, in ungelöster Form vorliegen.

Bei kristallinen Stoffen werden nun Keimbildung und Kristallwachstum gezielt so gesteuert, dass das Produkt in Form, Größe und Modifikation an einem definierten Ort entsteht und seine Funktion optimal erfüllt wird. Die Teilchenbildung erfolgt dabei meist in speziellen Kompartimenten (intrazellulär), an den Zellwänden (epizellulär) oder in bestimmten Zellbereichen (Vesikeln), die durch semipermeable Membranen getrennt sind [60] (siehe Abb.14).

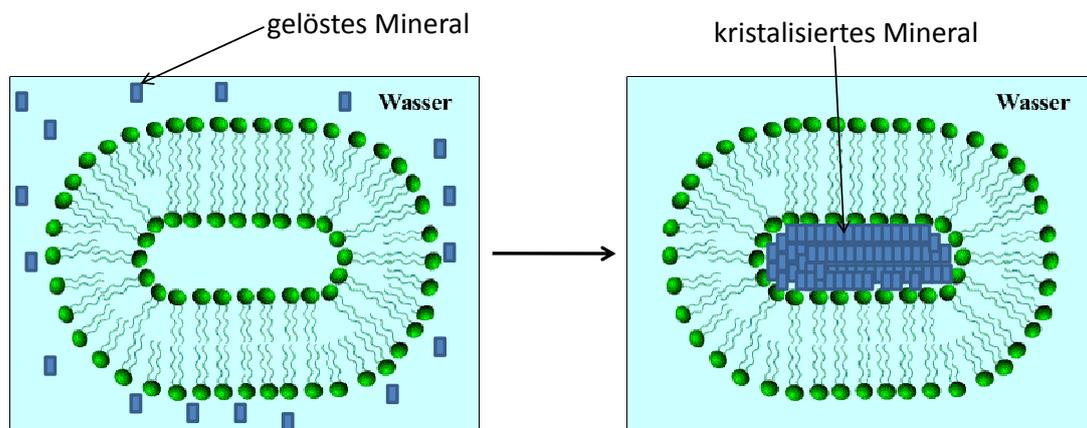


Abb. 14: Schema der Kristallisation in Kompartimenten, hier einem Vesikel. Die Kristallisation führt zu einem ovalen Kristall, der ansonsten rechteckig gewesen wäre.

Diese hochgradige Kristallisationskontrolle nach dem Vorbild der Natur versucht man auch für technische Prozesse zu erreichen, denn gezielt einstellbare und vor allem reproduzierbare physikalische Eigenschaften des kristallinen Materials wie Form, Oberflächenrauigkeit, Korngröße, Größenverteilung und mechanische Eigenschaften sind für Materialien wie Pigmente oder Verbundwerkstoffe von großem Interesse. In der Vergangenheit sind viele Ansätze verfolgt worden, ähnliche Kristallisationskontrolle in synthetischen Systemen zu erreichen, indem man zur Darstellung geeigneter Template und Kompartimente das Ordnungsverhalten makromolekularer Stoffe ausnutzte. Dabei erfolgte die Teilchenbildung im Wesentlichen an dünnen Schichten (z.B. Langmuir-Blodgett-Filme, selbstorganisierte Schichten) und in kompartimentierten Systemen wie Micellen, Vesikeln, Netzwerken oder Mikroemulsionen. Viele Autoren machen dabei für die Kontrolle der Keimbildung „matching effects“ zwischen den Gitterparametern des Substrats und des aufwachsenden Materials verantwortlich [59]. Da jedoch auch Polymere in Lösung oder Substrate mit Gitterabweichungen von bis zu 30% zum späteren Kristallgitter

gezielt Keimbildung induzieren [63], muss davon ausgegangen werden, dass die Kontrolle durch den kooperativen Einfluss einer ganzen Reihe von Grenzflächenwechselwirkungen und -eigenschaften, wie spezifische Ladungsverteilung, geometrische und stereochemische Anordnung der funktionellen Gruppen im Polymer/Substrat und im Kristall und die inhärenten Symmetrieanforderungen der Ionen in den verschiedenen Kristallflächen, ausgeübt wird. Auch das Kristallwachstum kann sehr effektiv durch der Kristallisationslösung zugesetzte Polymere verschiedener Architektur (Blockcopolymere, Kammpolymere u.a.) beeinflusst werden [64-66]. Dabei zeigt sich, dass vor allem ionische Gruppen stark mit verschiedenen Kristallflächen wechselwirken (siehe Abbildung 9: heterogene Kristallisation von Calciumcarbonat an Carboxylfunktionen). Ein bedeutender Teilaspekt der Kristallisationskontrolle durch makromolekulare Additive ist deren Adsorption an den wachsenden Kristall (siehe Abbildung 15). Die Wirkung der Polymere erklärt man sich dabei durch eine für sie typische Weise: Bei dem einen Teil des Polymers handelt es sich meist um einen Polyelektrolyten. Dieser wird als sog. „Anker“ durch Adsorption an der Teilchenoberfläche immobilisiert, während ein anderer Teil diese durch seinen sterischen Anspruch abschirmt, entweder als relativ frei bewegliches gequollenes Polymerknäuel (Kamm und Blockcopolymere) oder als Feststoff (Latex). Daher wird dieser Teil besonders im ersten Fall als Stabilisatorblock bezeichnet. Diese Wechselwirkungen sind oft flächenspezifisch, so dass gezielt Habitus, Größe und vor allem die Größenverteilung eingestellt werden können. Man geht davon aus, dass wie bei der Keimbildung ein komplexes Zusammenspiel von sterischen, elektrostatischen, thermodynamischen und kinetischen Einflussgrößen die Selektivität bewirkt. Daher ist es schwierig, Voraussagen zu treffen, ob sich die Adsorption von Polymeren an eine Fläche günstig oder hinderlich auf ihr Wachstum auswirkt. Die Adsorption ist jedoch nicht die einzige Einflussmöglichkeit, Polymere zur Kontrolle des Kristallwachstums nutzen.

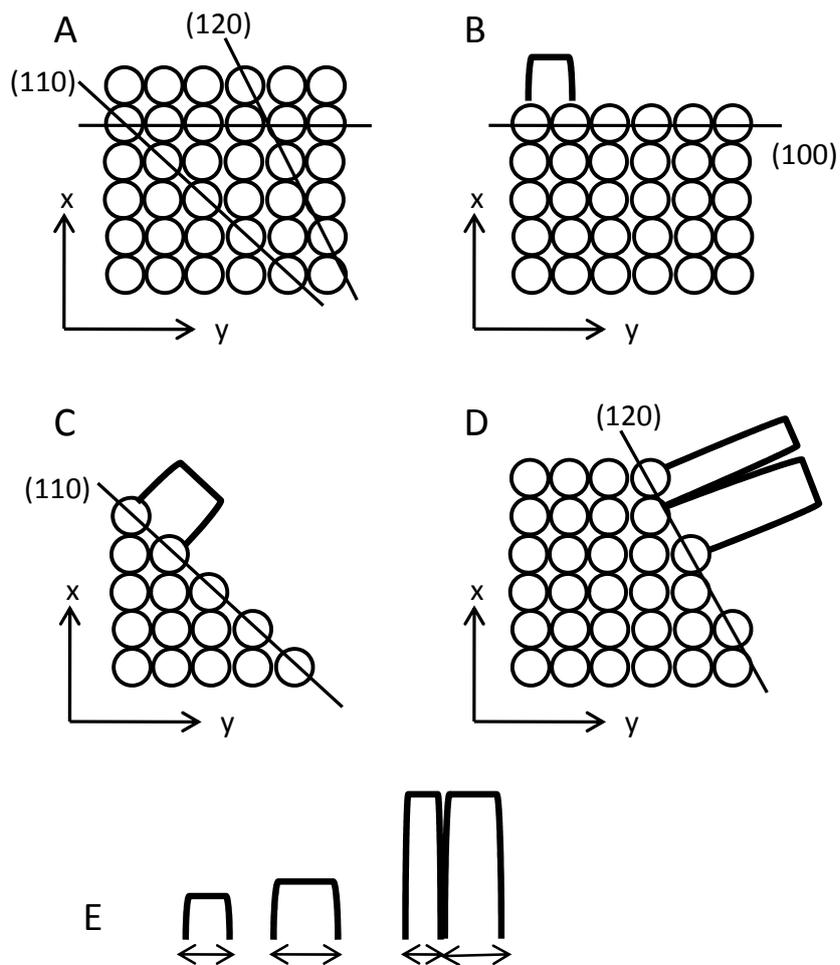


Abb. 15: Darstellung der Adsorption von Polymeren auf Kristallen. Die Kristalle besitzen unterschiedliche Netzebenen (A) welche durch eine geometrische Abfolge der Oberflächenatome gekennzeichnet sind (B, C, D). Spezifische Moleküle können (E) können mit den Oberflächen wechselwirken und so das Wachstum blockieren [60].

Durch die Erzeugung von sog. amorphen Precursoren [67] können große Materialmengen in relativ kleinen Volumina gespeichert und schnell bereitgestellt werden. Es wird ein effizienter Massentransport möglich, der kaum von Löslichkeitsprodukten und osmotischen Drücken abhängt [68, 69]. Das Mineralwachstum erfolgt hierbei nicht durch die Anlagerung von Ionen, sondern von einigen Nanometer großen, amorphen Partikeln (Precursoren) und deren Kristallisation wobei der Kristall durch eine sogenannte Transformation auf der Mesoskala [68] gebildet wird. Da die amorphe Phase ungeordnet ist, weist sie keine bevorzugte Wachstumsrichtung auf und kann jede beliebige Form annehmen, was die Bildung komplexer, aber dennoch einkristalliner Morphologien erklärt.

Das sogenannte „oriented attachment“ [70-71] ist eine weitere Möglichkeit der Bildung komplexer kristalliner Morphologien. Es beschreibt die orientierte

Aggregation oder Anlagerung von kristallinen Untereinheiten, wobei sich einkristalline Partikel so zusammenlagern, dass sie die gleiche kristallographische Orientierung haben und fusionieren, so dass sie einen größeren Kristall bilden. Dies kann in allen drei Raumrichtungen geschehen, wodurch sehr komplexe Strukturen aufgebaut werden können.

Ein weiterer Aspekt der Transformation auf der Mesoskala sind die sogenannten Mesokristalle [70]. Hierunter werden Kristalle kolloidalen Maßstabs verstanden, die aus Baueinheiten im nm-Maßstab bestehen. Eine Schlüsselrolle spielen wiederum Precursoren, die in der Regel jedoch nicht amorph, sondern kristallin sind. Diese werden häufig durch organische Additive temporär stabilisiert und ordnen sich zu Überstrukturen verschiedenster Morphologien zusammen. Erfolgt die Aggregation der Precursor dabei kristallographisch orientiert, wird ein Mesokristall gebildet (Abb. 16).

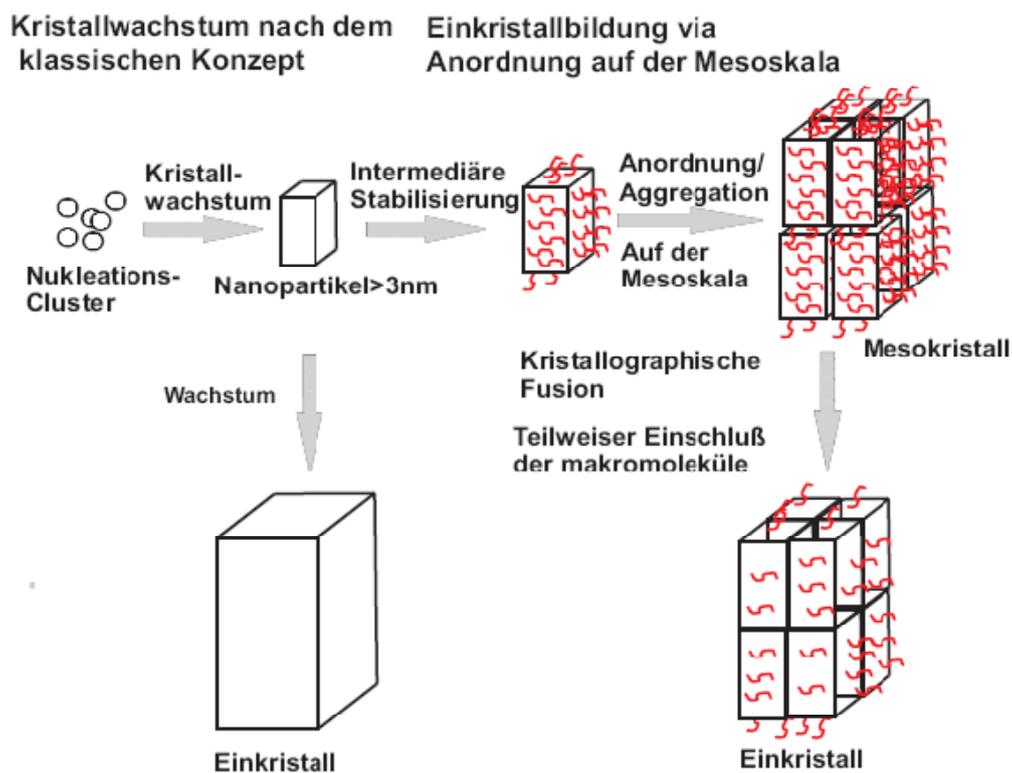


Abb. 16: Darstellung der Klassischen Kristallisation über Ionenwachstum vergleichend zur Kristallbildung mittels Nanopartikel Aggregation und Meso – Kristallbildung nach Cölfen und Mann [68].

Ebenfalls denkbar ist die Aggregation amorpher Precursor und deren anschließender orientierter Kristallisation zu einem Mesokristall. Dieser kann von organischem Material durchsetzt sein und sich, obwohl nicht kontinuierlich, sondern aus vielen

kleineren nm-Baueinheiten aufgebaut, wie ein Einkristall verhalten. Mesokristalle sind meist Intermediate, weswegen es oft schwer ist, sie zu identifizieren: Ihre nm-Baueinheiten fusionieren kristallographisch und bilden so einen Einkristall, dessen ursprüngliche Baueinheiten nicht mehr auszumachen sind. Letztlich wird also durch orientierte Anlagerung ("oriented attachment") von Nanopartikeln über die Zwischenstufe des Mesokristalls ein Einkristall gebildet. Die Anlagerung kann in 2 oder allen 3 Raumrichtungen, also dreidimensional, stattfinden. Da auch Biomineralien organisches Material eingeschlossen haben und trotz ihrer komplexen Formen oft einkristallin sind, liegt es nahe, dass einige von ihnen ebenfalls Mesokristalle sind, bzw. diese als Vorstufen haben. Tatsächlich sind in der Vergangenheit bereits einige Beispiele gefunden worden [72, 73].

Experimentell wurden Mesokristalle erst vor kurzem nachgewiesen [74, 75], wenn auch einer der ersten Hinweise auf einen intermediären Mesokristall bei BaSO₄ bereits 1969 gefunden wurde [76]. Die Anordnung von kolloidalen Partikeln zu Überstrukturen durch Selbstorganisation an sich, ist hingegen bereits ein länger bekanntes und wichtiges Konzept, so beispielsweise die Bildung von kolloidalen Kristallen. Hierbei handelt es sich um dreidimensionale periodische Gitter aus monodispersen kolloidalen, sphärischen Bausteinen: diese werden, beispielsweise durch Verdampfen des Lösemittels und Kapillarwirkung zu Überstrukturen angeordnet. Sie können durch diese periodische Anordnung neue Eigenschaften aufweisen, beispielsweise winkelabhängig Farbeffekte, und für wichtige Anwendungen von Bedeutung sein [77, 78].

2.5 Melaminharze

Das heterocyclische, aromatische Melamin bildet den Grundstoff und die Grundstruktur jedes Melaminharzes. Die heutige Darstellung gründet sich auf die Trimerisierung von Harnstoff, wobei die Melaminherstellung in der Regel direkt im Anschluss an die Harnstoffsynthese [79, 80] erfolgt. Die drei Amingruppen des Melamins ermöglichen eine Vielzahl chemischer Reaktionen, wobei die Reaktion mit Formaldehyd die bedeutendste und gleichzeitig die Vorstufe zur Synthese von Melaminharzen ist. Wird Melamin mit einem Überschuss an Formaldehyd synthetisiert, so entsteht das sechsfach methylierte Melamin (Abbildung 17 links). Mit einem Unterschuss an Formaldehyd, also weniger als 6 mol Formaldehyd auf

1mol Melamin, entsteht eine Mischung aus partiell methylierten Melaminen, wie zum Beispiel das Trimethylolmelamin (Abbildung 17 rechts).

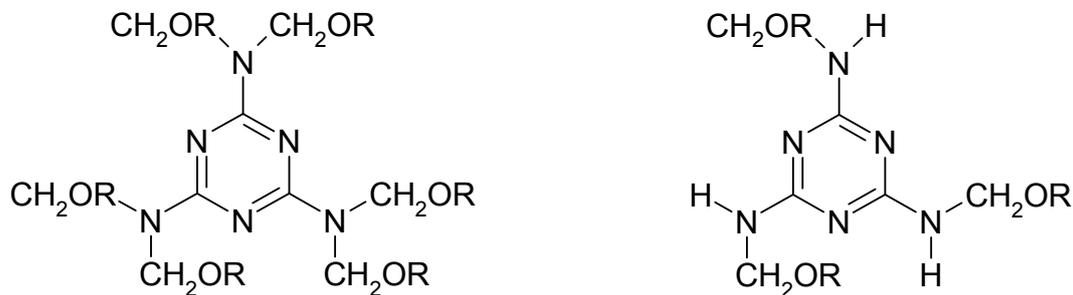


Abb. 17: Hexamethyloliertes Melamin (links) und Trimethylolmelamin (rechts) als Grundlage der Darstellung von Melaminharzen.

Der erste Schritt dieser basenkatalysierten Reaktion beinhaltet einen nucleophilen Angriff der Amino-Gruppe auf den elektrophilen Kohlenstoff des Formaldehyds. Anschließend folgt ein Protonentransfer von der Base zum negativen Sauerstoffatom des methylierten Produkts.

Im Anschluss an die Methylierung erfolgt die Veretherung der methylierten Spezies mit Alkoholen. Dazu wird die Base mit einem Überschuss an Säure neutralisiert und der Alkohol, in der Regel Methanol oder Butanol, zugesetzt.

Über den Mechanismus der Veretherung herrscht in der Literatur Uneinigkeit [80]. Grundlegend für diese Substitutionsreaktion sind der S_N1 und der S_N2 Mechanismus. So wird in einigen Literaturstellen der S_N1 Mechanismus, bei dem die protonierte Methylole Gruppe als Übergangsstruktur ein resonanzstabilisiertes Carbokation bildet, bevorzugt [81]. In anderen Arbeiten wird angegeben, dass der Alkohol direkt mit der Methylolegruppe reagiert, was charakteristisch für einen S_N2 Mechanismus ist. Auch bei der Umetherungsreaktion, welche für die Vernetzung von Melaminen mit Polyolen von immenser Wichtigkeit ist, herrscht Uneinigkeit zwischen den verschiedenen Arbeiten. So wird in [82] angegeben, dass beide Mechanismen bei der Vernetzungsreaktion auftreten. Der Unterschied wird hier in den unterschiedlichen Aktivierungsenergien angegeben, wobei der S_N1 Mechanismus bei höheren Reaktionstemperaturen überwiegt. BAUER hingegen untersuchte eine Mischung aus Hexamethoxymethylmelamin mit einem OH-funktionalisiertem Acrylatharz mittels FTIR und fand ausschließlich den S_N1 Mechanismus [81].

Kinetische Studien, in denen die starke Abhängigkeit der Filmeigenschaften von der Konzentration und der Natur des Polyols untersucht wurden, gründen sich jedoch auf

Dabei werden die Triazin Untereinheiten miteinander verknüpft, was zu Dimeren, Trimeren, Oligomeren und schlussendlich zu einem vernetzten Melaminpolymer führt. Als Brücken zwischen den Triazin Kernen können zwei Verknüpfungsarten gefunden werden. Zum einen Methylenbrücken und zum anderen Dimethylen-Etherbrücken. Bei der sauren Katalyse wird die Dimethylen Ether Variante bevorzugt (siehe Abbildung 18), während die basische Katalyse zu Methylen Brücken führt [80]. Zudem kann die Bildung von Methylenbrücken bei der basischen Katalyse von Dimethylen etherverbrückten Melaminpolymeren beobachtet werden.

Eigenschaften und Verwendung der Melaminharze

Wie alle vernetzten Polymere sind die ausgehärteten Melaminharze unlöslich, unschmelzbar und von hoher mechanischer Festigkeit und Härte. Auch ihre thermische Stabilität ist beachtlich, denn die Zersetzung beginnt erst weit oberhalb von 300 °C. Bestimmte Typen sind bis über 600 °C thermostabil [84]. In Kombination mit den bereits aufgeführten Eigenschaften weisen die Melaminharze noch eine Reihe weiterer Merkmale auf, welche für die große Bedeutung und Anwendung der Melaminharze ausschlaggebend sind. So besitzen sie oftmals in Kombination mit anderen Polymeren wie Acrylaten [86] oder ungesättigten Polyestern [87] eine hohe Oberflächenhärte und Abriebfestigkeit (Beschichtungen, Formmassen), eine hohe Beständigkeit gegen Wasser und Feuchtigkeit (Textilbeschichtungen und Imprägniermittel), eine große Flammwidrigkeit (Flammschutzmittel), gute elektrische Isolationseigenschaften und eine hohe Kriechstromfestigkeit (Gehäuse von Elektrogeräten). Außerdem besitzen sie eine hohe optische Transparenz und Farbneutralität (Beschichtungen).

Weiterhin sind sie häufig mit Faserstoffen, Papier, Gewebe oder Kalk als Füllstoffe zur Herabsetzung ihrer Sprödigkeit und zur Verringerung ihrer Risstendenz kombiniert [84].

Insgesamt gesehen gehört das Melamin-Formaldehyd-Harz zu den härtesten kommerziell verfügbaren Kunststoffen überhaupt [85].

Kapitel 3

Wichtige Methoden zur Charakterisierung

3.1 Rasterelektronenmikroskopie und Focused Ion Beam Technik

Rasterelektronenmikroskopie

Die Funktion eines Rasterelektronenmikroskops basiert auf der Abrasterung der Probenoberfläche mittels eines feingebündelten Elektronenstrahls. Dieser Elektronenstrahl wird in einer Elektronenquelle erzeugt, die z.B. aus einer auf hohe Temperaturen geheizten Kathode (Filament) und einer Bündelungselektrode bestehen kann. Die Elektronen werden durch ein zwischen Quelle und Anode liegendes elektrisches Feld auf eine den Abbildungs- und Analysenerfordernissen entsprechende Energie beschleunigt. Um einen möglichst feinen Strahl zu erzeugen, wird der kleinste Strahlquerschnitt im Bereich der Elektronenquelle (Durchmesser einige 10 μm) durch Elektronenlinsen verkleinert auf die Probenoberfläche abgebildet.

Das Filament ist im einfachsten Fall ein Wolframdraht oder besteht bei höherem Vakuum aus einer Feldemissionskathode. Der Primärelektronenstrahl wird bei Hochvakuum (besser als 10^{-7} bar) auf eine elektrisch leitfähige Probe in der Probenkammer fokussiert, wodurch die Emission von Sekundärelektronen durch Streuprozesse von Primär- und rückgestreuten Elektronen angeregt wird, welche materialabhängig aus einer Oberflächenschicht von 5- 50 nm Tiefe aus der Probe austreten können und zur Bildgebung genutzt werden [88]. Durch einen Zeilengenerator wird der Strahl zeilenweise über die Probe gerastert.

Das SEM funktioniert also ähnlich wie ein Auflichtmikroskop. Die Information, die jeder Punkt der Probe liefert, wird mit Detektoren gesammelt und zu einem Bild verarbeitet. Die Auflösung des Lichtmikroskops ist entsprechend der Wellenlänge auf 0,5 μm begrenzt, weil zwei Punkte, deren Abstand kleiner ist als die Wellenlänge der anregenden Strahlung, nicht getrennt abgebildet werden können. Demgegenüber ist

die Auflösung eines üblichen Rasterelektronenmikroskops um den Faktor 1000, die Schärfentiefe um den Faktor 100 größer.

Focused Ion Beam Technik

Ein Focused Ion Beam Gerät bietet die Möglichkeit der Abbildung und Bearbeitung von Oberflächen. An Stelle der Elektronen werden in der Regel Gallium oder Helium Ionen als abbildender Strahl genutzt. Die Wechselwirkung dieser schweren Atome mit der Oberfläche ist wesentlich intensiver und es kommt beim Rasterprozess zu einem Materialabtrag, wodurch es möglich ist, Querschnitte in Materialien und Oberflächen anzufertigen. Weiterhin wird der Ionenstrahl aufgrund der geringen mechanischen und thermischen Belastung der Materialien zur Anfertigung von Lamellen für die Transmissionselektronenmikroskopie oder zur Ionenimplantation in Halbleitermaterialien genutzt. Wird eine FIB Anlage mit einem SEM kombiniert, so spricht man von einem Crossbeam (gekreuzte Strahlen) oder Dual Beam (Zweistrahler) Gerät welches das gleichzeitige Bearbeiten und Beobachten einer Probe ermöglicht. Für die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen und die Focused Ion Beam Schnitte wurde das Zeiss Crossbeam Neon 40 verwendet. Weitere SEM Aufnahmen wurden mit einem Phillips XL 40 ESEM TMP angefertigt.

EDX – Spektroskopie

Eine weitere Wirkung der Primärelektronen des Elektronenstrahls auf die Atome der Probe ist die Erzeugung von Röntgenstrahlung. Die Primärelektronen schlagen Hüllelektronen aus ihrer Bahn und heben sie auf ein höheres Energieniveau. Beim Zurückfallen geben die angeregten Elektronen die zusätzliche Energie in Form von Röntgenquanten wieder ab. Weil die Energiehöhe, ausgedrückt in Kiloelektronenvolt (keV), charakteristisch für jedes Energieniveau der Atome ist, lassen sich aus einem Impuls-Energiediagramm die angeregten Elemente bestimmen.

3.2 Transmissionselektronenmikroskopie

Im Gegensatz zur Rasterelektronenmikroskopie (SEM), bei der ein Elektronenstrahl die Oberfläche einer leitenden Probe abrastert und die zurückgestreuten Elektronen analysiert werden, werden bei der TEM die sehr dünne Probe vom Elektronenstrahl durchstrahlt und die gestreuten Elektronen detektiert. Als Kathode wird bei der TEM fast ausschließlich die Feldemissionskathode verwendet, da sie eine hohe Intensität in Bezug auf den abgestrahlten Elektronenstrahl aufweist und dadurch speziell für das Durchstrahlen von Proben geeignet ist [88].

Die Probendicke kann zwischen wenigen nm und einigen μm variieren. Dabei kommt es auf die Ordnungszahl der Atome der untersuchten Probe, der gewünschten Auflösung und die mögliche Beschleunigungsspannung des verwendeten TEM an. In der Regel liegen die Beschleunigungsspannungen von TEM zwischen 40 und 400 kV. Für Anwendungen im biologischen Bereich werden meist Beschleunigungsspannungen von < 200 kV gewählt. Auch bei Kunststoffproben ist dieser Bereich sinnvoll. Bei Anwendungen im Metallbereich liegen die Beschleunigungsspannungen eher bei 200 kV oder höher, um ein gutes Durchstrahlen der Probe zu gewährleisten. Damit eine hohe Abbildungsschärfe erzielt werden kann, muss das Objekt sehr dünn sein.

Vom Linsensystem wird der von der Kathode gelieferte Elektronenstrahl so abgelenkt, dass er den zu beobachtenden Objektabschnitt gleichmäßig ausleuchtet. Dabei sollten die emittierten Elektronen in etwa parallel auf das Objekt fallen. Beim Durchtritt der Elektronen durch das Objekt kommt es zu elastischer Streuung, bei der die Elektronen ihre Bewegungsenergie nicht verlieren und zu unelastischer Streuung, bei der die Bewegungsenergie abnimmt. Elektronen, die das Objekt unter demselben Winkel verlassen, werden in der hinteren Brennebene der Objektivlinse in einem Punkt fokussiert. In dieser Brennebene kann man mit einer Objektiv- bzw. Kontrastblende nur die Elektronen passieren lassen, welche nicht gestreut werden. Der Kontrast, welcher entsteht weil Atome mit höherer Ordnungszahl und dickere Objektbereiche stärker streuen, wird Massendickenkontrast genannt. Dieser ermöglicht bei amorphen Festkörpern eine recht einfache Interpretation der erhaltenen Abbildungen

Bei kristallinen Materialien tritt der sogenannte Beugungscontrast auf. Die Bildintensität zeigt hier unter bestimmten Bedingungen starke Variationen. Dazu zählen z.B. geringe lokale Änderungen der Kristallstruktur, die sich in der Umgebung von Kristallbaustörungen durch innere Spannungen des Gitters ergeben. Dadurch lässt sich hervorragend die Realstruktur von Festkörpern untersuchen. Nach dem Durchtritt durch die Probe wirft das Projektiv-Linsensystem das vom Objektiv-Linsensystem erzeugte erste Zwischenbild auf einen Detektor. Als ältere Detektoren kommen zum Beispiel Leuchtschirme zum Einsatz, die mit Zinksulfid beschichtet sind und nur zur direkten Beobachtung dienen. Neuere Detektoren setzen einen Szintillator ein, in dem die Elektronenintensität in Licht umgesetzt wird. Anschließend werden die Lichtimpulse mit einer CCD-Kamera aufgezeichnet. Für die TEM Aufnahmen in dieser Arbeit wurde ein Phillips CM200/STEM genutzt.

3.3 Rasterkraftmikroskopie

Die Atomkraftmikroskopie erlaubt die Beobachtung von Festkörperoberflächen, aber auch von biologischen und medizinischen Materialien bis in den subatomaren Bereich hinein. Leitende wie nicht-leitende Proben können gleichermaßen untersucht werden, biologische Objekte und Polymere sind der Analyse zugänglich, ebenso wie Kristallisations- und Auflösungsprozesse „online“ verfolgt werden können. Bei der Atomkraftmikroskopie (Atomic Force Microscopy - AFM) wird eine sehr feine Spitze (tip) tastend (ähnlich eines Profilometers, nur sehr viel feiner) über eine Oberfläche bewegt. Dabei ist die Spitze an einen Federbalken (cantilever) montiert, dessen Durchbiegung hochauflösend gemessen werden kann. Die Steuerung dieses Scanners erfolgt dabei piezo - elektronisch. Auf der Rückseite des Arms befindet sich ein Spiegel, über den ein fokussierter Laserstrahl auf einen ortsempfindlichen Detektor aus Photodioden reflektiert wird. So können die Auslenkungen der Spitze durch die Probe aufgezeichnet werden. Es gibt zwei wesentliche Abbildungsarten: Im „contact mode“ berührt die Spitze die Probe, ähnlich wie die Nadel eines Schallplattenspielers. Natürlich ist die Spitze wesentlich feiner und die auftretenden Kräfte sind erheblich kleiner. Sie liegen üblicherweise im Bereich von 0.1 - 100 nN. Im „tapping mode“ wird der cantilever in seine Resonanzfrequenz versetzt und anschließend so positioniert, dass er beim Abschwingen gerade mit der Probe in

Wechselwirkung tritt. Dadurch wird die Amplitude der Schwingung um wenige nm reduziert. Die Amplitude ist die Regelgröße im tapping mode. Die Höhe der Probe wird so eingestellt, dass die Amplitude auf einem festgesetzten Wert gehalten wird (der kleiner sein muss als die Amplitude der freien Schwingung.) Der tapping mode bietet zwei wesentliche Vorteile: Reibungskräfte werden vermieden und die Kontaktzeiten zwischen Spitze und Probe sind sehr kurz [89].

3.3 Dynamische Lichtstreuung

Bei der dynamischen Lichtstreuung können die Bewegungen von Molekülen oder Nanopartikeln verfolgt werden. Das Primärergebnis ist der Diffusionskoeffizient der Teilchen, der den direkten Schluss auf den hydrodynamischen Radius bzw. den Stokeschen Teilchendurchmesser zulässt. Bei Kenntnis von Beziehungen zwischen Diffusionskoeffizient und Molmasse lassen sich aus Messungen der dynamischen Lichtstreuung Molmassenmittelwerte und Molmassenverteilungen berechnen.

Das grundlegende Prinzip der dynamischen Lichtstreuung ist der Doppler-Effekt. Bewegt sich eine Wellen (Schall, Licht) aussendende Quelle mit einer bestimmten Geschwindigkeit v relativ zum Beobachter, so tritt beim Beobachter eine Frequenzverschiebung der Welle auf:

$$\Delta v = v - v_0 \quad \text{Gleich.: 2.10}$$

mit: v = Frequenz vom Beobachter gemessen

v_0 = Frequenz von der Quelle ausgesandt

Aufgrund der Brownschen Molekularbewegung bewegen sich die Moleküle in allen Raumrichtungen mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten (zusätzlich kann das ganze Molekül oder Molekülgruppen rotieren oder schwingen). Je größer ein Teilchen ist, desto langsamer bewegt es sich und desto kleiner ist sein Diffusionskoeffizient. Dies bedeutet, dass durch die Lichtstreuung ein Spektrum von zur Frequenz des Primärlichtes verschobenen Frequenzen entsteht. Dieses

Spektrum wird optisches Doppler-Shift-Spektrum genannt und besteht aus einer Summe von Lorentz-Funktionen.

Prinzipiell kann dieses Spektrum experimentell mit einem Interferometer untersucht werden. Da die Bewegungsgeschwindigkeit der Moleküle jedoch sehr klein gegenüber der Lichtgeschwindigkeit ist, liegt die Frequenzverschiebung je nach Partikelgröße im Bereich von 10 bis einige 1000Hz. Dies ist bezogen auf die Frequenz des eingestrahnten Lasers (ca. $5 \cdot 10^{14}$ Hz) extrem wenig. Um eine möglichst hohe Auflösung bei der Bestimmung dieser Frequenzverbreiterung zu erzielen, bedient man sich bei der dynamischen Lichtstreuung nicht des Frequenzspektrums (wie sonst oft in der Spektroskopie), sondern der fourier-transformierten Form, der sogenannten Autokorrelationsfunktion $g^{(1)}(\tau)$ (mathematisch sind Frequenzspektrum und Autokorrelationsfunktion gleichwertig und durch Fourier-Transformation ineinander überführbar).

Das Ziel der Autokorrelation ist es, mit dem Korrelator, die Intensitätsfluktuation quantitativ und hoch zeitaufgelöst zu erfassen.

Tatsächlich werden die zeitlichen Schwankungen der Streuintensität detektiert. Daraus wird die normierte Intensitätsauto-korrelationsfunktion $g^{(2)}(\tau)$ berechnet, aus der wiederum die Autokorrelationsfunktion $g^{(1)}(\tau)$ bestimmt werden kann.

Beide Autokorrelationsfunktionen beschreiben dynamische Prozesse im System; im vorliegenden Fall die Diffusionsbewegung der Partikel, die auf die Brownsche Molekularbewegung zurückgeht.

Für monodisperse Kugeln gilt (hier liegt nur reine Translationsbewegung der Teilchen vor) ein exponentieller Abfall der Autokorrelationsfunktion

$$g^{(1)}(\tau) = \exp(-q^2 D \tau) \quad \text{Gleich.: 2.11}$$

wobei der translatorische Diffusionskoeffizient D mit dem hydrodynamischen Teilchenradius R_h und der Lösungsmittelviskosität η gemäß der Stokes-Einstein-Beziehung verknüpft ist

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta R_h}$$

Gleich.: 2.12

Folglich kann aus dem Abfall der Autokorrelationsfunktion der hydrodynamische Teilchenradius bestimmt werden.

Eine ausführliche Diskussion ist z.B. bei R.S.Stock [90] zu finden. Die Lichtstreuexperimente wurden mit einem Malvern Zetasizer Nano ZS durchgeführt.

Kapitel 4

Experimenteller Teil

In allen Experimenten wurde bidestilliertes Wasser verwendet. Die verwendeten Salze, Säuren, Basen und Initiatoren wurden von Sigma Aldrich erworben. Die Monomere zur Synthese der Blockcopolymerdispersionen sowie die Polyethylenimine (PEI) sind von der BASF AG. Hexamethoxymethylmelamin (HMMM) wurde von Surface Specialities GmbH & Co. KG bezogen.

4.1 Blockcopolymerdispersionen und Reinigung durch Dialyse

Die verwendeten Dispersionen werden mittels des DPE Verfahrens (siehe Kap. 2.1) synthetisiert. In einen Dreihalskolben werden unter N₂ - Atmosphäre und bei konstanter Rührgeschwindigkeit von zwei Umdrehungen pro Sekunde das DPE (Diphenylethylen) und die Monomere der ersten Stufe (z.B. Acrylsäure (AA) oder Hydroxiethylmethacrylat (HEMA)) in bidestilliertem Wasser vorgelegt. Nach Erreichen einer Temperatur von 40°C wird der Initiator Ammoniumperoxodisulfat zugegeben und das Reaktionsgemisch über zwei Stunden bei 70°C gerührt. Anschließend werden die Monomere der zweiten Stufe (z.B. Styrol) über sechzig Minuten zudosiert. Die Nachreaktion erfolgte über drei Stunden bei 90°C.

Zur Mineralisation der Dispersionen durch Bariumsulfat wurden die Latices mittels Dialyse gereinigt um eine vollständige Entfernung der nicht umgesetzten Monomere

und Oligomere zu gewährleisten. Die Dialyseschläuche der Firma Contex mit einem Porendurchmesser von 1 – 3 nm wurden mit den Dispersionen gefüllt und in mit bidestilliertem Wasser gefüllte Bäder gelegt. Das Wasser wurde täglich gewechselt, bis sich die Leitfähigkeit des Dialysegewässers nicht mehr von der Leitfähigkeit von doppelt destilliertem Wasser unterschied.

4.2 Blockcopolymermembranen

Zur Herstellung der Membranen werden die Blockcopolymerdispersionen über ihre Carboxyl- und/oder Hydroxyfunktionalitäten mittels Hexamethoxymethylmelamin (HMMM) miteinander vernetzt. Bei Dispersionen mit Carboxylfunktionen startet die Vernetzungsreaktion durch Autokatalyse, bei rein hydroxifunktionellen Dispersionen wird konz. Essigsäure als Katalysator hinzugegeben.

In diesen Versuchen wurden nur Blockcopolymerdispersionen verwendet (Anhang), welche in der zweiten Stufe (im Kern des Dispersionsteilchens) eine Mischung aus Ethylhexylmethacrylat und n- Butylacrylat (Mischungsverhältnis 1,3:1) enthalten, da diese die nötige Elastizität (niedrige Glasübergangstemperatur) aufweisen, die für die folgenden Mineralisationsexperimente erforderlich ist (Flexibilität der Membranen). Als geeignete Parameter für eine Vernetzung und die spätere Handhabung der Membranen haben sich folgende herausgestellt: die Dispersionen werden auf einen Festkörper von 20 % eingestellt und mit 15 % HMMM (bezogen auf den Festkörper der Dispersion) vernetzt. Hydroxifunktionelle Ansätze werden zusätzlich mit 0,1 % Essigsäure (bezogen auf die Gesamtmenge) katalysiert. Diese Mischung wird in Teflonformen (10×4 ×0,5 cm) gegossen. Nach 24 Stunden bei Raumtemperatur ist die Vernetzung abgeschlossen. Nach dem Entformen werden die Membranen eine Woche unter ständigem Wasseraustausch gelagert um lösliche Bestandteile wie z.B. Essigsäure oder Oligomere aus der Membran zu entfernen (Überprüfung anhand der Leitfähigkeit).

4.3 HMMM - Nanopartikel und Stabilisierung durch PEI

Der exemplarische Reaktionsprozess wurde in einem 100ml Dreihalskolben mit Stickstoffspülung und Ölbad durchgeführt. In der Basisrezeptur werden 19 g Hexamethoxymethylmelamin in 79g Wasser gelöst und auf die Reaktionstemperatur von 80°C aufgeheizt. Anschließend wurden 2,3g HCl (37 %) zum Reaktionsgemisch hinzugegeben. Im Verlauf der Nachreaktionszeit von 30min entsteht die typische blaue Färbung der Nanopartikeldispersion. Ihr Festkörper kann zwischen 5 und 30% variiert werden. Die Menge an Säure nimmt entsprechend der Menge an HMMM zu bzw. ab.

Zur Stabilisierung gegen pH – Wert Einflüsse werden die Nanopartikel teilweise mit Polyethyleniminien funktionalisiert. Die verwendeten PEI Typen (Anhang) werden dazu mit Wasser als 5% Lösung eingestellt. Anschließend wird bei Raumtemperatur und unter starkem Rühren die Nanopartikeldispersion in die Polyethylenlösung getropft. Der Anteil an festem PEI bezogen auf festes Melaminharz beträgt in der fertigen Dispersion ca. 3%. Bei Partikeldispersionen mit einem sehr hohen Festkörper (größer 15%) tritt bei Zugabe der Polyethylenlösung ein starker Viskositätsanstieg ein welcher durch Zugabe geringer Mengen Wasser rückgängig gemacht werden kann.

4.4 Synthese der HMMM - Gele

Ab einem Festkörper (FK) von 8% HMMM in Wasser geliert jede Nanopartikeldispersion innerhalb von Wochen oder auch Stunden (abhängig von der verwendeten Säure als Katalysator). So geliert eine Nanopartikeldispersion bestehend aus 22,5g Wasser, 2,5g HMMM und 0,2g Oxalsäure innerhalb von 24 Stunden zu einem bläulichen Gel, da die Kondensationsreaktion weiterläuft. Die Erklärung für die unterschiedlichen Reaktionszeiten wird in Kapitel 5.3 gegeben. Die noch flüssige Lösung kann in eine Form gegossen werden und steht so nach der Aushärtung für Doppeldiffusionsexperimente zur Verfügung.

4.5 Mineralisationsmethoden

4.5.1 Doppeldiffusion

Zuerst soll hier eine Unterscheidung zweier in dieser Arbeit häufig gebrauchter Begriffe vorgenommen werden. So beschreibt das Wort „Mineralisation“ das Verfahren bzw. die Experimente zur Synthese zur Kristallbildung. Das Wort „Kristallisation“ beschreibt die tatsächliche Kristallbildung. Die Mineralisationsexperimente der Melaminharzgele und der Blockcopolymermembranen wurden mittels der sog. Doppeldiffusion (siehe Abb. 19) durchgeführt.

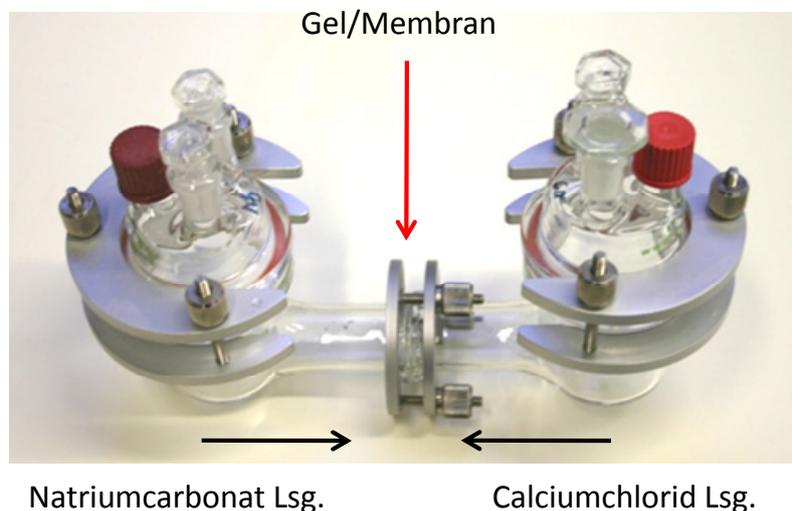


Abb. 19: Doppeldiffusionszelle: Zwischen den beiden U-Rohr Hälften wird das Gel oder die Membran eingespannt. Durch Diffusion von Ca^{2+} sowie CO_3^{2-} -Ionen aus den hinzugegebenen Calciumchlorid bzw. Natriumcarbonat-Lösungen entsteht Calciumcarbonat etwa in der Mitte des Gels bzw. der Membran.

Dafür wurden die noch flüssigen HMMM Gele in eine zylindrische Plexiglasform (Länge: 3 cm, $\varnothing = 1,5$ cm) gegossen, welche an einem Ende verschlossen ist. Nach dem Aushärten wird der Verschluss entfernt und die gesamte Form zwischen zwei U-Rohr Hälften geschraubt, sodass die beiden Hälften durch das Gel voneinander getrennt sind. In eine Hälfte des U-Rohrs wird 0,1 molare Natriumcarbonat Lösung gegeben, auf die andere Seite 0,1 molare Calciumchlorid Lösung. Durch Diffusion der Ionen entsteht etwa in der Mitte des Gels Calciumcarbonat. Um einen uneinheitlichen pH - Wert auszuschließen, wurde das HMMM Gel zuvor vier Tage mit einer 0,05 molaren Lösung von Tris(hydroxymethyl) - aminomethan, welches mit 2

molarer Salzsäure auf einen pH Wert von 8,5 eingestellt wurde, beaufschlagt. Zudem wurden die CaCl_2 und die Na_2SO_4 Lösungen mittels des Tris(hydroxymethyl)-aminomethan/Salzsäure Puffers auf einen pH - Wert von 8,5 eingestellt um für die Calciumcarbonat Mineralisation ideale Bedingungen zu schaffen (geringstes Löslichkeitsprodukt von Calciumcarbonat: $(4,7 \cdot 10^{-9} \text{ mol}^2/\text{l}^2)^{[4]}$.

Die Blockcopolymermembranen wurden auf die gleiche Weise vorbehandelt. Für die Doppeldiffusion werden die passend zugeschnittenen Membranen jedoch direkt zwischen die beiden Hälften eines U-Rohres gespannt. Um das entstandene Calciumcarbonat aus der Matrix herauszulösen wird das Gel oder die Membran in Natriumhypochlorid Lösung eingelegt und vom organischen Material befreit. Das Präzipitat wird zweimal mit Wasser gewaschen und bei Raumtemperatur getrocknet.

4.5.2 Mineralisation mittels „Double Jet“ - Methode mit Durchflusszelle (Mineralisation mittels PILP)

Bei der „Double Jet“ - Methode werden eine Calciumchlorid (CaCl_2) und eine Natriumcarbonat (Na_2CO_3) Lösung mit Hilfe einer Schlauchpumpe und Teflonschläuchen kontinuierlich in einem Mischgefäß zusammengeführt (Abbildung 20).

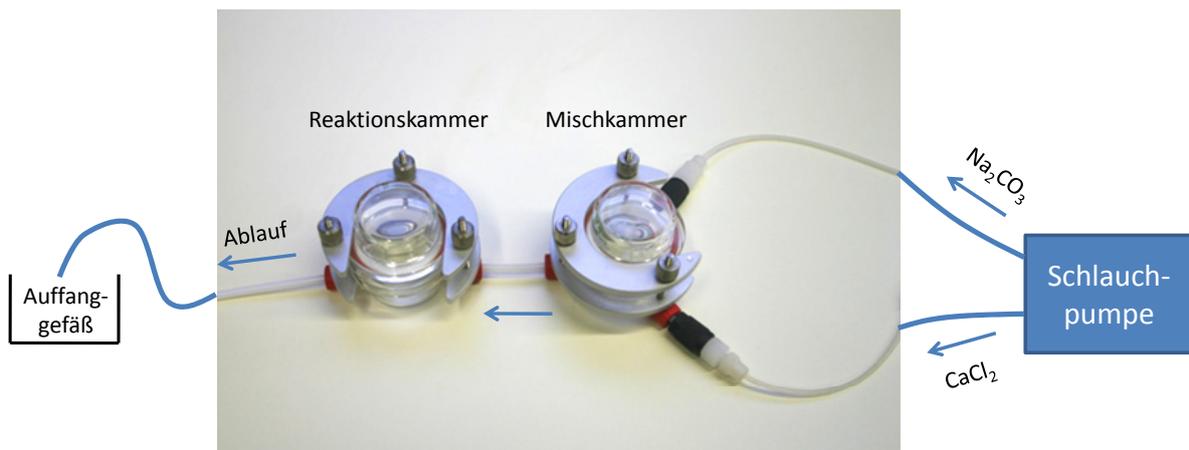


Abb. 20: Apparatur zur Herstellung von Precursor Partikeln.

Die Flussgeschwindigkeit lässt sich dabei mittels der Pumpe festlegen. Die Präzipitation von CaCO_3 findet sehr schnell bei Zusammentreffen der Lösungen an den Enden der Teflonschläuche in der Mischkammer durch lokale Übersättigung

statt. Dadurch wird eine heterogene Nukleation an den Glaswänden des Gefäßes verhindert. Das Additiv zur Stabilisierung der Precursor Partikel wurde in gleicher Konzentration in beiden Lösungen vorgelegt. Anschließend wird die Lösung in die Reaktionskammer geleitet in der Calciumcarbonat in den Matrices ausfällt. Es wurden, soweit nicht anders genannt, 10 mM CaCl_2 und 10 mM Na_2CO_3 - Lösungen, als Additiv Polyacrylsäure (pAA) ($M = 5000 \text{ g/mol}$) mit einer Konzentration von 40 $\mu\text{g/ml}$) verwendet. Es wurden Flussgeschwindigkeiten von 3 bis 6 ml/min. eingestellt um so die HMMM Matrix mittels der PILP (Polymer Induced Liquid Precursor) (siehe Kapitel 5.3) zu mineralisieren.

4.5.3 Mineralisation von Dispersionen

Die Dispersionen werden zunächst, soweit nicht anders genannt, auf einen Festkörpergehalt von 1 g/l verdünnt. Aufgrund ihres Acrylsäuregehaltes liegt der pH - Wert der verwendeten Dispersionen im Bereich von 4-5. Calciumcarbonat spaltet unter diesen Bedingungen CO_2 ab und kann nicht gefällt werden. Daher wird die verdünnte Dispersion mittels 0,1 m Natronlauge Lösung (NaOH) auf einen pH - Wert von 8,5 eingestellt. Dies ist der ideale Bereich zur Fällung von CaCO_3 (niedrigstes Löslichkeitsprodukt), zudem sind in diesem leicht basischen Bereich die Carboxylfunktionen der Polyacrylsäure teilweise deprotoniert und stehen daher für die Komplexierung von Calciumkationen (Ca^{2+}) zur Verfügung.

Die Mineralisation erfolgt bei Raumtemperatur im Dreihalskolben unter Stickstoffstrom und unter starkem Rühren um heterogene Keimbildung an der Gefäßwand weitestgehend zu verhindern. Gleichzeitig wird jeweils 0,4 molare CaCl_2 bzw. Na_2CO_3 Lösung mit einer Spritzenpumpe (BRAUN Perfusor VI) zu dosiert. Typische Versuchsbedingungen für einen 100 ml Ansatz mit 100 mg Dispersionsfestkörper wäre dabei die Mineralisation über 60 Minuten mit einer Zutropfgeschwindigkeit von 6 ml/min mit einer 0,4 molaren Lösung.

4.5.4 Membranfüllung mittels Tetraethoxysilan

Um die Poren von Blockcopolymermembranen mit Siliziumdioxid zu füllen werden sie in Tetraethoxysilan gegeben. Dadurch gelangt das $\text{Si}(\text{OEt})_4$ durch Diffusion in die

Membran. Dort findet eine sauer katalysierte Kondensation zum SiO₂ unter Ethanolabgabe statt. Aus diesem Grund können nur mit pAA modifizierte Membranen für diese Versuche benutzt werden. Nach zwei Wochen kann das mit SiO₂ gefüllte Material entnommen und bei Raumtemperatur getrocknet werden.

Kapitel 5

Ergebnisse und Diskussion

5.1 Mineralisation von Blockcopolymermembranen

Die Mineralisierung von unlöslichen organischen Polymerstrukturen unterscheidet sich von vielen anderen Arbeiten, die sich mit der Biomineralisation beschäftigen. Üblicherweise werden die Biomineralien in einzelne Komponenten zerlegt und analysiert [91-93]. Oft wird der Einfluss bestimmter extrahierter Komponenten, häufig löslicher Proteine, auf die in vitro-Kristallisation untersucht [94, 95], um deren spezifische in vivo-Funktionen zu ermitteln. Weitere Untersuchungen zielen auf die Remineralisierung von organischen Matrices, welche aus Organismen extrahiert wurden [96, 98], um auf diesem Weg Erkenntnisse über den Biomineralisationsprozess zu erlangen. In dieser Arbeit sollen gezielt künstlich hergestellte Blockcopolymermembranen, welche mit unterschiedlichen Mengen an Polyarcylsäure belegt sind, mit anorganischem Material mineralisiert werden.

5.1.1 Vernetzung und Charakterisierung der Membranen

Vor den Mineralisationsexperimenten wurden verschiedene Methoden getestet um den strukturellen Aufbau (Porengrößen) der Membranen zu steuern. Die Porengröße ist von immenser Wichtigkeit für die Mineralisation. Bei zu großen Membranporen würden die beiden Mineralisationslösungen nicht durch Diffusion in die Membranen eindringen, sondern durch Konvektion durch diese hindurch fließen, sodass

unkontrolliert Calciumcarbonat gebildet wird. Werden die Poren zu klein, so dauert der Diffusionsprozess sehr lange, bis irgendwann keine Präzipitation mehr stattfindet. Die Vernetzung wurde im Folgenden mit HMMM durchgeführt. Hierbei bieten sich zwei verschiedene Möglichkeiten zur Porengrößensteuerung an. Zum einen lässt sich durch den Festkörper der jeweiligen Dispersion die Porengröße der Membran hervorragend einstellen. Zum anderen kann durch die Menge an Essigsäure (HAc) als Katalysator eine Steuerung der Porengröße erzielt werden. So ist in Abbildung 21 ersichtlich, dass mit zunehmender Essigsäurekonzentration die Porengröße der Membranen abnimmt.

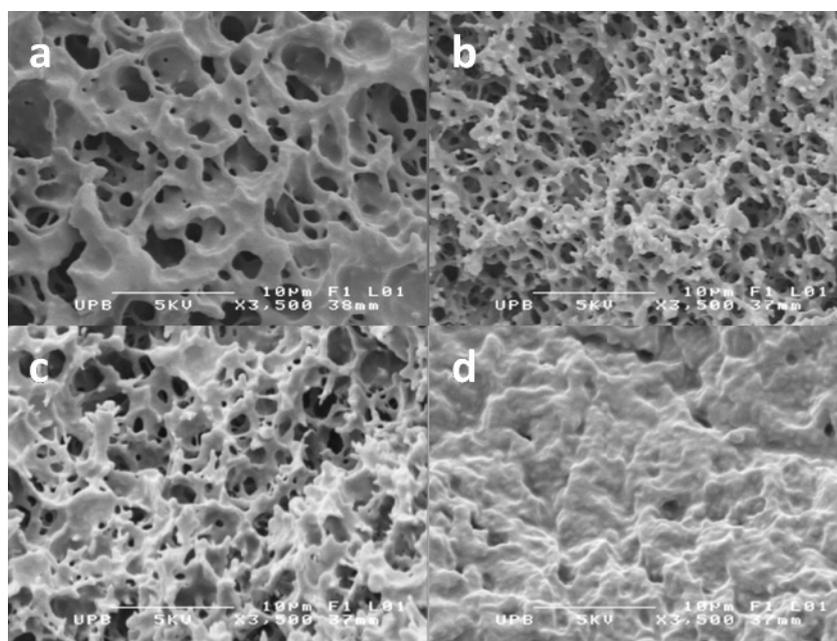


Abb. 21: Rein hydroxifunktionelle Membran BM 42 nach der Vernetzung mit HMMM. Die Essigsäurekonzentration nimmt dabei von a nach d zu. Dabei ist der Porenschrumpf gut zu erkennen(a: $1,5 \cdot 10^{-3}$ g (HAc)/ml (Dispersion (FK: 20 %)), b: $2,2 \cdot 10^{-3}$ g/ml, c: $4 \cdot 10^{-3}$ g/ml, d: $6 \cdot 10^{-3}$ g/ml).

Bei sehr hohen HAc Anteilen war es schwierig, diese durch Wasserlagerung aus der Membran zu entfernen (notwendig für den Mineralisationsprozess). Aus diesem Grund wurde die Porengröße im Folgenden hauptsächlich über den Festkörper der Dispersionen eingestellt. Hier hat sich ein FK von 20% als geeignet herausgestellt. Die mittlere Porengröße beträgt bei den Membranen (im gefriergetrockneten Zustand) ca. 10 μ m. Dabei wird ein Größenbereich zwischen 2 bis 50 μ m abgedeckt.

Die anschließende Mineralisation von Calciumcarbonat erfolgt an Membranen mit unterschiedlichen Mengen an Carboxylfunktionen. Die COOH Funktionalitäten

werden über die Dispersionen mit in die Membran eingebracht und sollen die Kristallisation steuern, bzw. beeinflussen (siehe Abb.9 im Kap. 2) Dabei ergeben viele COOH Funktionen viele Keimstellen und dadurch viele CC-Kristallite, keine COOH Funktionen ergeben wenige, größere Kristallite [97]. Der Anteil von Polyacrylsäure am Gesamtpolymer beträgt zwischen 0 und 12%. Anschließend ist vorgesehen die so mineralisierten und getrockneten Membranen auf ihre mechanischen Eigenschaften hin untersucht werden.

5.1.2 Mineralisation an ungetrockneten Membranen

In ersten Versuchsreihen wurden die gewässerten Membranen ohne weitere Nachbehandlung in eine Doppeldiffusionszelle (siehe Abb. 19) eingespannt. Nach ca. 12 Stunden bildet sich eine erste dichte CaCO_3 Schicht in der Mitte der Membran (Abb.23). Auch nach längerer Lagerung in der Doppeldiffusionszelle bildet sich nicht wesentlich mehr Calciumcarbonat in der Membran. Vielmehr wächst die Schicht sehr langsam in einem schmalen Bereich im Inneren der Membran. Bei Lagerung von mehr als vier Wochen zwischen den beiden Mineralisationslösungen lässt sich weiteres Präzipitat an den Außenflächen der Membran entdecken. Somit sind drei Schichten Calciumcarbonat in diesem System vorhanden, eine in der Mitte der Membran, sowie jeweils eine auf den Außenflächen. Der *Liesegang Effekt* [99, 100] erklärt dieses Phänomen: Zu Beginn der Mineralisation ist nur eine sehr geringe Ionenkonzentration in der Membran vorhanden. Geringe Konzentrationen Ca^{2+} und CO_3^{2-} können deshalb aneinander vorbei diffundieren. Treffen diese nun auf Bereiche mit hoher Konzentration an Gegenionen, fällt Präzipitat aus. Im mittleren Bereich der Membran ist die Ionenkonzentration inzwischen so hoch, dass auch hier Kristallisation stattfindet. Durch die Keimbildung kommt es zur Verarmung außerhalb dieser sogenannten Keimbildungszonen, was zur Ausbildung der sog. *Liesegang Ringe* führt (Abbildung 22). Diese sind ein bekanntes Phänomen bei der Mineralisation in wässrigen Polymergelen und Membranen. Durch die sehr dichte innere Calciumcarbonatschicht wird weitere Diffusion extrem erschwert, was zu einem sehr langsamen Wachstum der Kristalle führt.

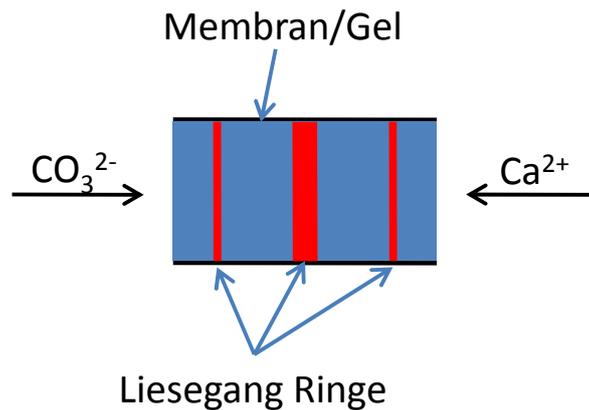


Abb. 22: Schema zur Ausbildung von Liesegang Ringen

Ein weiteres Phänomen in diesen ersten Mineralisationversuchen ist auf Abbildung 23 zu erkennen.

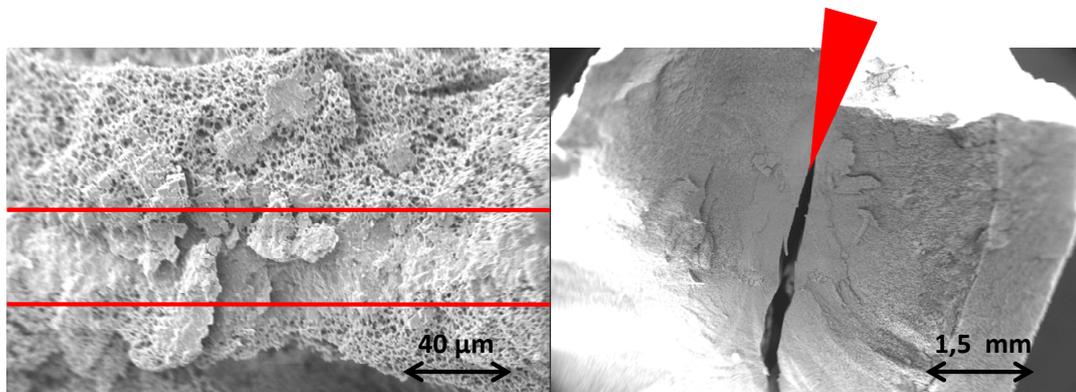


Abb. 23: Gefriergetrocknete Membranen mit CaCO_3 . Die Calciumcarbonatschicht ist gut innerhalb des rot markierten Bereichs zu erkennen (links). Spaltung der Membran durch Bildung von Calciumcarbonat und Verdrängung von Polymer (rechts, angedeutet durch roten Keil).

Nach Trocknung der mit CC mineralisierten Membran lässt sich die Membran in zwei Hälften spalten. Sich bildendes CC verdrängt das Polymer, was zu einem Verlust der mechanischen Stabilität der Membran führt. Aus diesem Grund besitzt die wässrige Membran keine eindeutige Porenstruktur, wie sie z.B. in Abbildung 21 zu erkennen ist. Vielmehr kann die Membran nach der Vernetzung als ineinander durchdrungene und vernetzte Polymerstruktur ohne geschlossene Poren verstanden werden (siehe dazu Abbildung 24).

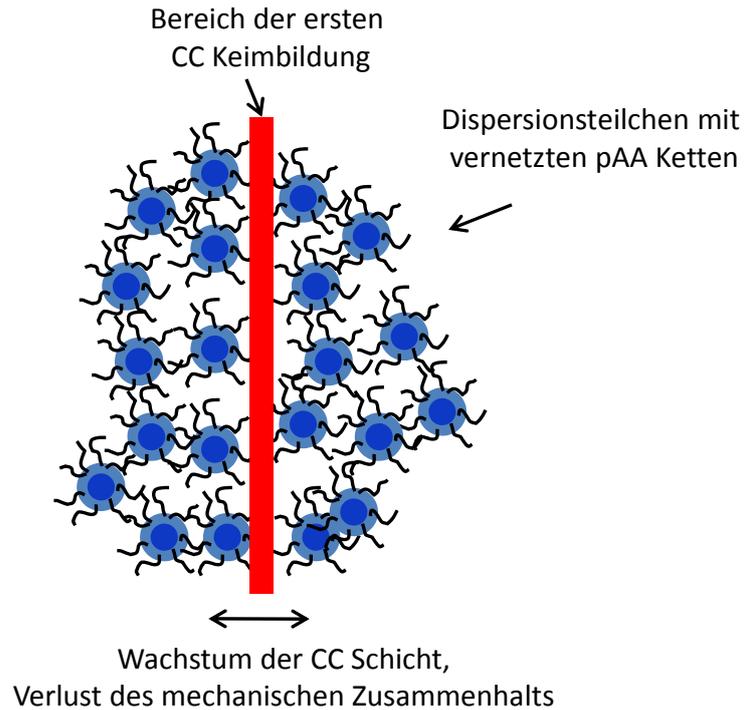


Abb. 24: Schema der Mineralisation in wässrige Polymermembranen.

Wird in diese Struktur mineralisiert, so werden keine „festen“ Poren mit anorganischem Material gefüllt. Die Membran ist vollständig permeabel, eine Wachstumsbegrenzung findet nicht statt und eine Materialnachlieferung ist ständig möglich; es kommt zur Spaltung der Membran. Die gezeigten Poren bilden sich also erst bei der Gefriertrocknung aus. Eine vollständige Füllung der Polymermatrix mit CaCO_3 wie z.B. von *Meldrum et al.* [101, 102] gezeigt, kann über diesen Weg nicht erreicht werden. Ein Einfluss der Acrylsäuremenge auf das Mineralisationsverhalten hinsichtlich der Größe oder der Form der erhaltenen CC Kristallite konnte ebenfalls nicht beobachtet werden.

5.1.3 Mineralisation gefriergetrockneter Membranen

Im Folgenden werden die Membranen vor der Mineralisation gefriergetrocknet. Dadurch bildet sich eine feste Porenstruktur welche in Abhängigkeit von COOH Funktionalität gefüllt werden soll. Die getrockneten Membranen werden nach dem Gefriertrocknen 24 Stunden unter Vakuum gewässert um eine vollständige Porenfüllung mit Wasser zu gewährleisten, welche mittels Kontrollwägungen überprüft wurde. In den ersten Versuchen wurden nur Membranen mineralisiert,

welche anstatt der mineralisationssteuernden pAA mit Hydroxyethylmethacrylat funktionalisiert waren. Zudem befindet sich an jedem Kettenende eine Sulfatgruppe, welche vom Radikalstarter Ammoniumperoxodisulfat herrührt.

Nach 24 Stunden wurden die Membranen aus der Doppeldiffusionszelle entfernt, bei Raumtemperatur getrocknet und im Rasterelektronenmikroskop hinsichtlich ihres Mineralisationsverhaltens untersucht. Es zeigt sich, dass in der Mitte der Membranen keine dichte Schicht CC gebildet wird, sondern viele einzelne Kristallite in den Poren entstanden sind (siehe Abb. 25) und diese teilweise vollständig ausfüllen. Nur wenige Poren enthalten Calciumcarbonat. Diese sind über die gesamte Breite der Membran verteilt. Aus diesem Grund können gefriergetrocknete Membranen kein offenes Porensystem besitzen. Es bilden sich nur vereinzelt Kanalstrukturen aus, wodurch keine vollständige Füllung der Membran möglich ist. Die Materialnachlieferung ist im Gegensatz zur Mineralisierung ungetrockneter Membranen (siehe Seite 44), durch Porenwände als auch durch Calciumcarbonat behindert. Die Kristalle weisen eine Größe zwischen 5 bis 50µm auf, wobei das Wachstum der Kristalle durch die Porenwände beschränkt wird. Dadurch bilden sich nicht die typischen Calcit Rhomboeder sondern teils abgerundete Kristallite aus. Es findet also eine Abformung der organischen Matrix durch das Calciumcarbonat statt [103].

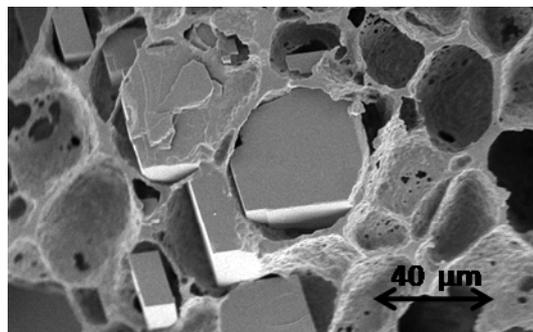


Abb. 25: Calciumcarbonat Kristallite gewachsen in einer rein mit Hydroxylgruppen funktionalisierten Blockcopolymermembran durch Doppeldiffusionstechnik nach 24 Stunden.

Aufgrund des Fehlens von Nukleationszentren (z.B.: COOH Funktionen) an der Oberfläche der verwendeten Membran haben sich nur einzelne, große Kristalle gebildet. So kann wahrscheinlich auch die Sulfatendgruppe als Nukleationszentrum bzw. als kristallisationssteuernde Funktion ausgeschlossen werden. In diesem Fall ist

nicht zu entscheiden, ob die Keimbildung homogen in der Lösung oder heterogen an einem Nukleationszentrum an der Porenwand stattgefunden hat.

Wenn eine Membran nicht aus rein hydroxyfunktionellen Dispersionen hergestellt wird, sondern aus Acrylsäure funktionalisierten Dispersionen, zeigt sich ein vollkommen anderes Bild des Kristallwachstums (Abb. 26). Einige Porenwände der Matrix sind vollkommen mit einer Schicht aus CaCO_3 Kristallen überzogen. Die Größe der Kristalle liegt zwischen 0,5 und $5\mu\text{m}$. Aufgrund des Wachstums der Kristallite auf den Porenwänden ist es naheliegend, dass die Keimbildung heterogen an der Polyacrylsäure auf den Porenwänden stattgefunden hat. In Abbildung 26 ist eine Membran mit der maximal verwendeten Menge an pAA (12%) gezeigt. Wird der Anteil an pAA gesenkt (von 12% auf 0,75% bezogen auf Gesamtpolymer (BM 55)), so ändert sich an dem Bild der Mineralisation nichts. Es zeigt sich das gleiche Kristallwachstum an den Porenwänden mit identischen Kristallgrößen. Somit muss trotz dieser geringen Mengen Acrylsäure die Oberfläche der Porenwand vollständig mit COOH Funktionen belegt sein.

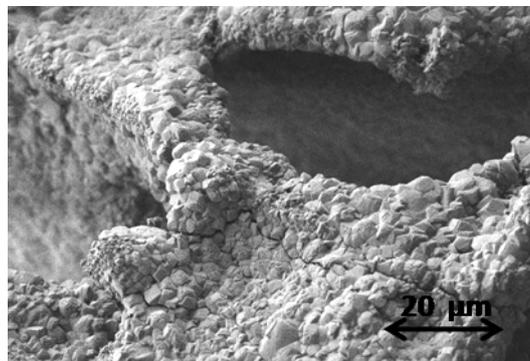


Abb. 26: Calciumcarbonat Kristalle gewachsen in einer acrylsäure-funktionalisierten Membran (BM 51) durch Doppeldiffusion nach 24 Stunden.

Das WAXS Pulver - Diffraktogramm der Kristalle zeigt die charakteristischen Peaks für Calcit (Abb.27). Auch in allen anderen mineralisierten und mit WAXS überprüften Membranen wurde nur die Calcit Modifikation des CaCO_3 gefunden. Die zusätzlichen Peaks in Abbildung 27 stammen vom Calciumchlorid.

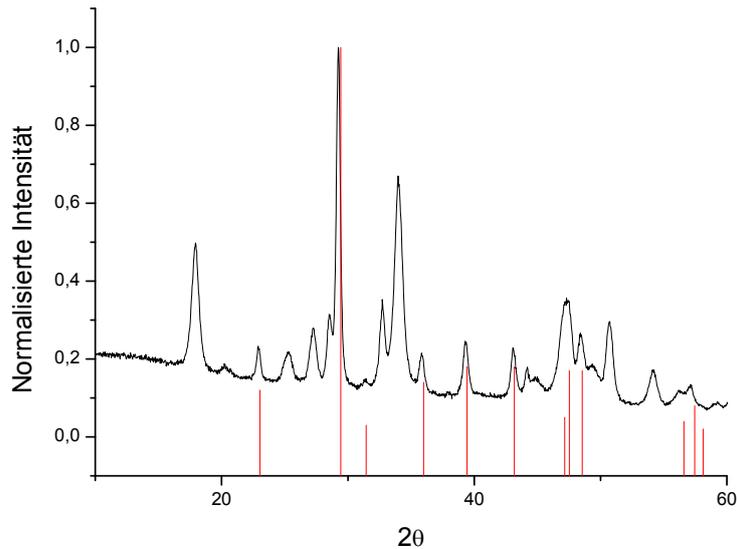


Abb. 27: WAXS Pulver-Diffraktogramm von Calciumcarbonat Kristallen aus der Membranmineralisation im Vergleich zum Diffraktogramm reinen Calcits (rote Linien).

Zur mechanischen Analyse der Membranen (z.B. DMA) ist es notwendig, dass nahezu alle Poren komplett mit Calciumcarbonat gefüllt sind um reproduzierbare Tests durchführen zu können.

Trotz Variation aller Versuchsparameter (Lösungskonzentrationen ($\text{CaCl}_2/\text{Na}_2\text{CO}_3$), Membranfestkörper und Porengrößen) sowie sehr langer Lagerzeiten der Membran in der Diffusionszelle (bis zu 3 Monate) konnten nur defektbehaftete Membranen mit einer unvollständigen Füllung hergestellt werden. Diese sind mechanisch sehr instabil, wodurch eine Messung der mechanischen Eigenschaften (DMA) unmöglich wurde. Ein nicht gänzlich offenes Porensystem sowie bereits ausgefallenes Calcit verhindert die Diffusion und somit die vollständige Mineralisation. Eventuell ist es mit dieser Methode nur möglich sehr kleine Bereiche der Membranen zu füllen, wie es bereits in Arbeiten von *Meldrum et. al* der Fall war [103, 104]. Zur Lösung dieses Problems könnte sich z.B. das elektrochemische Abscheiden anbieten.

5.1.4 Füllung pAA modifizierter - Membranen mit Siliziumdioxid

Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung eines anorganisch/organischen Hybridmaterials ist die sauer katalysierte Kondensation von Tetraethoxysilan (TEOS) [105] innerhalb einer nicht getrockneten Membran. Wird eine mit Polyacrylsäure modifizierte Membran in TEOS gelagert, so diffundiert dieses in die Matrix und kondensiert unter Abspaltung von Ethanol. Um die vernetzten Dispersionsteilchen bildet sich nach zwei bis vier Wochen eine Hülle aus SiO_2 . Die wässrige Phase wird nach und nach aus der Membran verdrängt, bis diese vollkommen mit Siliziumdioxid ausgefüllt ist. Eine Ausbildung von SiO_2 findet auch in Membranen mit sehr wenig pAA statt (0,75 % bezogen auf Gesamtpolymer). Die Reaktionsdauer zur vollständigen Füllung beträgt dann allerdings bis zu zehn Wochen.

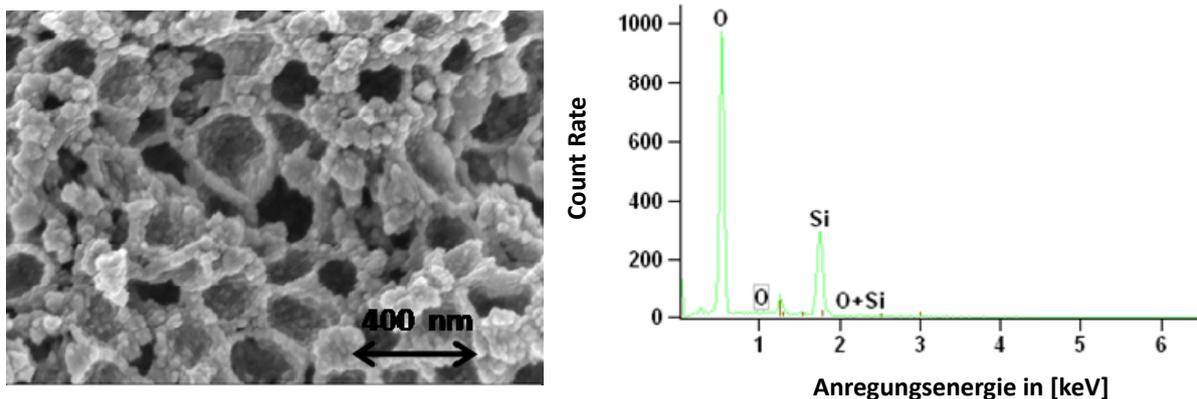


Abb. 28: Schaumartige SiO_2 Nanostruktur nach entfernen der Polymermatrix (links). Das Polymer wurde mittels Calcinierung vollkommen entfernt (rechts).

Wird die organische Matrix durch Calcinieren bei 650°C entfernt, kommt es zu einer vollständigen Abformung der Polymerpartikel innerhalb der Membran (Abbildung 28 links). Es bildet sich eine nanoskalige SiO_2 Schaumstruktur aus, mit Poren (Negativabdruck der Polymerteilchen) mit einem Durchmesser von ca. 200 nm. Mittels EDX Spektroskopie (Abb. 28 rechts) wurde die vollständige Entfernung der organischen Matrix kontrolliert. Weitere Untersuchungen an diesem interessanten Material wie z.B. die mechanischen Eigenschaften oder die spezifische Oberfläche (BET Isothermen) konnten bisher nicht durchgeführt werden. Eine Weiterverfolgung dieses Ansatzes ist jedoch für die Entwicklung hochporöser und

hochtemperaturfester Materialien, z.B. als Gasspeicher oder als temperaturstabiles Trägermaterial für Katalysatoren, denkbar.

5.2 Mineralisation an Dispersionen

Im Folgenden werden die Bestandteile der in Kapitel 5.1 verwendeten Membranen, welche aus Blockcopolymerdispersionen und Hexamethoxymethylmelamin bestehen und bereits für sich außergewöhnliche Eigenschaften aufweisen, untersucht. Zuerst werden die Latices auf verschiedenste Weise mineralisiert und die erhaltenen Produkte charakterisiert.

5.2.1 Calciumcarbonat - Mineralisation an DPE - Dispersionen

In diesem Abschnitt werden die Eigenschaften von DPE Blockcopolymerdispersionen zur Steuerung der Mineralisation von zweiwertigen anorganischen Salzen betrachtet. Zu Beginn wird die Fällung von Calciumcarbonat diskutiert, weil dieser Prozess sehr gut untersucht und gut belegt ist [70, 106, 107]. So ist es möglich zu lernen, die Mineralisationsergebnisse und erhaltenen Präzipitate richtig einzuordnen. Dies ist weniger trivial als es den Anschein hat, da die Ergebnisse der Kristallisation unter Umständen stark von Reaktionsbedingungen wie beispielsweise der Größe des verwendeten Reaktionsgefäßes abhängen [108]. Die Steuerung der Kristallbildung mittels Blockcopolymeren ist in den letzten Jahren durch unterschiedliche Arbeitsgruppen untersucht worden [109, 110]. Das Feld der Mineralisation an Dispersionen wurde ebenfalls von verschiedenen Gruppen bearbeitet. Die Literaturstellen von solchen Untersuchungen zeigen häufig eine aufwändige Synthese der Blockcopolymerdispersionen, wobei die anschließende Mineralisation oft nicht eindeutig durch SEM oder TEM Aufnahmen belegt ist [111-113].

5.2.2 Vorversuche

Vorversuche zeigen, dass nur solche Dispersionen zur Mineralisation geeignet sind welche zu 100 % aus Styrol in der 2. Stufe bestehen. Bei Dispersionen welche in der 2. Stufe aus einer Mischung von Butylacrylat und Ethylhexylmethacrylat

zusammengesetzt sind, trat bei Calciumcarbonat-Fällung eine vollständige Destabilisierung der Dispersionsteilchen auf, was zu einer Koagulation der Dispersion führte. Die Gründe hierfür dürften in der unterschiedlichen Glas temperatur der verwendeten Polymere der zweiten Stufe liegen. Die Glas temperatur des verwendeten Copolymers aus Butylacrylat und Ethylhexylmethacrylat liegt bei -32°C (Berechnung nach Fox [79]). Das Copolymer ist bei Raumtemperatur nicht glasartig erstarrt, besitzt also auf molekularer Ebene die Möglichkeit der Bewegung von Kettensegmenten. Somit ist der mechanische Zusammenhalt eines Dispersionsteilchens nicht so ausgeprägt wie bei Dispersionen mit Styrol (T_g : 103°C) in der zweiten Stufe. Dieses ist bei Raumtemperatur glasartig erstarrt. Bei der Fällungsreaktion ist es möglich, dass sich bildendes CaCO_3 die Polymerketten regelrecht aus dem „weichen“ Dispersionsteilchen hinauszieht. Dadurch kann es zur frühzeitigen Koagulation der Partikeldispersion kommen. Auf eine weitere Untersuchung des Verhaltens von Dispersionen mit unterschiedlichen Glas temperaturen hinsichtlich ihrer Eigenschaften bei der Fällung von anorganischen Salzen wurde verzichtet.

5.2.3 Der Mineralisationsgrad als versuchsparameterunabhängige Größe

Der „Mineralisationsgrad“ beschreibt das Massenverhältnis an gefälltem Calciumcarbonat zur eingesetzten Menge an Dispersion.

$$MG = \frac{m_{\text{CaCO}_3}}{m_{D,FK}}$$

mit MG = Mineralisationsgrad

m_{CaCO_3} = Masse theoretisch gefälltem Calciumcarbonats in g

$m_{D,FK}$ = Festkörper der Dispersion in g

5.2.4 Einfluss der Funktionalität auf Mineralisationsverhalten

Polyacrylsäure, bzw. die Carboxylfunktionen der pAA, ist aus vielen Arbeiten für den steuernden Einfluss auf die Calciumcarbonat Kristallisation bekannt [114]. Für rein hydroxifunktionelle Polymere welche lacktechnisch von Interesse sind, ist ein steuernder Einfluss unbekannt. Dieses soll in ersten Mineralisationsversuchen untersucht werden. Aus diesem Grund wurden Dispersionen mit 100% Acrylsäure (AA) bzw. Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) in der ersten Stufe der Dispersionssynthese hergestellt (Abb.29).

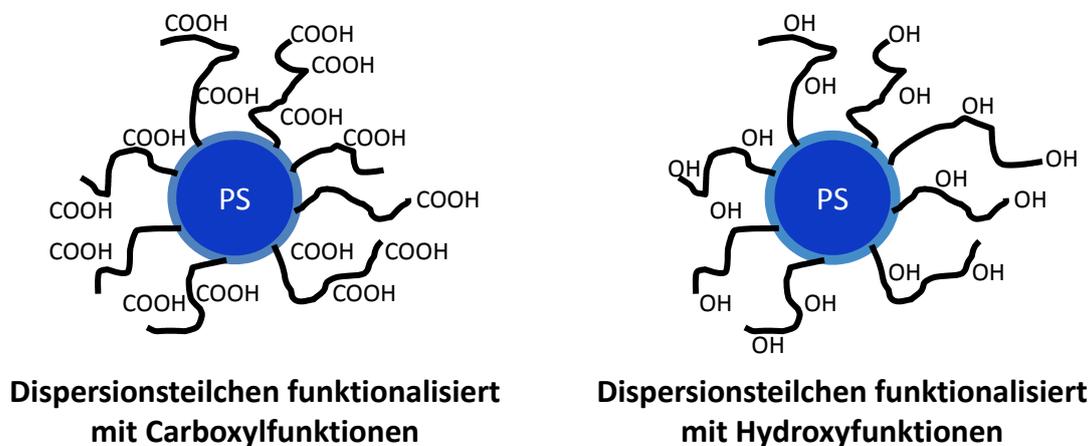


Abb. 29: Mit COOH (links) bzw. OH-Gruppen (rechts) funktionalisierte Dispersionsteilchen.

Bei allen Experimenten wurde ein Mineralisationsgrad von 3 eingestellt. Nach 48 Stunden konnten die sedimentierten Partikel aus dem Gemisch gefiltert, zweimal mit Wasser gewaschen und 24 Stunden bei Raumtemperatur getrocknet werden. Das Präzipitat wurde mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht.

Aus den Mineralisationen an hydroxifunktionellen Dispersionen werden typische Calcit Rhomboeder erhalten, wie sie auch bei der Fällung ohne Additiv entstehen (siehe Abb. 30). Die Kristalle weisen eine Größe zwischen zwei und 5 μm auf. Es tritt keine Wechselwirkung zwischen den OH funktionalisierten Dispersionsteilchen und Calciumcarbonat ein. Zudem kann wiederum kein Einfluss der Sulfatendgruppen auf die Kristallisation beobachtet werden, was die Ergebnisse aus Kapitel 5.1.3 bestätigt. In einem Copolymer welches neben Hydroxyfunktionen noch andere Funktionalitäten (wie z.B. COOH) enthält, wären OH-Funktionen also nicht für eine Änderung der Kristallmorphologie in Mineralisationsversuchen verantwortlich.

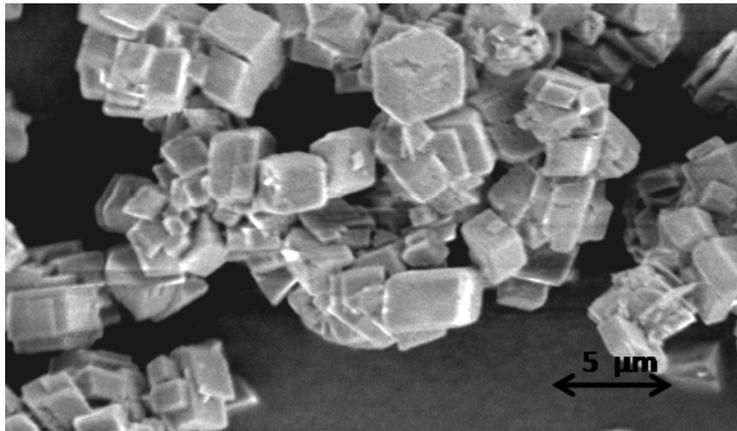


Abb. 30: Entstandenes Calciumcarbonat(Calcit) nach der Mineralisation in Gegenwart rein hydroxifunktioneller Dispersionen.

Werden rein acrylsäurehaltige Dispersionen mit Calciumcarbonat mineralisiert, so zeigt sich ein vollkommen anderes Bild: anstatt typischer CC Rhomboeder werden wie in Abb.31 (links) erkennbar, kugelige Calciumcarbonat Strukturen erzeugt. Es zeigen sich teilweise koagulierte Partikel

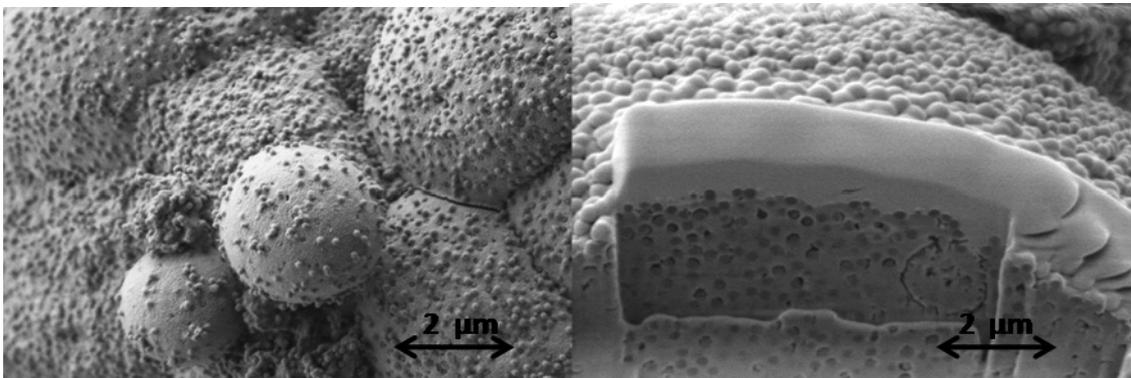


Abb. 31: Calciumcarbonat/Polymer Hybrid nach der Mineralisation in Gegenwart der rein Acrylsäure-funktionellen Dispersion D4. Rechts: koaguliertes Hybridmaterial, rechts Focused Ion Beam Schnitt in das Material.

mit Größen zwischen 1 und 50 μm . Auf der Oberfläche sind die Dispersionsteilchen mit einer Größe von ca. 120 nm zu erkennen. Mittels Focused Ion Beam Untersuchungen (Abb. 31 rechts) konnte gezeigt werden, dass die Dispersionsteilchen nicht nur auf bzw. in der Oberfläche des Calciumcarbonats sitzen, sondern auch im Inneren. Es findet also eine Interaktion der säurefunktionellen Dispersionsteilchen mit dem sich bildenden Calciumcarbonat statt, wobei die makrokristalline Ausbildung des Calciumcarbonats unterdrückt wird.

Hochauflösende SEM Aufnahmen (Abb.32) dieser Proben zeigen Dispersionsteilchen, welche von CaCO₃ Nanopartikel mit einer Größe von 5-10 nm umgeben sind.

Lücke zwischen Dispersionsteilchen und CC verdeutlicht den Schrumpf der Latices nach Trocknung.

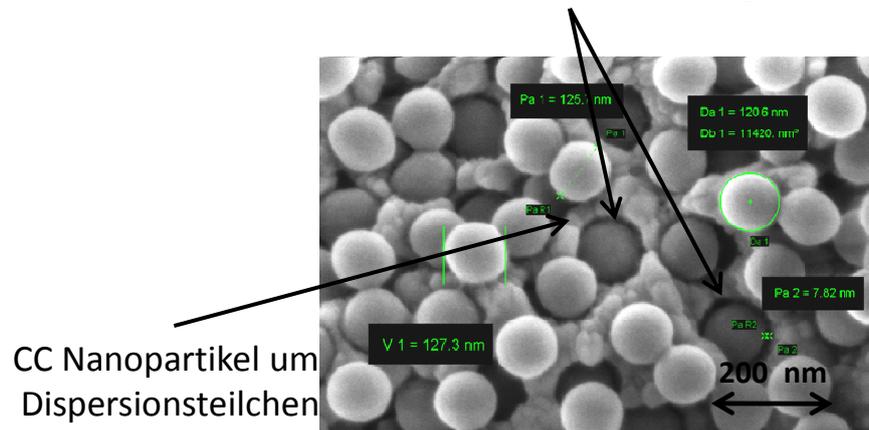


Abb. 32: Dispersionsteilchen eingebettet in nanokristalline Calciumcarbonat-matrix, die einzelnen Calciumcarbonatkörner und der Schrumpf der Dispersionsteilchen sind gut zu erkennen.

Die Latexteilchen in den Hohlräumen sind ca. 120 nm groß; vor den Mineralisationsexperimenten konnte jedoch durch Dynamische Lichtstreuung eine Teilchengröße von 160 nm ermittelt werden. Dieser Größenunterschied ist durch den Schrumpf (siehe Abb. 32, Lückenbildung zwischen CC und Dispersionsteilchen) der Latices bei Trocknung zu erklären. Die Calciumcarbonat Nanopartikel sind gleichmäßig um die Dispersionsteilchen verteilt. Somit startet das Wachstum bzw. die Anlagerung der Nanopartikel wahrscheinlich an den Polymerteilchen.

Das Calciumcarbonat/-Polymerhybrid besteht aus einer Calciumcarbonatmatrix, welche ihren Ursprung durch Komplexierung von Ca²⁺ an den Carboxylgruppen hat. Das Calciumcarbonat liegt in Form von Nanopartikeln vor, welche weiter wachsen bis die Dispersionsteilchen koagulieren (siehe Abbildung 33).

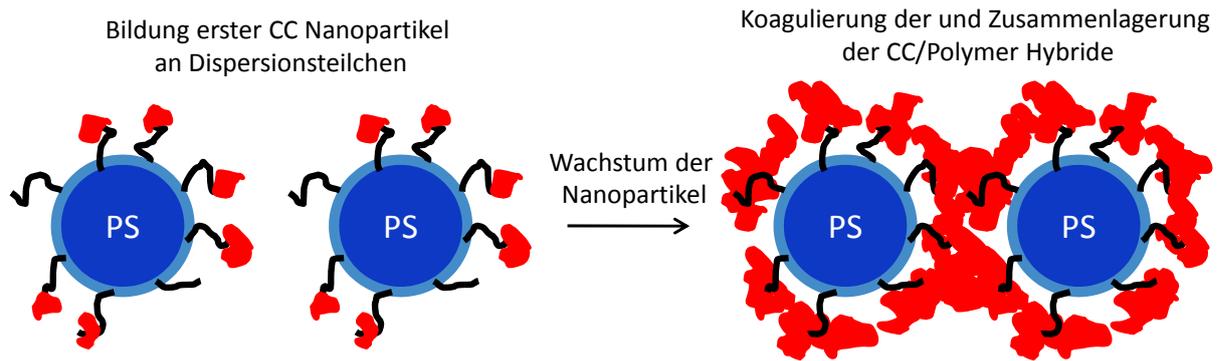


Abb. 33: Schema der Bildung des Hybridmaterials aus Calciumcarbonat und säurefunktionellen Dispersionen.

Die CaCO_3 Nanopartikel wachsen nicht mehr weiter und bilden mit den Dispersionsteilchen das Hybridmaterial. Dieser Prozess findet so lange statt bis die Zudosierung der beiden Mineralisationslösungen (Na_2CO_3 Lsg. und CaCl_2 Lsg.) gestoppt wird oder keine steuernden Dispersionsteilchen mehr zur Verfügung stehen. Röntgenstrukturaufnahmen an dem Hybridmaterial zur Aufklärung der Calciumcarbonat Kristallstruktur konnten aufgrund sehr geringer Materialmengen nicht durchgeführt werden.

Welchen Einfluss hat die Acrylsäuremenge in der ersten Stufe der Dispersionsteilchen auf die Mineralisation? Dazu wurden Dispersionen mit unterschiedlichen Mengen Acrylsäure synthetisiert und anschließend mineralisiert. In jedem Versuch wird immer die gleiche Menge an Calciumcarbonat im Reaktionsansatz gefällt (Mineralisationsgrad von 2). Der Bedarf von Acrylsäure zur Stabilisierung von Calciumcarbonat in der obigen Form (Abb. 32) sollte konstant sein. Je weniger Acrylsäure in einem Dispersionsteilchen vorhanden ist, desto mehr Teilchen werden zur Stabilisierung der gleichen Menge CC benötigt. Der Verbrauch der Dispersionsteilchen wird nach dem Fällungsprozess photometrisch durch Trübungsmessung des Überstandes bestimmt. Weiterhin wird der Verlauf des pH-Wertes überwacht. Der pH-Wert Verlauf bei allen Mineralisationsversuchen ist ähnlich (Abb. 34). Zu Beginn jeder Mineralisation steigt der pH-Wert bis auf einen Wert von ca. 11 stark an. Im weiteren Verlauf folgt dann eine stetige Abnahme des bis auf ca. pH 9,5. Zunächst wird Hydrogencarbonat gebildet.

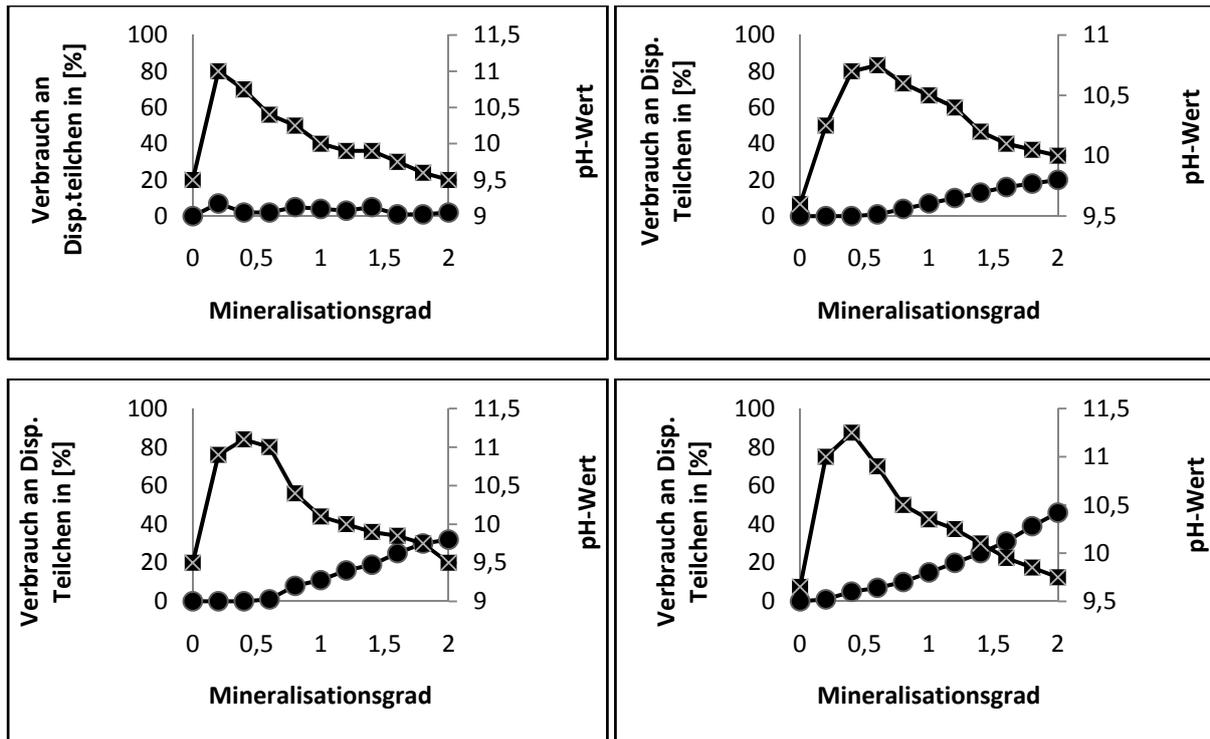
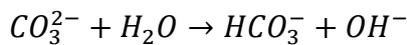
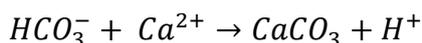


Abb. 34: Mineralisationsverlauf an Dispersionen mit verschiedenen Acrylsäuremengen in der 1. Stufe der Dispersion, oben links (100% HEMA), oben rechts (100% Acrylsäure), unten links (66% Acrylsäure, 34% HEMA), unten rechts (50% Acrylsäure, 50 % HEMA). ([X] pH-Wert, [●] Verbrauch an Dispersionsteilchen).



Anschließend wird Calciumcarbonat gefällt wodurch der pH-Wert sinkt und Protonen freiwerden.



Die Mineralisationskurven zeigen einen Zusammenhang zwischen der Anzahl der Acrylsäurefunktionen und der verbrauchten bzw. eingebauten Menge an Dispersionsteilchen. Je weniger Acrylsäure pro Teilchen vorliegt, desto mehr Teilchen werden für die Stabilisierung des Calciumcarbonat/Polymerhybrids (Abb.34) verbraucht. Zudem startet die Kristallbildung nur an wenigen Keimen und nicht an allen bzw. sehr vielen Dispersionsteilchen gleichzeitig, da die Latices der Reihe nach koagulieren und nicht alle zugleich! So müssen einige Dispersionsteilchen zu Beginn der Mineralisation als „Kationensammler“ wirken, sodass es zur lokalen Zunahme der Ca^{2+} Konzentration kommt. An diesen Überkonzentrationen startet dann die Bildung des CC. Dieses Ergebnis liegt in Übereinstimmung mit Arbeiten von Gehrke et. al [115]. Zudem kann mit dieser Methode nochmals bestätigt werden, dass kein

Einfluss und kein Einbau hydroxyfunktioneller Dispersionen vorliegt (Abb. 34 oben links).

5.2.5 Entfernen der Polymermatrix

Mit Natriumhypochlorid-Lösung konnten nur die Dispersionsteilchen Teilchen an der Oberfläche des Hybridmaterials entfernt werden. Aus diesem Grund wurde die thermische Zersetzung (2h bei 650 °C) gewählt um die komplette Pyrolyse der Latexteilchen zu gewährleisten. In Abb.35 ist die calcinierte Probe eines Calciumcarbonat/Polymerhybrids zu erkennen. Durch Entfernung der Dispersionsteilchen wurde auch die Polyacrylsäure aus dem Hybridmaterial entfernt, welche die thermodynamisch nicht stabile Calciumcarbonatphase stabilisiert. So wandelt sich das Calciumcarbonatgerüst nahezu vollständig in die stabile Calcit-Modifikation um. Die typischen Rhomboeder mit Größen zwischen zwei und 10 µm sind klar zu erkennen.

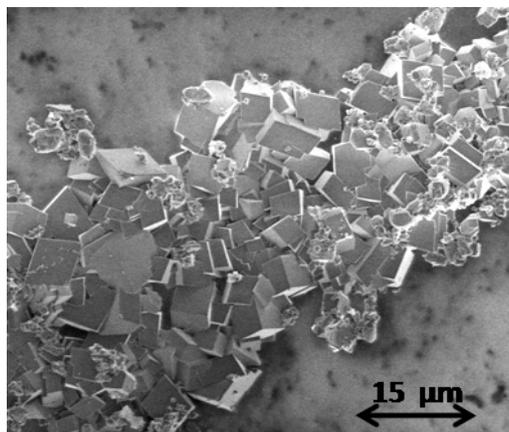


Abb. 35: Calciniertes Hybridmaterial nach 2 h bei 650°C. Das durch die sauren Polymerteilchen stabilisierte Calciumcarbonat wird in den thermodynamisch stabilen Calcit umgewandelt.

Somit ist es möglich, dass die Nanopartikel nicht aus Calcit Einheiten bestehen. Da sie unterschiedliche Formen, als auch Größen aufweisen, kann es sich durchaus um amorphes Calciumcarbonat handeln [59].

In diesen orientierenden Mineralisationsversuchen wurden unterschiedlich funktionalisierte Dispersionen hinsichtlich ihrer Fähigkeit zur Beeinflussung der Kristallisation von Calciumcarbonat untersucht. Eine Beeinflussung der Kristallisation

konnte durch pAA funktionalisierte Latices erreicht werden. Hydroxylgruppenhaltige Dispersionen üben keinen Einfluss auf die Fällung aus. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass der Anteil der Acrylsäure pro Dispersionsteilchen eine wichtige Rolle bei der Stabilisierung des Hybridmaterials spielt. Je mehr Acrylsäure pro Teilchen vorhanden ist, desto weniger Teilchen werden benötigt um eine bestimmte Menge an CC zu stabilisieren.

Calciumcarbonat ist für lacktechnische Anwendungen eher uninteressant, da es Auflösung im Säuren zeigt und auch als Pigment aufgrund des geringen Brechungsindex nur wenig Anwendung findet. Aus diesem Grund wird im Folgenden mit Bariumsulfat als anorganische Komponente gearbeitet.

5.2.6 Bariumsulfat - Mineralisation

Neben der Funktionalität ist ebenso die Größe eines Dispersionsteilchens für das Verhalten bei der Mineralisation von Interesse. So können die Latexteilchen z.B. als Templat zur Erzeugung von Hohlkugeln dienen, welche für den Steinschlagschutz in Füllerlackierungen interessant sind. Deshalb wurden insgesamt elf Dispersionen unterschiedlicher Teilchengröße synthetisiert und untersucht. Diese unterscheiden sich nur in der DPE Menge und besitzen sonst die gleiche Grundrezeptur (Zusammensetzung siehe Anhang). Die erhaltenen Dispersionen werden für die Mineralisationsexperimente mittels Dialyse gereinigt, um nicht umgesetzte Monomere und gebildete Oligomere zu entfernen.

5.2.7 Entwicklung der Teilchengröße in Abhängigkeit der DPE - Menge

Da DPE als stabiles Radikal das Kettenwachstum stoppt, werden bei Verringerung der DPE Menge die einzelnen Ketten länger und dementsprechend der hydrodynamische Radius der Partikel größer (Abb. 36). Überraschenderweise lässt sich zwischen der Teilchengröße und der DPE Menge ein exponentieller Zusammenhang beschreiben.

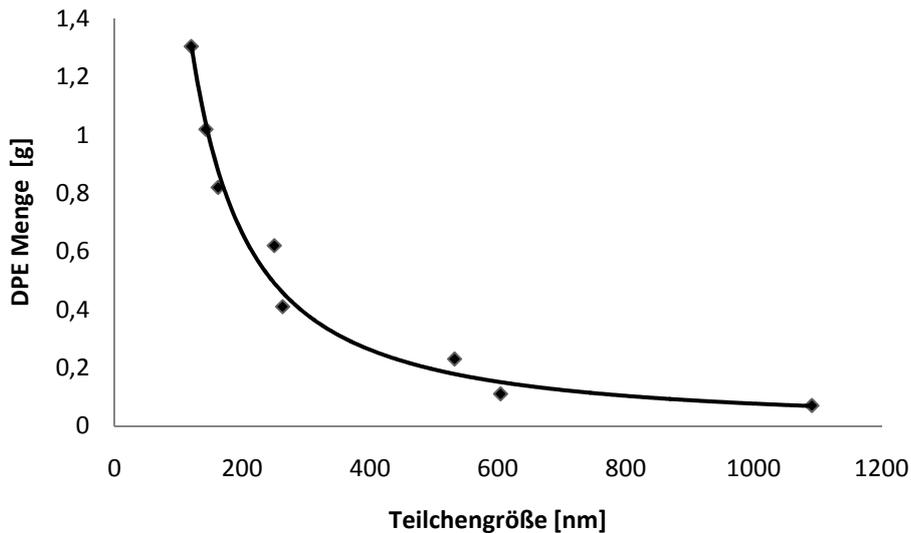


Abb. 36: Dispersionsteilchengröße in Abhängigkeit der DPE Menge, deutlich ist eine Zunahme der Teilchengröße mit Abnahme der DPE Menge zu erkennen.

Um ein genaueres Bild der Dispersionsteilchen und deren Aufbau zu erhalten, wurden SEM Aufnahmen (Abb. 37) der gefriergetrockneten Dispersionen angefertigt. Diese Aufnahmen dienen zum Vergleich mit den Ergebnissen der Lichtstreuexperimente und sollen Aufschluss über das Größenverhältnis vom unpolaren Polystyrolkern zur Gesamtgröße einer gequollenen Micelle in Wasser geben. Natürlich kann bei den getrockneten Dispersionen nicht ausschließlich der Polystyrolkern betrachtet werden, da sich um das unpolare Innere die stabilisierenden Polyacrylsäureketten befinden. Jedoch ist der Anteil der Polyacrylsäure zum Gesamtpolymeren eher gering (20 % vom Gesamtpolymer, siehe Zusammensetzung Dispersionen im Anhang), sodass die Größe der getrockneten Dispersionsteilchen, bei denen die PA Hülle kollabiert ist, fast ausschließlich vom inneren PS Kern herrührt. Die getrockneten Dispersionen zeigen eine sehr uneinheitliche Größenverteilung. Als Beispiel besitzen bei Dispersion 8 die kleinsten Teilchen gerade eine Größe von ca. 65 nm, wobei die größten Teilchen bis zu 160 nm groß sind (siehe Abb.37). Dieser große Unterschied ist über den steuernden Einfluss des DPE zu erklären. So kann mittels DLS (Abb. 38) bei Absenken des DPE Anteils und der dadurch zunehmenden mittleren Teilchengröße eine Abnahme der Einheitlichkeit gezeigt werden. Welche genauen Prozesse für die Zunahme der Uneinheitlichkeit verantwortlich sind, soll jedoch in dieser Arbeit nicht weiter untersucht werden.

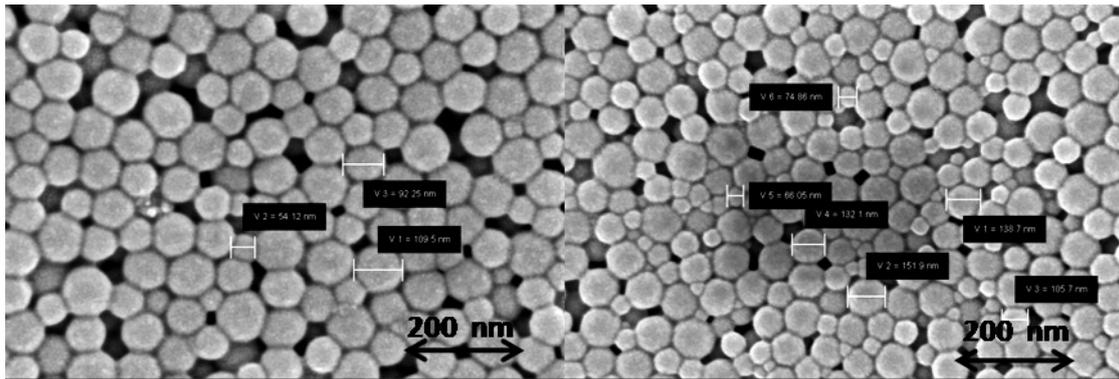


Abb. 37: SEM Aufnahmen der gefriergetrockneten Dispersionen 6 (links) und 8 (rechts). Die Dispersionen zeigen eine uneinheitliche Größenverteilung. Die Größe setzt sich aus unpolarem PS Kern und kollabierter pAA Hülle zusammen.

In Abbildung 38 ist der große Unterschied zwischen Ergebnissen aus der Lichtstreuung und den SEM Aufnahmen ersichtlich. Um den PS Kern befindet sich eine stark gequollene pAA Schicht, die bei Dispersion 9 eine Größe von ca. 800 nm erreicht. Derartige stark quellende Polymere sind gut bekannt [117]; sie nehmen bei Quellung das Vielfache ihres Ausgangsvolumens an (z.B. Superabsorber).

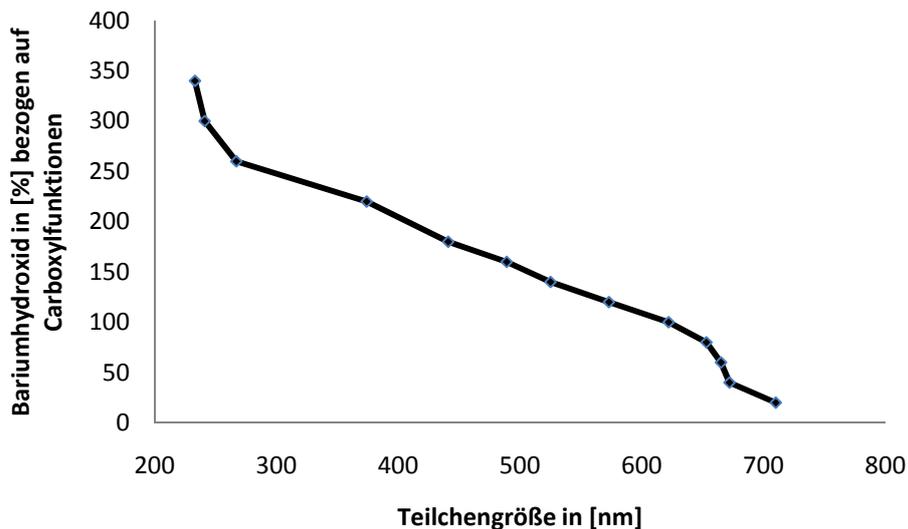
Dispersion	DPE Menge [g]	mittlere Teilchengröße [nm]	
		SEM	Lichtstreuung
5	0,66	85	250
6	0,41	91	263
7	0,22	115	532
8	0,12	118	604
9	0,05	252	1080

Abb. 38: Größenvergleich DPE Dispersionen im gequollenen Zustand und nach Gefrier Trocknung, legt hochgequollene Dispersionsteilchen nahe.

Wechselwirkung der pAA Hülle der Dispersionsteilchen mit Bariumionen

Für den Nachweis der Wechselwirkung von Ba^{2+} Ionen mit der Polyacrylsäurehülle der Dispersionsteilchen wurden die Dispersionen auf eine Konzentration von 0,1g/L verdünnt, mit 0,1 mol/L Natronlauge (NaOH) auf pH=12 eingestellt und unter Rühren und Stickstoffstrom schrittweise mit 0,001 molarer Bariumhydroxid Lösung versetzt. Beispielsweise nimmt der hydrodynamische Radius bei Dispersion 6 dabei von ca. 700 nm in Wasser bis auf 230 nm in $Ba(OH)_2$ ab (Abb.39), da je ein Bariumion von zwei Carboxylfunktionalitäten komplexiert wird. Außer der Komplexierung der

Bariumionen an den Carboxylfunktionen kann sich eine Wechselwirkung mit den Sulfat-Endgruppen ergeben. Da die Konzentration der Sulfatgruppen jedoch sehr gering ist (eine Sulfat-Gruppe pro pAA-Kette) kann ein Einfluss auf das Mineralisationsergebnis nahezu ausgeschlossen werden.



39: Wechselwirkung der pAA Hülle der Dispersionsteilchen mit Ba^{2+} Ionen. Die Menge an Bariumhydroxid ist prozentual bezogen auf die Menge an Carboxylfunktionen angegeben.

Dabei sind zwei Effekte für den Kettenschrumpf verantwortlich: erstens werden durch die Komplexbildung die Ladungen der pAA Ketten gegeneinander abgeschirmt und zweitens werden Bindungswinkel zwischen zwei Carboxyleinheiten verkleinert. Das Schrumpfen von Polymerketten bei Zugabe zweiwertiger Ionen ist von *Huber et. al* [118] ausführlich untersucht worden.

Eine Besonderheit hat sich bei den für Abb. 39 zu Grunde liegenden Experimenten ergeben: die zugegebene Menge an Bariumionen ist etwa der dreifache Überschuss, welcher zum Absättigen der Carboxylfunktionen notwendig wäre. Somit muss ein Großteil der Bariumionen nicht mit der pAA wechselwirken, sondern sich in der wässrigen Phase befinden. Bei den gereinigten Dispersionen wurde zudem die oligomere und monomere Acrylsäure (AA) entfernt. Somit ist der Anteil der in der wässrigen Phase befindlichen Bariumionen als noch höher einzuschätzen. In Kapitel 5.2.11 wird auf dieses interessante Verhalten der Dispersionen näher eingegangen.

5.2.8 Versuchsaufbau Bariumsulfat - Mineralisation

Die Mineralisationsversuche von Bariumsulfat an den verschiedenen Dispersionen wurden größtenteils wie die Calciumcarbonatversuche durchgeführt. Einige Änderungen bzw. Erweiterungen zum Versuchsaufbau der Calciumcarbonatmineralisationen müssen jedoch erläutert werden. Um die Unterschiede der Wechselwirkungen der Polymere mit Bariumsulfat bei verschiedenen pH-Werten zu untersuchen, wurden die Mineralisationen nicht nur im basischen pH Bereich (pH 12) durchgeführt, sondern auch unter sauren (pH 4,5) Versuchsbedingungen. Da die Löslichkeit von Bariumsulfat mit steigender Säurekonz. stark zunimmt (0,1 mol/L HCl entspricht einer Löslichkeit von 1 mg BaSO₄ in 100 ml Lsg., 1mol/L entspricht einer Löslichkeit von 9 mg in 100 ml Lösung) [147] wird die Fällung nur in schwach sauren Lösungen durchgeführt. Ein weiterer Unterschied zu den Versuchen mit Calciumcarbonat sind die unterschiedlichen Mineralisationsarten. So wurden bei den Calciumcarbonatversuchen die Mineralisationslösungen gleichzeitig an unterschiedlichen Stellen des Reaktionsgefäßes zudosiert. Diese Vorgehensweise wird in den folgenden Versuchen auf zwei Mineralisationsarten erweitert. Zum einen wird die Bariumchlorid Lösung vordosiert. Dadurch wird erreicht, dass die Bariumionen wesentlich mehr Zeit haben an die Carboxylfunktionen der Dispersionsteilchen zu komplexieren (Abb.40 rechts). Die Natriumsulfatlsg. wird 30 min nach der Bariumchloridlsg. zu dosiert. Die zweite Methode wird als „Fast Inject Method“ [66] bezeichnet. Hier werden die Mineralisationslösungen gleichzeitig an derselben Stelle zu dosiert. Im Bereich der Injektionsstelle der Lösungen bildet sich sofort eine lokale Übersättigung, wenn die Lösungen die Injektionsnadeln verlassen. Dadurch wird eine schnelle Bildung von Bariumsulfat Nuklei nach dem *La Mer Model*, [119] welches das Wachstum von Nanopartikeln erklärt, hervorgerufen.

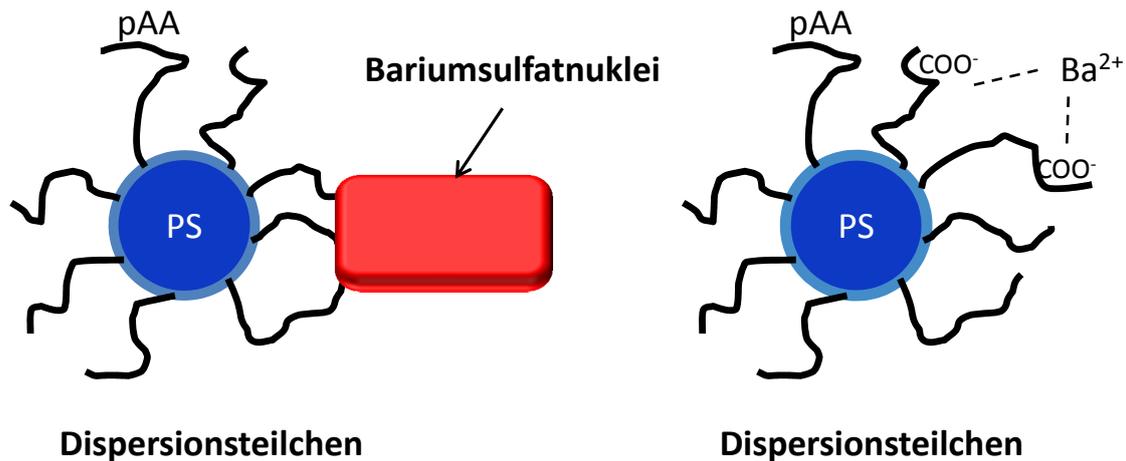


Abb. 40: Einfluss der unterschiedlichen Mineralisationsarten, zuerst Keimbildung und dann Wechselwirkung mit den Dispersionsteilchen(links) (fast inject method) oder zuerst Reaktion mit PAA des Dispersionsteilchens und anschließend Nukleibildung (rechts).

Demnach werden die Nuklei schnell in Regionen mit geringerer BaSO₄ Konzentration transportiert, können wachsen oder sich wieder auflösen und treten direkt nach Ihrer Bildung mit den Dispersionsteilchen in Wechselwirkung (Abb.40 li.). Als weiterer Unterschied zu den CC Versuchen, werden die Dispersionen auch im gereinigten Zustand mineralisiert. Da vor allem nicht umgesetzte monomere bzw. oligomere Acrylsäure den Mineralisationsprozess an den Dispersionsteilchen beeinflussen, bzw. verfälschen kann, werden sowohl gereinigte als auch ungereinigte Dispersionen mineralisiert. Das entstandene Bariumsulfat wird abzentrifugiert, zweimal mit Wasser gewaschen und 24 h bei Raumtemperatur getrocknet. Die Rasterelektronenmikroskopie hat sich auch hier als sehr gute Analysemethode herausgestellt. EDX Spektroskopie dient zur elementspezifischen Charakterisierung.

Blindexperimente

Zu Beginn der folgenden Versuchsreihe wurden Blindexperimente durchgeführt. Dazu wird Bariumsulfat bei jedem der unterschiedlichen Versuchsparameter in Abwesenheit einer Polymerdispersion gefällt. Es bilden sich in allen Versuchen die typischen linsenförmigen Bariumsulfatstrukturen (Abb. 41) [120] aus. Die Wachstumsrichtung des Barytkristalls liegt entlang der c-Achse ([001]-Ebene) (siehe Ausschnitt Abb. 41).

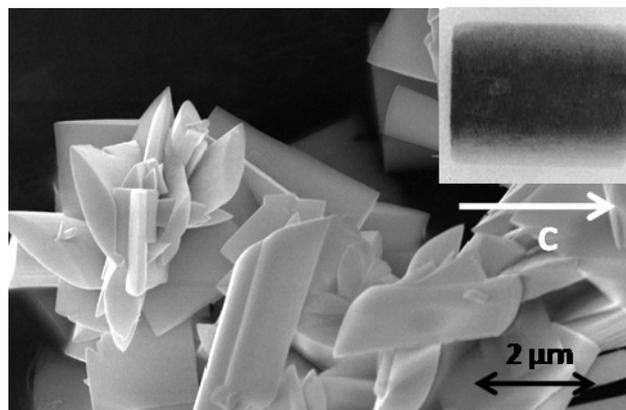


Abb. 41: Bariumsulfatstrukturen nach dem Fällern ohne Additive, es bilden sich typische linsenförmigen BaSO_4 Kristalle (Baryt). Der Ausschnitt zeigt die Wachstumsrichtung eines Kristalls entlang der c-Achse.

5.2.9 Einfluss des Mineralisationsverfahrens auf Kristallbildung

Fast Inject Methode

Mittels der „fast inject method (FIM)“ soll der Einfluss der Polyacrylsäureketten auf die sich bildenden BaSO_4 Kristalle untersucht werden. Viele Untersuchungen mit echt gelösten Polymeren, wie pAA, pAsp oder auch bestimmten Proteinen, zeigen indirekt deren Einfluss auf die Kristallbildung verschiedenster Materialien [121-123]. In dieser Arbeit kann der steuernde Einfluss der Polymere direkt gezeigt werden. Abbildung 42 zeigt rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Bariumsulfatstrukturen nach der Mineralisation mittels FIM in Gegenwart der Dispersion 9. Es wurde ein Mineralisationsgrad von 5 bei einem pH Wert von 4,5

eingestellt. Es bildeten sich nicht mehr die typischen linsenförmigen Bariumsulfat Kristalle. Vielmehr zeigt sich eine eher undefinierte Plättchenstruktur der Kristallite (Abb.42 rechts). Weiterhin sind bei hoher Auflösung (Abb.42 links) lange Fäden zu erkennen, welche von den Dispersionsteilchen auf die Kristallflächen reichen. So könnte es sich hierbei um Polyacrylsäurestränge handeln, welche teilweise in die Kristallstruktur des Bariumsulfats mit eingebaut sind und den Einfluss der pAA auf die Kristallbildung zeigen. Weiterhin kann somit nochmals die Länge der Polymerketten und der große hydrodynamische Radius der Partikel aufgezeigt werden.

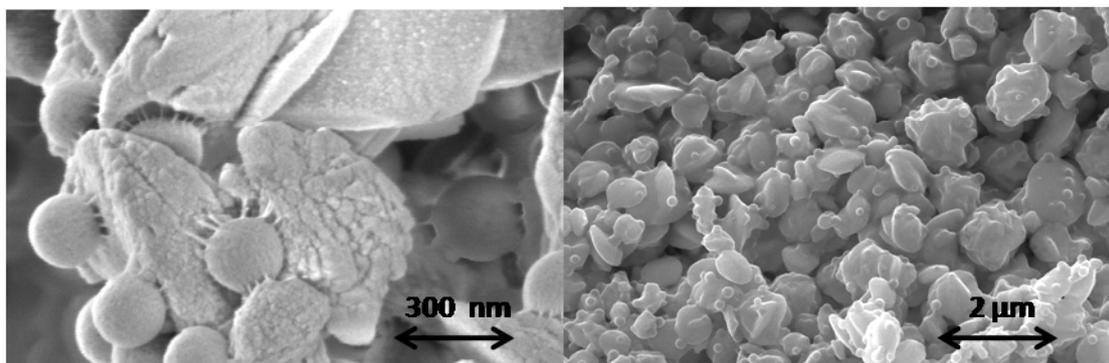


Abb. 42: Bariumsulfatstrukturen nach der Mineralisation in Gegenwart von D9 bei pH 12, mittels „Fast Inject Method“ und dem Mineralisationsgrad 5. Es zeigt sich eine völlig andere Kristallstruktur (re) als die der Blindproben. Der steuernde Einfluss der Polyacrylsäure, welche sich auf die sich bildenden Kristallflächen legt, ist im linken Bild gut zu erkennen.

Die Entstehung der undefinierten BaSO_4 Plättchen lässt sich durch den Mechanismus der Fällungsreaktion erklären. Die sich im übersättigten Bereich an den Spitzen der Injektionsnadeln befindlichen Kristallkeime treffen direkt nach ihrer Bildung auf die Dispersionsteilchen und wechselwirken mit ihnen. Die Dispersionsteilchen ihrerseits zeigen z.B. unterschiedliche Größen (Abb.37) und somit auch eine unterschiedliche Menge an pAA. Treffen diese unterschiedlichen Dispersionsteilchen auf wachsende Kristallkeime, so rufen größere Dispersionsteilchen mit mehr pAA oder längeren pAA Ketten andere Kristallstrukturen hervor, als kleinere, da diese nicht gleich große Kristallflächen beeinflussen können (siehe auch Abbildung 43).

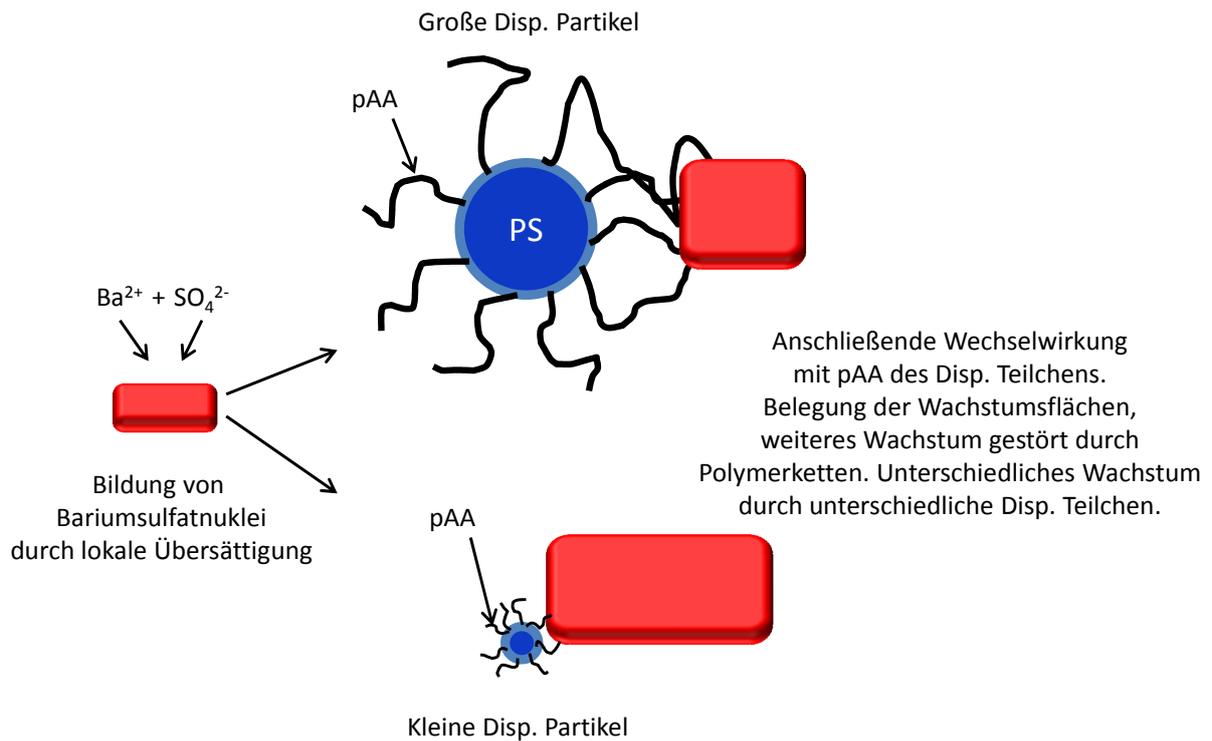


Abb. 43: Schema der Mineralisation durch die „FIM“ Methode.

Weiterhin entstehen bei einem pH-Wert von 4,5 wesentlich unstrukturiertere Kristallite als bei pH 12 (Abb. 44). Es kann wesentlich mehr Zwillingsbildung und noch größere Uneinheitlichkeit beobachtet werden, die bis hin zu kugeligen Strukturen mit bis zu 2 µm Durchmesser reicht.

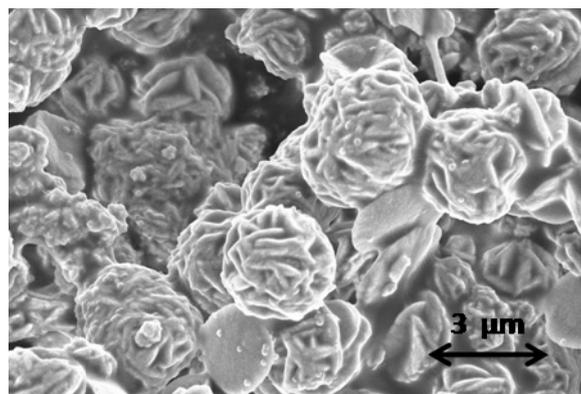


Abb. 44: Bariumsulfatkristalle nach Mineralisation in Gegenwart von D9 bei pH 4,5. Min.Grad: 5

Wie schon bei den Untersuchungen zur Calciumcarbonatmineralisation gezeigt (Kap. 5.2), ist immer eine bestimmte Menge an COO⁻ Funktionalitäten notwendig um eine

bestimmte Menge an anorganischem Material hinsichtlich ihrer Kristallmorphologie zu beeinflussen. Da bei pH 4,5 nur wenig Carboxylfunktionen deprotoniert sind, wechselwirken deutlich weniger COO^- Funktionalitäten mit dem entstehenden BaSO_4 . Desweiteren können weitere Dispersionsteilchen nicht schnell genug an wachsende Bariumsulfat Nuklei transportiert werden. Somit entstehen bei pH 4,5 ungeordnetere Strukturen als bei einem pH Wert von 12. In FIB Untersuchungen zeigt sich (siehe Anhang), dass diese Strukturen nicht mit Dispersionsteilchen durchsetzt sind. Vielmehr befinden sich die Polymerteilchen nur am Rand des Kristalls, was den steuernden Effekt durch Belegung der Wachstumsflächen des sich bildenden Präzipitats zeigt.

Vordosierung von Bariumchlorid

Während bei der „Fast Inject Methode“ zuerst die Nukleierung und anschließend die Wechselwirkung mit den Dispersionsteilchen erfolgt, soll bei der Methode der Vordosierung zuerst eine Wechselwirkung der Ba^{2+} Ionen mit den Carboxylfunktionen der pAA angestrebt werden. Anschließend erfolgt durch Zugabe von SO_4^{2-} Ionen die Keimbildung von BaSO_4 . Auf diesem Weg lassen sich zum Beispiel Bariumsulfatkugeln [57] oder Bariumsulfatfasern [124] synthetisieren. Der Einfluss von DPE-Bockcopolymerdispersionen auf die Bariumsulfatfällung wird hier erstmalig untersucht.

Es stellt sich heraus, dass mit dieser Art der Mineralisationskontrolle eine wesentlich genauere Steuerung der Kristallisation möglich ist. Es bilden sich gleichmäßigere Plättchenstrukturen als mit der „Fast Inject“ Methode aus. Durch die einheitliche Verteilung der vordosierten Bariumionen sind graduelle Konzentrationsunterschiede wie bei der FIM Methode nicht gegeben. Die Keimbildung tritt bei der anschließenden Sulfat Zugabe gleichzeitig an vielen Stellen ein und es findet eine sofortige Interaktion zwischen der pAA und dem sich bildenden Kristall statt. Die linsenförmige Form der Baryt Kristallite (siehe Abb. 41, Blindversuche), wird dabei durch den steuernden Einfluss der DPE Dispersionen unterdrückt.

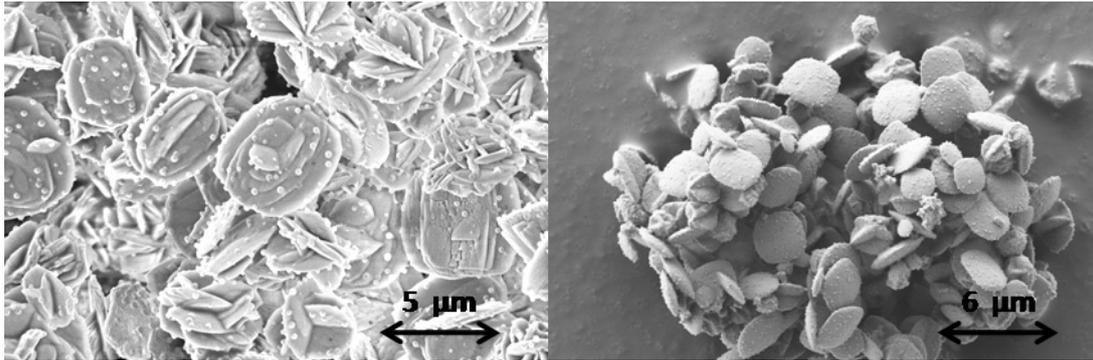


Abb. 45: Bariumsulfatpräzipitat nach der Methode der Vordosierung. Es bilden sich plättchenförmige Kristallite, welche im sauren uneinheitlicher mit mehr Zwillingsbildung ausfällt(links). Im basischen pH Bereich (pH 12) bilden sich sehr einheitliche Plättchen (rechts).

Der pH-Wert spielt, ähnlich wie bei den vorhergegangenen Versuchen, wieder eine entscheidende Rolle. Im basischen Bereich (pH 12) bilden sich sehr einheitliche, Kristallite (Abb. 45 rechts). Es tritt kaum Zwillingsbildung auf, die Kanten der Kristalle sind einheitlich abgerundet.

Bei pH 4,5 zeigt sich wiederum die Plättchenform, die Zwillingsbildung ist allerdings wesentlich ausgeprägter. Die Kanten der Kristalle sind nicht einheitlich abgerundet und eher scharfkantig (Abb.45 links). Die Erklärung liegt wie bei den vorhergegangenen FIM Versuchen bei den nur teilweise deprotonierten Carboxylfunktionen der pAA und einer dadurch verminderten Aktivität hinsichtlich der Steuerung von Kristallisationen. Aus diesem Grund wurden nachfolgende Mineralisationen, falls nicht anders genannt, nur noch bei einem pH-Wert von zwölf durchgeführt.

5.2.10 Einfluss der Dialyse der Dispersionen

Ohne Dialyse entstehen „scharfkantige“ Bariumsulfatplättchen mit erhöhter Neigung zur Zwillingsbildung (Abb.46). Nicht umgesetzte Monomere und Oligomere stören die Mineralisation. Die Überstruktur (Bariumsulfatplättchen) bleibt dabei erhalten. Vielmehr beeinflussen die kleinen Monomere und Oligomere die Substruktur, was zur Ausbildung von Defekten in den Plättchenstrukturen führt (vermehrte Zwillingsbildung, Uneinheitlichkeit in Größe und Form, Mikrostrukturdefekte etc.). Aufgrund des störenden Einflusses nicht umgesetzter Monomere sowie echt gelöster

Oligomere und Monomere auf das Versuchsergebnis wurden alle folgenden Experimente mit gereinigten Dispersionen durchgeführt.

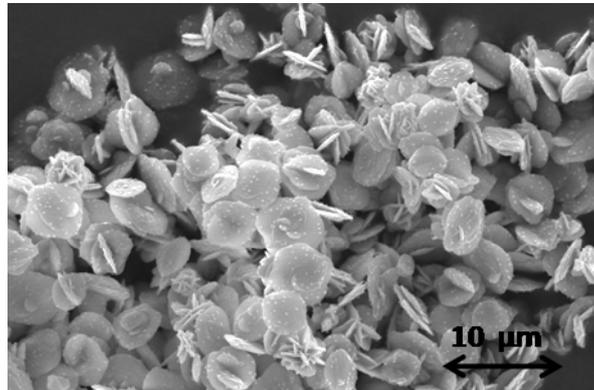


Abb. 46: Bariumsulfatplättchen nach der Herstellung in der nicht dialysierten Dispersion 6 bei pH 12.

5.2.11 Einfluss des Mineralisationsgrades

Durch den Mineralisationsgrad, also die Menge an Bariumsulfat im Verhältnis zur Menge an Polymerdispersion, lässt sich die Größe des synthetisierten Präzipitates steuern. Je geringer der Mineralisationsgrad, desto kleiner sind die entstehenden Plättchen (Abb. 47). Ab einem Min. Grad von ca. 0,5 lassen sich keine Bariumsulfatstrukturen mehr unter dem Rasterelektronenmikroskop entdecken. Der Bildungsmechanismus und die Form der Plättchen sind also unabhängig von der Menge des entstehenden Bariumsulfats. Diese ist überwiegend abhängig von dem Einfluss der Dispersionsteilchen auf die entstehenden Kristallite und wird bereits bei der Keimbildung festgelegt. Zur Aufklärung des Bildungsmechanismus' wurden Leitfähigkeitstitrationen (Abb. 48) an Dispersionen durchgeführt, um festzustellen wie viele Bariumionen zu einer gewissen Menge Dispersion zugegeben werden kann, bis die COOH Funktionen abgesättigt sind.

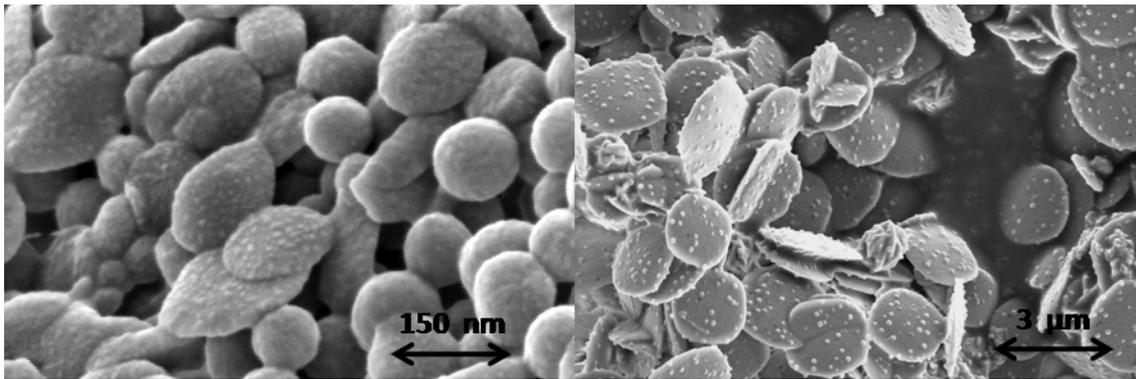


Abb. 47: Bariumsulfat Partikel in Abhängigkeit des Mineralisationsgrades. Probe mit Mineralisationsgrad 1 (links), Probe mit Mineralisationsgrad 13 (rechts) gefällt bei pH 12 an der dialysierten Dispersion 6. Je mehr Bariumsulfat in Gegenwart der Dispersionen gefällt wird, desto größer werden sie. Die typische Form bleibt dabei erhalten.

Das Minimum der Leitfähigkeit wurde bereits bei Zugabe von ca. 4×10^{-6} mol Bariumhydroxid erreicht. Alle Carboxylgruppen sollten also mit Ba^{2+} abgesättigt sein, jedoch stehen wesentlich mehr Carboxylgruppen zur Verfügung um Bariumionen zu komplexieren (theoretisch etwa die fünffache Menge). Ein Großteil der Bariumionen ist also nicht an die Carboxylfunktionen gebunden, sondern befindet sich, wie bereits in Kapitel 5.2.7 erwähnt, in der wässrigen Phase.

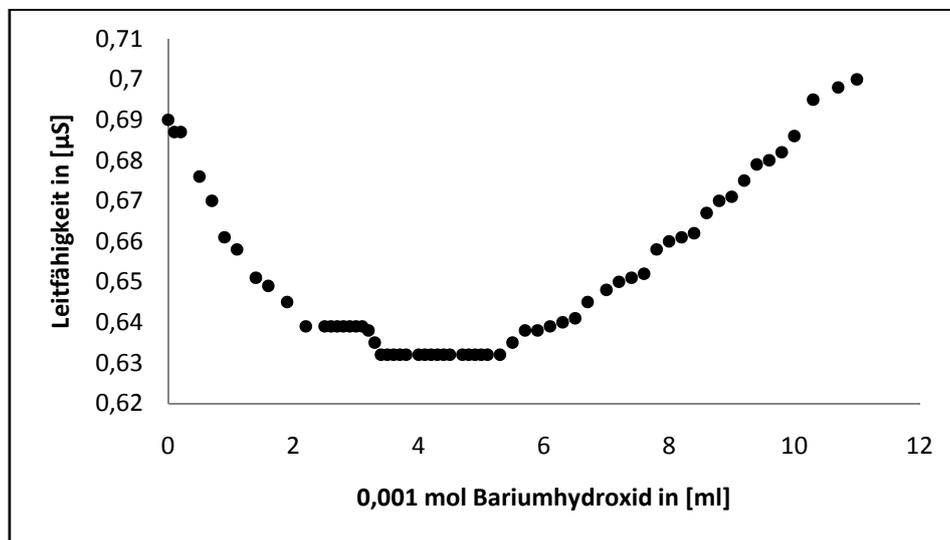


Abb. 48: Leitfähigkeitstiteration an Dispersion 6 mit 0,001 molarer Bariumhydroxid Lösung.

Lichtstreuexperimente ergaben einen Partikelschrumpfung von 700 auf 600 nm bei vollständiger Absättigung der COOH Funktionen, obwohl die pAA Hülle bei Komplexierung aller Carboxylgruppen komplett kollabiert sein müsste. Diese

Ergebnisse zeigen, dass ein Mechanismus die komplette Belegung der COO^- Funktionen verhindert. So kann z.B. der Schrumpfung der äußeren Bereiche der Polyacrylsäureketten bei der Komplexbildung von Ba^{2+} zu einer Abschirmung der inneren Carboxylfunktionen führen (Abb.49). Erst wenn ein hoher Überschuss an Ba^{2+} vorhanden ist (siehe Abb.39) können die pAA Ketten weiter schrumpfen. Dabei koagulieren die Latices erst bei vollständiger Kollabierung der pAA Ketten. Zu diesem Zeitpunkt stimmen die mittels DLS bestimmten Teilchengrößen mit den Teilchengrößen aus SEM Untersuchungen überein.

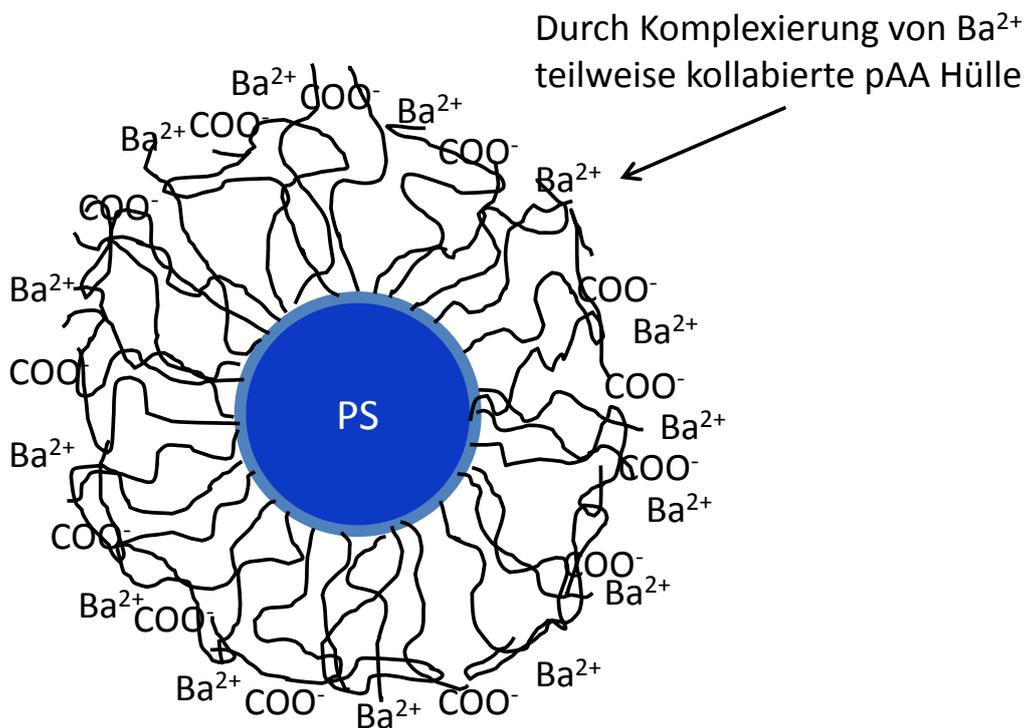


Abb. 49: Dispersionsteilchen nach Zugabe von Bariumionen. Die pAA Hülle ist durch Komplexbildung von Ba^{2+} nur teilweise kollabiert. Überschüssige Bariumionen befinden sich in der wässrigen Phase.

Dieser Mechanismus verhindert bei Zugabe von Sulfationen (NaSO_4 Lsg.) die Fällung von Bariumsulfat an den pAA Ketten des Dispersionsteilchens. Die Nukleierung findet vielmehr bereits in der wässrigen Phase statt wobei die Dispersionsteilchen beim anschließenden Kristallwachstum einen steuernden Einfluss durch Belegung der Wachstumsflächen ausüben (Abb. 50).

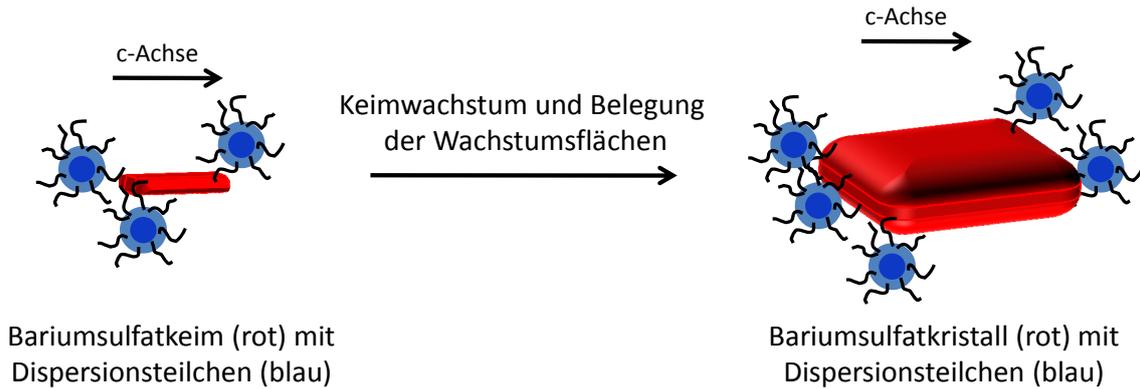


Abb. 50: Bildungsmechanismus der plättchenförmigen Bariumsulfatkristalle durch Belegung der Wachstumsflächen des Bariumsulfatkeims. Es findet nicht nur Steuerung des Wachstums sondern teilweise ein Einbau der Latexteilchen in die Kristallstruktur statt.

Das Wachstum zu üblichen Baryt Kristallen entlang der c-Achse ([001]-Ebene) wird dabei unterdrückt. Die Latexteilchen können mit in die Oberfläche der Kristallite eingebaut werden.

Die einzig bekannte stabile Modifikation des Bariumsulfats bei Raumtemperatur bildet der schon erwähnte Baryt, welcher eine orthorombische Elementarzelle [125] aufweist. Weitere Modifikationen sind nur oberhalb 1300 K bekannt [126, 127]. Eine Kristallstrukturanalyse der synthetisierten Bariumsulfatplättchen konnte aufgrund der geringen Menge an Präzipitat und des Fehlens eines geeigneten Pulverdiffraktometers nicht durchgeführt werden. Anhand der Form des BaSO_4 und der Einheitlichkeit der Plättchen kann jedoch eine amorphe Modifikation des Bariumsulfats ausgeschlossen werden. Weiterhin könnte eine Hochtemperaturmodifikation des Bariumsulfats durch pAA stabilisiert sein. Bei Entfernen der Dispersionsteilchen mittels Calcinieren bei 650°C treten jedoch keine Umwandlungserscheinungen auf. Der Kristall bleibt ganz im Gegensatz zu den CaCO_3 Experimenten formstabil. Da die Keimbildung in wässriger Lösung ohne den Einfluss von Polymeren stattfindet, sollte sich die orthorombische Elementarzelle des Baryts ausbilden. Das weitere Wachstum des Kristalls wird also durch diese ersten Elementarzellen bestimmt und es ist unwahrscheinlich, dass durch eine anschließende Wechselwirkung mit den Latexteilchen eine Umwandlung der Modifikation hervorgerufen wird.

Wie gezeigt werden konnte findet die Keimbildung auch bei der Methode der Vordosierung von Bariumionen nicht auf den Dispersionsteilchen statt, sondern in der wässrigen Phase. Hier liegt also der gleiche Effekt vor, wie bei der „Fast Inject Methode“: Zuerst findet die Keimbildung statt und dann eine Belegung der Wachstumsflächen mit den Latexteilchen.

5.2.12 Layer-by-Layer - Mineralisation von Bariumsulfat

Nur eine sehr geringe Menge an Bariumionen (ca. 20% bezogen auf Carboxylgruppengehalt) kann zu Beginn durch die Carboxylfunktionen der Latices gebunden werden. Das entspricht bei einem Mineralisationsansatz von 250 ml mit einer Polymerkonzentration von 0,1 g/L, einer Zugabe von 0,11 ml Bariumchloridlösung mit einer Konzentration von 0,1 g/L ($4 \cdot 10^{-5}$ mol BaCl_2). Diese Menge ist so gering, dass nach der Natriumsulfatzugabe das entstandene BaSO_4 nicht mehr detektierbar ist. Es sollten sich allerdings Bariumsulfatkristallite gebildet haben. Wird nun im nächsten Schritt wieder eine geringe Menge an Bariumchlorid zugegeben (wieder 20% bezogen auf Carboxylgruppengehalt) und dieses im Folgenden mit Natriumsulfat umgesetzt, so sollten die entstandenen Kristalle wachsen oder noch freie Carboxylfunktionen durch das Ba^{2+} komplexiert werden. Mittels Focused Ion Beam Schnitten (Abb. 51) an mineralisierten Dispersionsteilchen, (MG= 0,4; 200% BaSO_4 bezogen auf pAA) können tatsächlich auf, bzw. in der Polyacrylsäurehülle der Dispersionsteilchen Bariumsulfat Nanokristalle nachgewiesen werden.

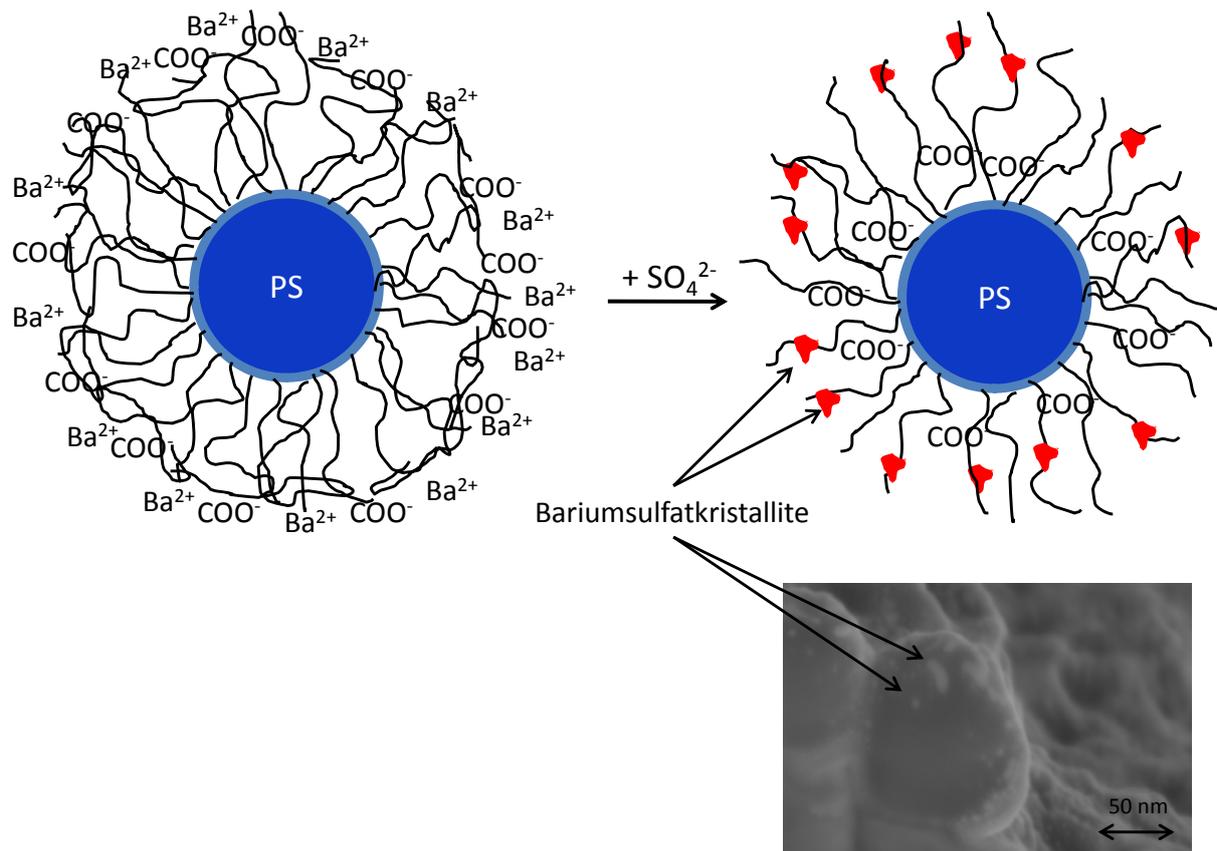


Abb. 51: Schema der Bildung von Bariumsulfatnanokristallen in der PAA Hülle von DPE Latexteilchen durch Layer-by-Layer Zugabe von Bariumchlorid/Natriumsulfat (oben). Focused Ion Beam Schnitt in Dispersionsteilchen welches schichtweise mit Bariumsulfat mineralisiert wurde (Mineralisationsgrad 0,4). Die Nanokristalle sind deutlich zu erkennen.

Wird die schrittweise Zugabe von Bariumchlorid/Natriumsulfat fortgesetzt, so zeigt sich eine wesentlich langsamere Abnahme des hydrodynamischen Radius der Latexteilchen als es die Menge an zugegebener Mineralisationslösung vermuten lässt (siehe Anhang). Der Wachstumsprozess der Bariumsulfatkristalle kann den Schrumpfungsprozess der Teilchen bei weitem nicht aufwiegen. Weiterhin müssen viele freie Carboxylfunktionen vorhanden sein die die Dispersionsteilchen weiterhin stabilisieren, da keine Koagulation der Dispersionen beobachtet wurde. Es können sich nur wenige Bariumsulfatkristalle, bezogen auf die Carboxylfunktionen, gebildet haben, da diese ansonsten vollkommen abgeschirmt wären. Dieses interessante Verhalten kann wiederum mit dem sog. *Liesegang Effekt* beschrieben werden. Bei der Bildung eines stabilen Kristallkeims werden alle in der Umgebung befindlichen Ionen zur Ausbildung des Kristalls in diesen mit eingebaut. Hierdurch tritt in einigen Gebieten des Kristallisationsraumes Verarmung ein, in anderen bilden sich stabile Kristalle. Kleine Kristalle können sich zudem zu Gunsten größerer wieder auflösen (Ostwald Reifung)(Abb.51).

Wird die abwechselnde Zugabe der jeweiligen Mineralisationslösungen fortgesetzt, so sind ab einem Mineralisationsgrad von 2,2 (das Hundertfache bezogen auf pAA), erste Bariumsulfatkristalle auf den Dispersionsteilchen erkennbar (Abb.52 rechts).

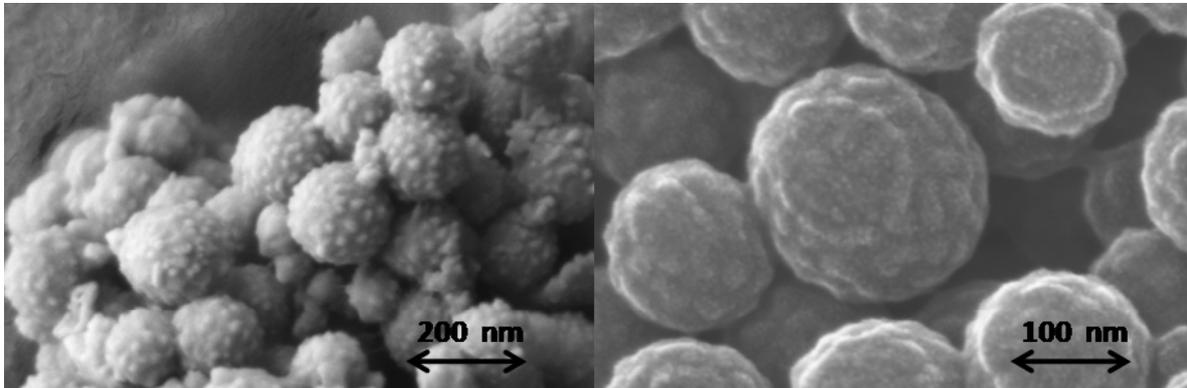


Abb. 52: Mineralisierte Dispersion 6 mittels Layer-by-Layer Methode bei pH 12. Links: Erste Bariumsulfat-kristalle werden bei einem Mineralisationsgrad von 2,2 sichtbar. Rechts: Der maximale Mineralisationsgrad liegt bei ca. 4,8. Die Kristallite sind einheitlich auf der Oberfläche des Dispersionsteilchens verteilt und weisen eine Größe von ca. 20 nm auf (unten)

Bei einem Mineralisationsgrad von 4,8 (Abb. 52 links) treten erste Koagulationserscheinungen auf. An diesem Punkt ist die maximale Belegung der Latices mit BaSO_4 erreicht. Ein Dispersionsteilchen kann etwa die fünffache Masse an Bariumsulfat aufnehmen. Das entspricht einem Volumenverhältnis Bariumsulfat: Polymer von 1:1. Diese sehr große Menge an Bariumsulfat pro Dispersionsteilchen ist überraschend, da die Partikel noch eine stabile Dispersion bilden. Die zur Stabilisation notwendige Polyacrylsäure muss sich also zwischen den einzelnen Kristalliten befinden und vom Styrolkern des Dispersionsteilchens über die Bariumsulfat Kristalle hinaus reichen.

Wird über einen Mineralisationsgrad von 4,8 mineralisiert kommt es zur vollkommenen Koagulation der Dispersion. Das Kristallwachstum findet nicht mehr kontrolliert an den Latexteilchen statt. Vielmehr bilden sich unförmige Kristallstrukturen aus (Abb. 53), welche von den Kristallen auf den Dispersionsteilchen ausgehen und teilweise nadelförmige Kristallite ausbilden. Die Latices sind dabei komplett von Bariumsulfat umgeben.

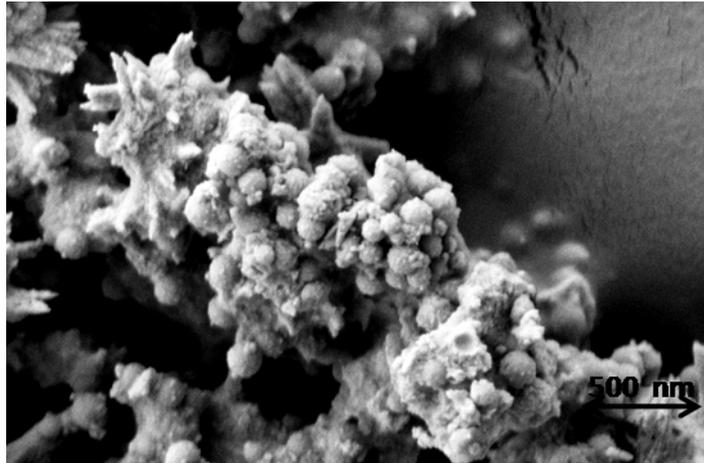


Abb. 53: Koagulierte DPE Dispersion bei einem Mineralisations-grad von 6 und pH 12. Teilweise ist die Ausbildung nadelförmiger Kristalle zu beobachten, welche von der Oberfläche der Dispersionsteilchen aus wachsen.

5.2.13 Entfernen der organischen Bestandteile

Die organischen Bestandteile wurden wiederum durch Pyrolyse bei 650°C über 2 h entfernt.

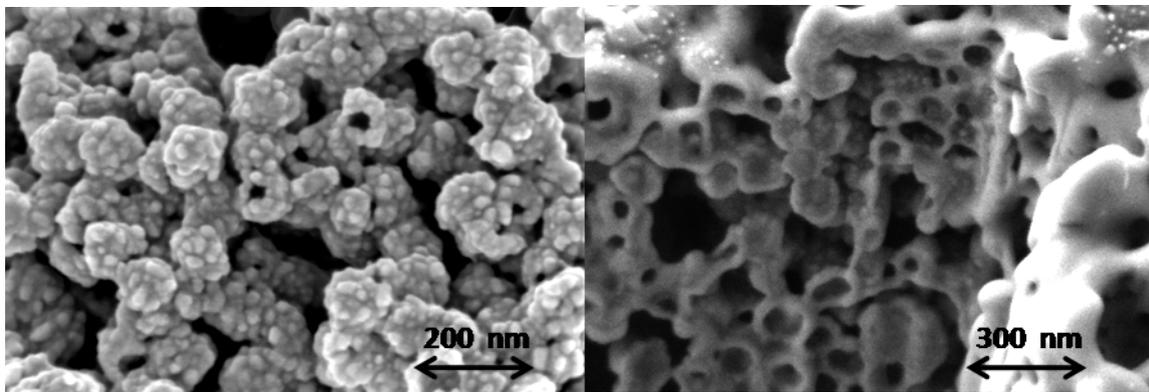


Abb. 54: Bariumsulfat Hohlkugeln nach der Entfernung der Latexteilchen durch calcinieren bei 650 °C für 2 h. Man erkennt teilweise aufgeplatzte Kugeln (links), die Struktur betreffs der Nanokristalle ist erhalten geblieben. Die Partikel haben eine Wanddicke von ca. 30 nm (links).

Wie in Abbildung 54 zu erkennen ist, können Bariumsulfat Hohlkugeln erzeugt werden. Bei dem Calciniierungsprozess bleibt die Struktur der bereits in Abb. 52 erkennbaren BaSO_4 Nanokristalle erhalten. So lassen sich auch nach der Entfernung des Polymers, Kristalle mit einer Größe von etwa 20 nm finden. Die Hohlkugeln besitzen eine Wandstärke von ca. 30 nm. Diese Schichtdicke ist sehr hoch und konnte bisher in vergleichbaren Arbeiten auf diesem Gebiet nicht erzielt werden [57].

Ebenso ist auffällig, dass die Partikel einem gewissen Schrumpf unterliegen. Während sie mit den Latexteilchen zusammen eine Größe von etwa 150 nm aufweisen (siehe Abbildung 52), liegt ihre Größe nach dem Calcinieren bei etwa 100 nm. Es könnte durch einen Sinterprozess eine teilweise Verschmelzung der Nanokristallite stattgefunden haben, was zu einer Schrumpfung führt. Dieses Sintern ist in Abb. 54 (rechts) daran zu erkennen, dass kaum einzelne Kugeln vorliegen, sondern dass diese teilweise miteinander verschmolzen sind. Desweiteren ist ein Volumenverlust durch die Entfernung der pAA Stränge zwischen den einzelnen Bariumsulfat Kristallen zu erklären. Wenn davon ausgegangen wird, dass sich um ein Dispersionsteilchen keine feste Bariumsulfat Hülle bildet, sondern eine aus vielen Kristalliten bestehende Schicht, welche durch Polymere voneinander getrennt sind, so ist die Calcinierung und der dabei auftretende Sintervorgang wahrscheinlich sogar unumgänglich für die Herstellung stabiler Hohlkugeln nach dieser Methode.

EDX-spektroskopische Untersuchungen (Abb. 55) belegen eine vollständige Entfernung der organischen Matrix. Der kleine Kohlenstoff-Peak ist auf den Untergrund des Probentellers zurückzuführen (Kohlenstoffklebestreifen). Eine Analyse der Kristallstruktur konnte wegen zu geringer Substanzmengen wiederum nicht durchgeführt werden.

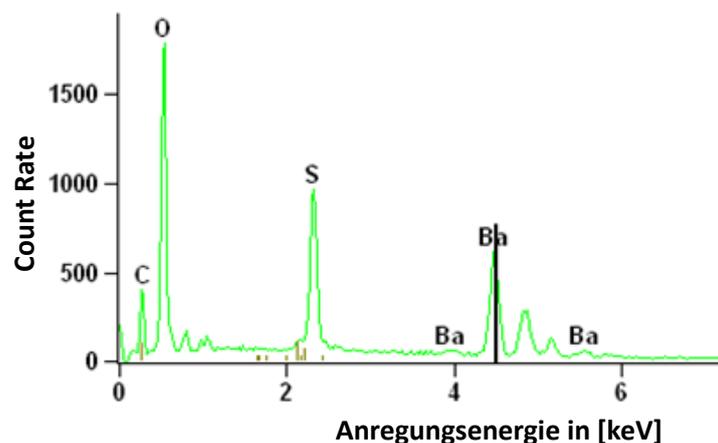


Abb. 55: EDX-Spektroskopie an BaSO₄ Hohlkugeln. Der Restkohlenstoff kann auf den Untergrund zurückgeführt werden.

5.2.13 pH – Wert - Abhängigkeit bei Layer-by-Layer - Versuchen

Die bisherigen Versuche zur Ausbildung einer Bariumsulfathülle um ein Dispersionsteilchen fanden in stark alkalischem Medium statt. Die verwendete Menge an Natronlauge war jedoch so hoch, dass nach der Mineralisation der Versuchsansatz intensiv gewaschen werden musste um keine Störungen durch getrocknete NaOH in der REM - Auswertung zu erhalten. Aus diesem Grund wurde im Folgenden bei pH 4,5 mittels Layer-by-Layer Technik mineralisiert um eine Hülle um die Latices zu erzeugen.

Durch den geringeren Dissoziationsgrad der Carboxylfunktionen der Polyacrylsäure treten erste Koagulationen schon bei einem Mineralisationsgrad von 2 auf. Auch der größere Teilchenschumpf während der Bariumchlorid Zugabe (etwa 100 nm kleiner als bei vergleichbaren Versuchen bei pH 12) lässt sich dadurch erklären. In rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen des erhaltenen Präzipitats zeigt sich ein außergewöhnliches Kristallwachstum. Es entstehen nadelförmige Bariumsulfat Kristalle mit einer Länge von 200 bis 300 nm und einem Durchmesser zwischen 20 und 50 nm (Abb. 56).

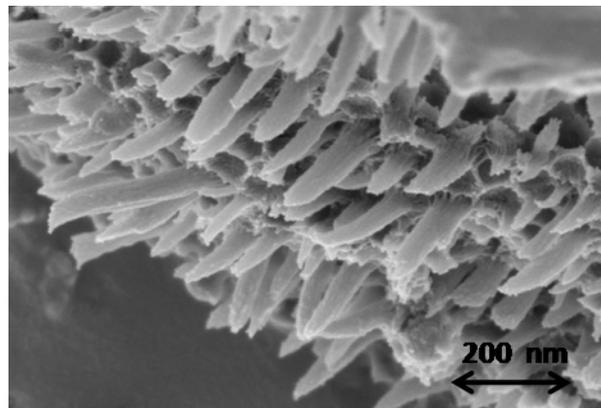


Abb. 56: Bariumsulfat Nadeln durch Mineralisation mittels Layer-by-Layer Technik an Dispersion 6 bei einem pH Wert von 4,5. Der Mineralisationsgrad beträgt 0,6. Die Nadeln sind 200-300 nm lang mit einem Durchmesser zwischen 20 und 50 nm. Wachstumskeim ist die Oberfläche der Dispersionsteilchen (rechts, oben und unten).

Hochauflösende REM Aufnahmen (Abb. 57 links) zeigen einen Bariumsulfatkristall direkt auf der Oberfläche eines Dispersionsteilchens. So kann angenommen werden

dass das Wachstum der Kristallkeime von der Polyacrylsäurehülle des Latexteilchens ausgeht.

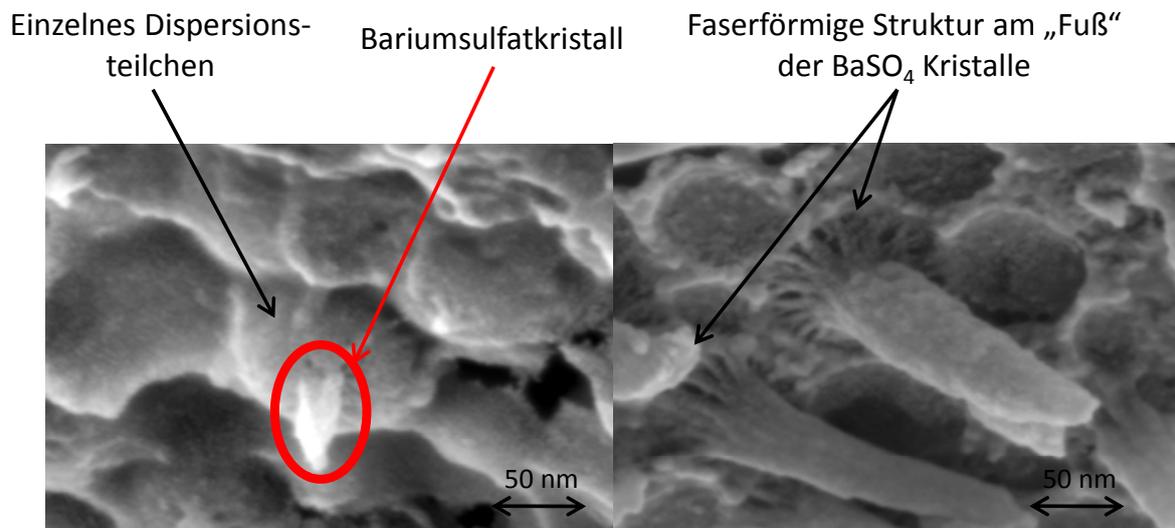


Abb. 57: Bariumsulfatkristall auf der Oberfläche eines Dispersionsteilchens (links), sowie faserförmige Struktur am „Fuß“ eines Kristalls.

Weiterhin ist am unteren Ende jedes Kristalls eine faserförmige Struktur zu erkennen, welche garbenbündelartig in den Kristall übergeht (Abb. 57 rechts). Diese faserige Struktur kann entweder aus pAA Strängen bestehen, welche den Wachstumskeim des Kristalls bilden oder es sind feine Bariumsulfatstrukturen. Da in vorherigen Untersuchungen bereits lange Faserstrukturen aufgefallen sind (Kap. 5.2.9), welche von Dispersionsteilchen auf die Oberfläche von Kristalliten reichen, ist auch hier anzunehmen, dass es sich um Polymerfasern handelt.

Der Bildungsmechanismus dieser Kristalle ist anhand der vorliegenden Aufnahmen nur schwer zu erkennen. Da die COOH Funktionen der PAA bei pH 4,5 nur wenig dissoziiert vorliegen, wird nur eine geringe Menge an Ba²⁺ durch diese gebunden. Dadurch entstehen im Vergleich zu den Versuchen bei pH 12 nur wenige Kristallkeime auf der Oberfläche, welche wesentlich größer werden als die Kristalle aus der basischen Versuchsreihe. Die nadelige Kristallform wird dabei durch die umgebenen nicht eingebundenen pAA Stränge bestimmt, welche sozusagen eine Tasche ausbilden und so ein Wachstum zu typischen BaSO₄ Prismen verhindern (siehe Schema in Abbildung 58).

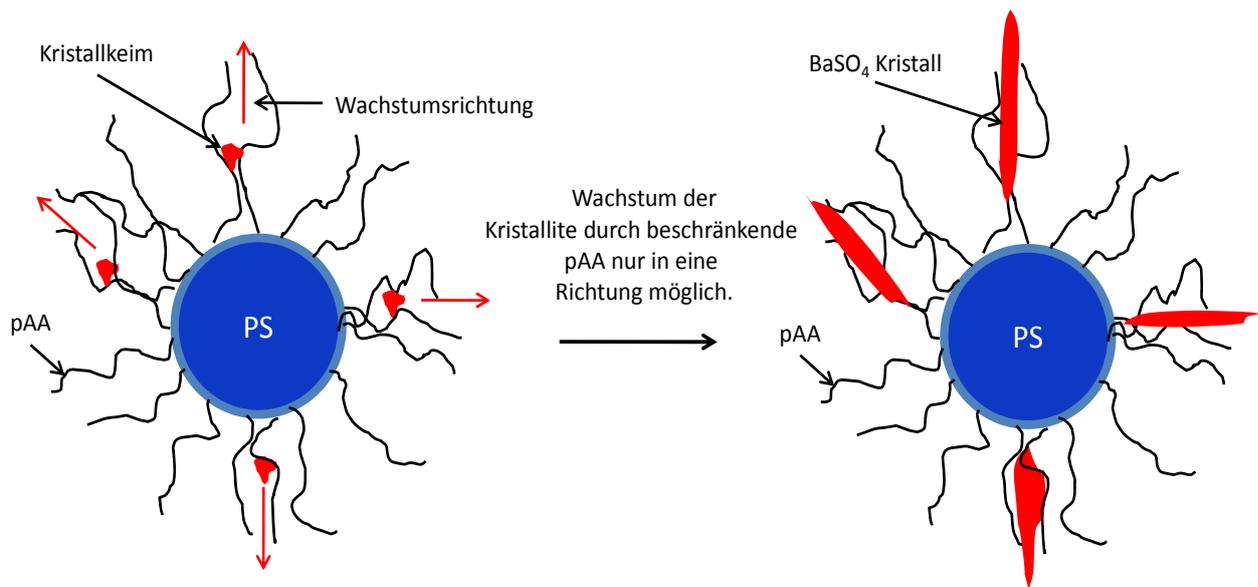


Abb. 58: Schema der Bildung nadelförmiger Bariumsulfatkristalle durch das Layer-by-Layer Verfahren.

Ob die gebildeten Nadeln komplett mit Polymerfasern durchsetzt sind oder ob diese nur im unteren Teil mit in den Kristall eingebaut sind, lässt sich nicht feststellen.

Eine vergleichbare Kristallausbildung wurde bereits unter basischen Bedingungen bei einem sehr hohen Mineralisationsgrad entdeckt (Abb. 53). Es bildeten sich ebenfalls nadelförmige Bariumsulfatstrukturen, ausgehend durch Wachstum von der Oberfläche der mineralisierten Dispersionsteilchen.

5.3 Hexamethoxymethylmelamin (HMMM)

In dieser Arbeit wird ein weiterer faszinierender Selbststrukturierungsprozess untersucht. HMMM, welches in den Blockcopolymermembranen als Vernetzer eingesetzt wurde, bildet bei Kondensation durch Selbststrukturierung neuartige planare Nanopartikel, sowie hochstrukturierte Gele aus. In diesem Kapitel wird näher auf die Ausbildung dieser Strukturen eingegangen. Zudem werden die HMMM Gele im wässrigen, als auch getrocknetem Zustand, als Templat in Mineralisationsversuchen eingesetzt.

5.3.1 Katalytisches Verhalten und Teilchengrößenentwicklung

Melaminharz Nano- und Micropartikel werden typischerweise durch Kondensation von Melamin und Formaldehyd in Wasser synthetisiert [128,129]. Es entstehen sphärische Partikel [130], welche z.B. als Additiv in Beschichtungsstoffen [131], fluoreszierende Partikel in der Medizin [129] oder als Precursor für Kohlenstoff Nanokugeln [132] Verwendung finden.

Wird HMMM in wässriger Lösung mit Säuren versetzt, so entstehen durch Selbstkondensation der Melaminharzmonomere keine sphärischen Partikel, sondern plättchenförmige Melaminharznanopartikel (siehe Abb. 61). Die Teilchengrößen können zwischen 15 und 150 nm mit einer monomodalen Verteilung und einer Polydispersität zwischen 20 und 30 % eingestellt werden. Dabei werden Aspekt-Verhältnisse zwischen drei und zehn erreicht. Zetapotentialmessungen zeigen eine kationische Stabilisierung der Partikel (Zetapotential bei pH 2: + 35 mV).

Um den Mechanismus der Partikelbildung näher zu untersuchen wurden HMMM Lösungen mit unterschiedlichen Mengen an Säure versetzt und die Teilchengröße in Abhängigkeit der Säuremenge untersucht. In Abbildung 59 ist die Teilchengrößenentwicklung von HMMM Nanopartikeln bei Zugabe unterschiedlicher Mengen an HCl aufgeführt. Der Anteil an HMMM in Wasser beträgt 10 %, die Säuremenge in Prozent beziehen sich auf den Gesamtansatz.

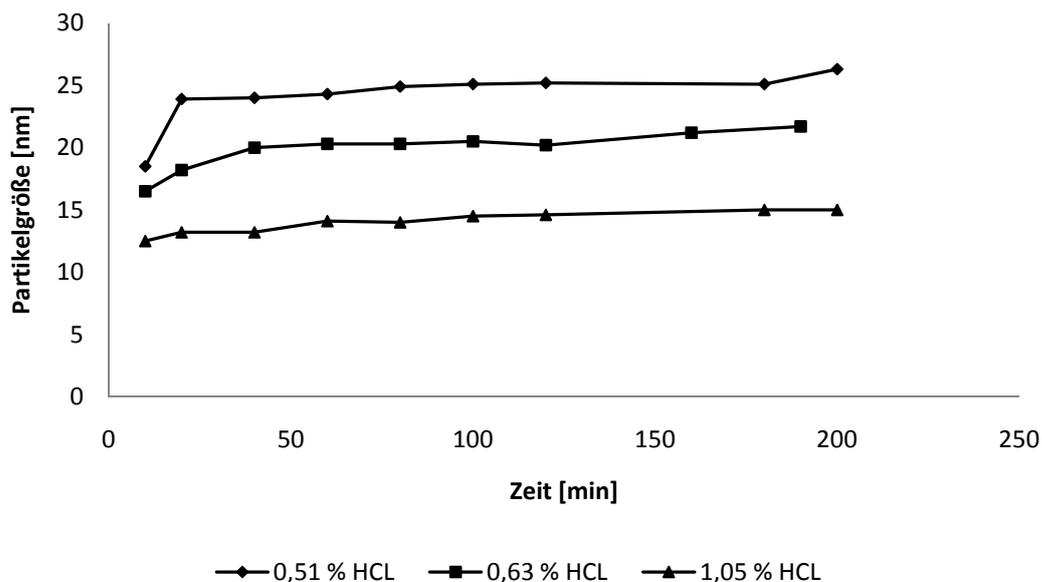


Abb. 59: Teilchengrößenentwicklung von HMMM Nanopartikeln bei unterschiedlichen Anteilen an Salzsäure. Je weniger Salzsäure verwendet wird, desto größer werden die Teilchen.

Bereits nach ca. zehn Minuten Reaktionszeit weisen die Partikel eine stabile Größe auf, wobei Gelpermeationschromatographische Untersuchungen (GPC) einen vollständigen Umsatz (> 99 %) der HMMM Monomere zeigen (siehe Anhang).

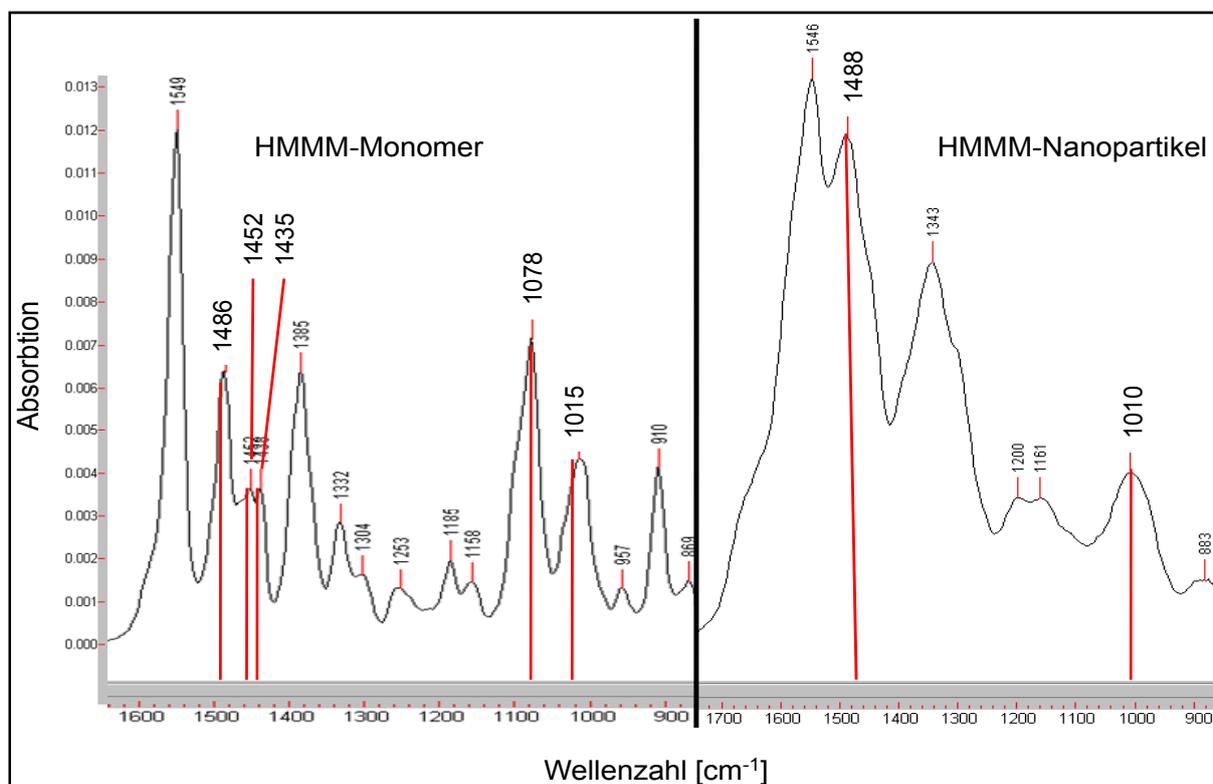


Abb. 60: IR- Spektroskopische Aufnahmen von HMMM-Monomer (links) sowie HMMM-Nanopartikeln.

Mittels IR Spektroskopie (Abb.60) an getrockneten Nanopartikel kann eine nahezu vollständige Abspaltung des Methanols nachgewiesen werden. In Abbildung 60 ist der Vergleich der IR-Spektren von HMMM-Monomer mit HMMM-Nanopartikeln gezeigt. Bei der Kondensationsreaktion werden die Banden vom Monomer bei 1486cm^{-1} , 1452cm^{-1} und 1435cm^{-1} zu einer breiten Bande im Polymer bei 1488cm^{-1} , sowie bei 1078cm^{-1} und 1015cm^{-1} zu einer breiten Bande bei 1010cm^{-1} . Weiteres Größenwachstum ist also nur durch Koagulation der Partikel untereinander möglich.

Weiterhin steigt die Teilchengröße mit Abnahme der Säuremenge. Zu Reaktionsbeginn bilden sich Partikelkeime, je mehr Säure vorhanden ist, desto mehr Keime entstehen. Diesen Keimen steht allerdings nur eine begrenzte Menge an Monomer zum Wachstum zur Verfügung. Deshalb entstehen bei einer relativ hohen Säuremenge kleinere Nanopartikel als bei weniger Säure. Diese Beobachtung stimmt mit der sogenannten „*Nucleation and Growth*“ Theorie überein [133]. Wird ein Grenzwert an Säuremenge unterschritten (0,1 % bezogen auf Gesamtansatz), kommt es zum Ausflocken von kondensiertem Melaminharz, da die entstehenden Partikel zu wenig Ladungen auf der Oberfläche aufweisen und somit nicht stabilisiert werden können.

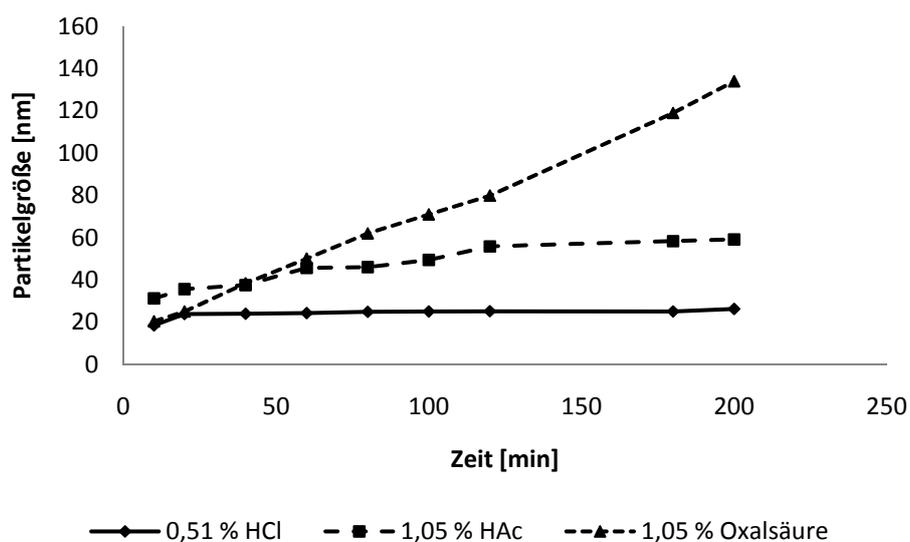


Abb. 61: Teilchengrößenentwicklung in Abhängigkeit der verwendeten Säure. Essig- und Oxalsäure katalysierte Reaktionen weisen ein wesentlich schnelleres Teilchenwachstum auf als bei Verwendung von HCl.

Werden unterschiedliche Säuren als Katalysator verwendet, tritt bei organischen Säuren (Essigsäure (HAc) und Oxalsäure) im Vergleich zu HCl schnelleres Partikelwachstum auf (Abb. 61).

Da auch mit verschiedenen Säuren trotz schnelleren Wachstums immer planare Partikel entstehen, kann ein Unterschied im Reaktionsmechanismus, wie er in Sol-Gel-Prozessen [105] auftritt, ausgeschlossen werden. Das unterschiedliche Katalyseverhalten kann über die unterschiedlichen Grenzflächenaktivitäten der Säuren erklärt werden. Oxalsäure lagert sich als Dianion an die Grenzfläche der HMMM Partikel an. Dadurch wird eine erhöhte Reaktivität hervorgerufen. Ähnliche Resultate erzielte *Antonietti et.al* [134], mit Malonsäure als Dianion, welches sich an die Grenzfläche von Mikroemulsionspartikeln anlagert. Essigsäure und Salzsäure bilden jedoch eine diffuse Grenzschicht um die Partikel, welche dadurch besser im wässrigen Medium stabilisiert und abgeschirmt werden. Die katalytische Aktivität von Essigsäure ist aufgrund des wesentlich geringeren Dissoziationsgrades nicht so hoch wie die von HCl. Dadurch entstehen weniger Keime, es kommt zur Ausbildung größerer Partikel.

5.3.2 Strukturaufklärung der Nanopartikel

Zur Strukturaufklärung wurden von den Nanopartikel Dispersionen AFM Aufnahmen angefertigt (Abb.62 rechts). Zusätzlich wurden gefriergetrocknete Partikeldispersionen im Rasterelektronenmikroskop untersucht (Abb.62 links).

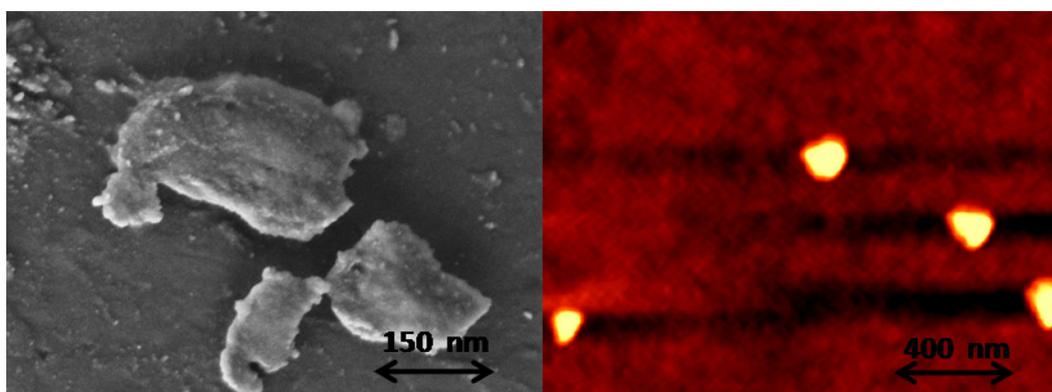


Abb. 62: AFM (rechts) und SEM (links) Aufnahmen von unterschiedlichen HMMM Nanoplates. Die Partikel weisen eine Breite von ca. 120 nm bei einer Dicke von ca. 30 nm auf und sind dabei uneinheitlich geformt.

Die Aufnahmen belegen die Planarität der Nanopartikel mit einem Durchmesser von ca. 120 nm und einer Dicke von 30 nm (Aspekt-Verhältnis in diesem Fall: 4), sowie einer uneinheitlichen Form. Bisher konnten planare polymere Nanopartikel nur auf sehr aufwendigem Weg durch spezielle semikristalline Polyethylentypen synthetisiert werden [135].

Tranmissionselektronenmikroskopie (TEM) liefert weitere Erkenntnisse über den inneren Aufbau der Partikel (Abb. 63). Innerhalb der Nanoteilchen können ebenfalls Plättchenstrukturen nachgewiesen werden. Somit besteht ein HMMM Nanopartikel aus Schichten von kondensiertem HMMM Monomeren. Die erkennbaren minimalen Schichtdicken können auf unter 5 nm abgeschätzt werden (Abb. 63 rechts). Innerhalb der Nanoplates überlagern sich diese einzelnen Schichten. Dieses „Stacking“ ist von vielerlei anderen Systemen, wie z.B. dem Graphit bekannt [125]. Auch das reine Melamin bildet solche Strukturen und wird aus diesem Grund in der Folienverarbeitung als Kristallisationsverhinderer eingesetzt [136].

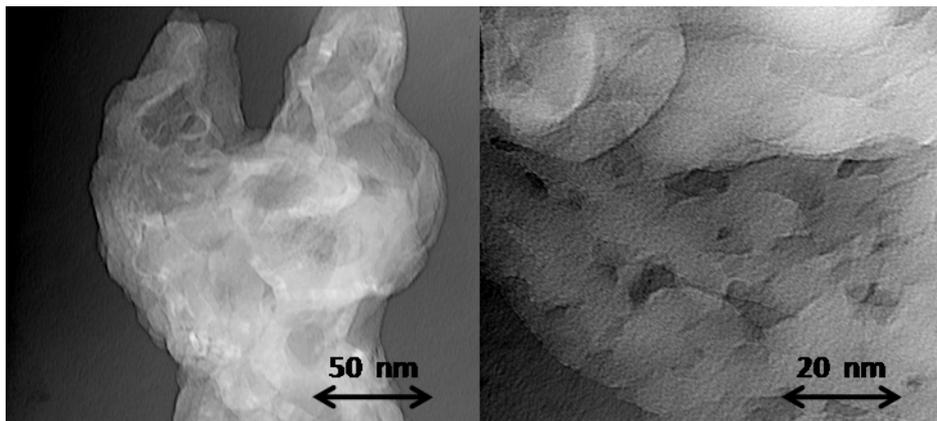


Abb. 63: TEM Aufnahmen eines Melaminharz Nanopartikels (links) sowie eine hochauflösende Aufnahme (rechts) aus dem Inneren eines Partikels. Deutlich sind übereinander gelagerte Schichtstrukturen mit Schichtdicken unter 5 nm zu erkennen.

Zusätzlich zu den Nanopartikeln wurden in jedem Reaktionsansatz größere, plättchenförmige Partikel, mit einer Ausdehnung von einigen Millimetern bei einer Dicke von etwa 0,5 - 1 mm gefunden (Abb. 64 links).

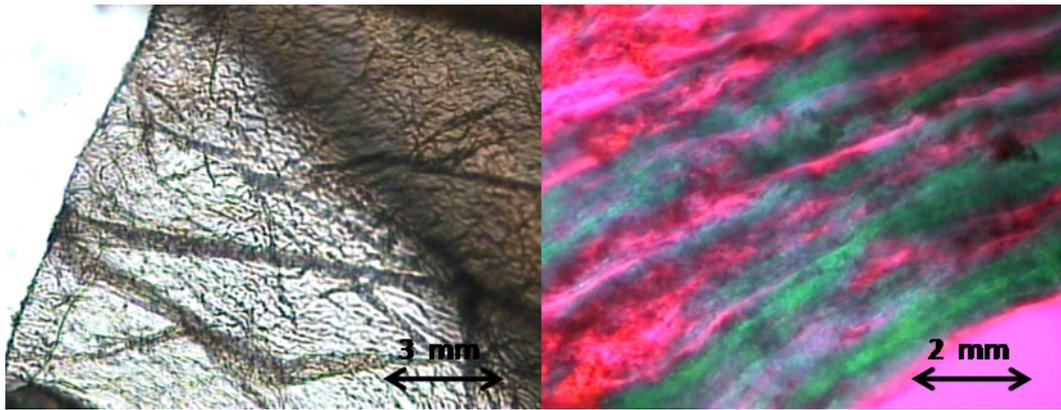


Abb. 64: Makroskopisches planares Melaminharz Partikel mit Aspekt Verhältnissen von über 10 (links). Polarisationsmikroskopische Aufnahmen (rechts) zeigen die Schichtstruktur der Teilchen.

In polarisationsmikroskopischen Aufnahmen hat sich gezeigt, dass diese Partikel ebenfalls eine geordnete Schichtstruktur aufweisen, was an den unterschiedlichen Farben in Abbildung 64 (rechts) gut zu erkennen ist.

Auf welchem Weg bilden sich die einzelnen HMMM Schichten? Eine Möglichkeit der Bildung der HMMM Sheets ist eine coplanare Reaktion der HMMM Monomereinheiten. Um diese These zu überprüfen wurden Simulationen der Kondensation zweier oder mehrerer HMMM Monomere mittels des Programms MOE (Molecular Operating Environment) durchgeführt. Als Versuchsparameter wurde ein wässriges Umgebungsmedium simuliert. Die Monomereinheiten besaßen einen Verknüpfungsgrad zwischen zwei und sechs, wobei zu Beginn der Versuche nur zwei Monomere miteinander verknüpft wurden um den Start der Reaktion zu simulieren. Nach der Energieminimierung des Systems stellte sich tatsächlich eine coplanare Anordnung der kondensierten Monomere ein (Abb. 65 links). Auch bei der Verknüpfung sehr vieler Monomere und anschließender Energieminimierung bilden sich planare Anordnungen aus. Ein weiteres sehr interessantes Ergebnis der Simulationen zeigt sich bei der Verknüpfung der HMMM Monomere zu einer langen Kette (Abb. 65 rechts). Die Polymerkette hat sich, ähnlich einer β – Faltblattstruktur [137], übereinander gelagert. Verantwortlich dafür sind die π - π Wechselwirkungen zwischen den Triazin Einheiten, welche diese energieminierte Konformation induzieren. Dieses Ergebnis bestätigt die Annahme der Übereinanderlagerung einzelner Melamin Sheets, was zur Ausbildung der Nanopartikel führt. Zu betonen ist noch, dass sich die Simulationsergebnisse nur bei Simulationen in einem wässrigen Medium einstellen, nicht aber im Vakuum.

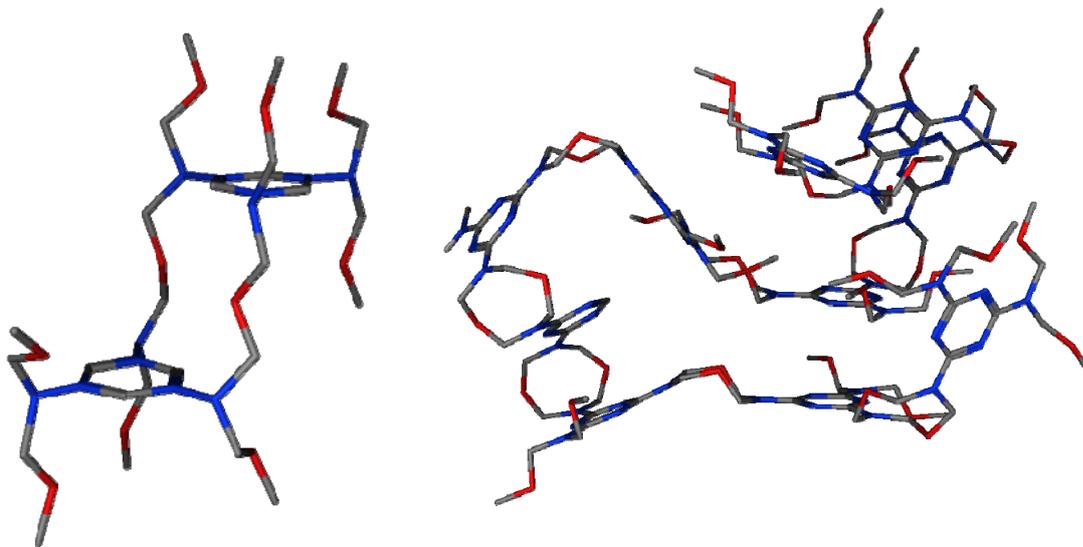


Abb. 65: Coplanare HMMM Kondensation nach der Energieminimierung (links). Faltblattstruktur (rechts) einer HMMM Kette, angeregt durch $\pi - \pi$ Wechselwirkungen der Triazin Ringe.

5.3.3 Strukturaufklärung der HMMM - Gele

Ab einem Festkörper von 8 % HMMM in Wasser entstehen aus den Nanopartikel Dispersionen feste Gele. Die Geschwindigkeit der Gelbildung hängt wie die Wachstumsgeschwindigkeit der Nanopartikel von der verwendeten Säure ab (Kap 5.3.1). Mit Oxalsäure katalysierte Reaktionsansätze benötigen ca. 24 Stunden zur kompletten Gelierung. Salzsäure katalysierte Ansätze benötigen dafür mitunter einige Wochen.

Da auch die HMMM Gele wie die Blockcopolymermembranen mittels Doppeldiffusion mineralisiert werden sollen (Kap. 5.4), ist eine vorherige Strukturaufklärung notwendig. Dazu werden die gelierten Dispersionen in flüssigem Stickstoff schockgefroren und anschließend gefriergetrocknet.

Bei der Strukturaufklärung mittels SEM zeigen sich dreidimensionale, lamellare Polymerstrukturen mit gerichteten, strukturierten Poren ähnlich der Struktur eines „Plattenbaus“ (Abb. 66). Die geraden Porenwände weisen dabei Schichtdicken zwischen 0,5 und 1 μm auf, wobei jede Wand 5 bis 10 μm von der nächsten entfernt ist. Gerichtete Strukturen in Polymergelen sind bisher unbekannt, üblich sind Porenstrukturen mit statistisch verteilter Porengröße und uneinheitlicher Form. Ein Artefakt welches durch Schockgefrieren des Gels aufgetreten sein könnte, kann für die Bildung dieser Strukturen ausgeschlossen werden, da sich diese auch beim

langsamen Einfrieren im Gefrierschrank bilden. Die in Abbildung 66 gezeigten Strukturen bilden sich zudem umso besser aus, je weniger nach dem Starten der Reaktion gerührt wird. Während oder auch schon vor der Gelierung des Gels bilden sich größere planare Bereiche, welche sich später zu einem Gel zusammenlagern.

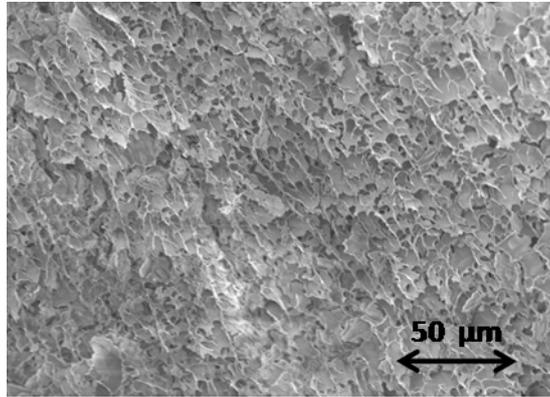


Abb. 66: Gefriergetrocknetes HMMM Gel mit einheitlichen und gerichteten Porenstrukturen.

In TEM Untersuchungen an vorgeliierten Nanopartikel Dispersionen konnte der Übergang zwischen den Nanopartikeln und den recht großen HMMM Sheets gefunden werden. In Abbildung 67 ist ein unvollständiges Layer aus HMMM Nanopartikeln zu erkennen. Die kationisch stabilisierten Nanoteilchen lagern sich vermutlich über ihre Kanten zusammen, reagieren miteinander und bilden auf diesem Weg die gezeigten Schichtstruktur.

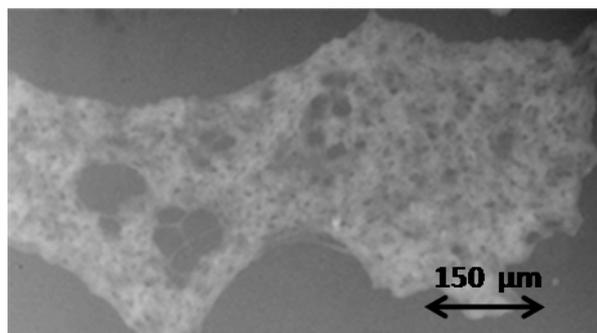


Abb. 67: TEM Aufnahme eines unvollständigen Layers aus zusammengelagerten HMMM Nanopartikeln.

Rheologie der Nanopartikel Dispersionen

Rheologische Untersuchungen an HMMM Dispersionen geben einen weiteren Hinweis auf die strukturellen Verhältnisse in einer Nanopartikellösung und einem Gel. Fließkurven von einer Nanopartikellösung mit einem Festkörper von 20 % und einer Teilchengröße von 20 nm bei 20 °C zeigen kein scherverdünnendes Verhalten (Abb. 68 (Kreuze)). Eine sehr hohe Startviskosität von etwa 0,7 Pa · s ist jedoch schon hier auffällig und ein Hinweis auf eine Fließgrenze und das „Zerstören“ einer Struktur innerhalb der Dispersion. Wird der Ansatz auf 10 °C abgekühlt, so tritt die hohe Startviskosität noch deutlicher zutage (Abb. 68 (Punkte)). Weiterhin ist zu erkennen, dass die Dispersion ein scherverdünnendes Verhalten aufweist. Bei Erhöhung der Scherrate nimmt die Viskosität von ca. 0,4 Pa · s auf etwa 0,2 Pa · s ab. Bei Verringerung der Scherrate stellt sich jedoch keine Hystereseurve, also kein thixotropes Verhalten ein. Berechnungen der Aktivierungsenergie E_A des Prozesses mittels des Arrhenius' Ansatzes ($\ln\eta = -\ln A + \frac{E_A}{R} \cdot \frac{1}{T}$) ergeben Energien von 95 kJ/mol. Dieser Wert ist erstaunlich und entspricht etwa den Aktivierungsenergien wie sie in Polymerschmelzen erreicht werden [149].

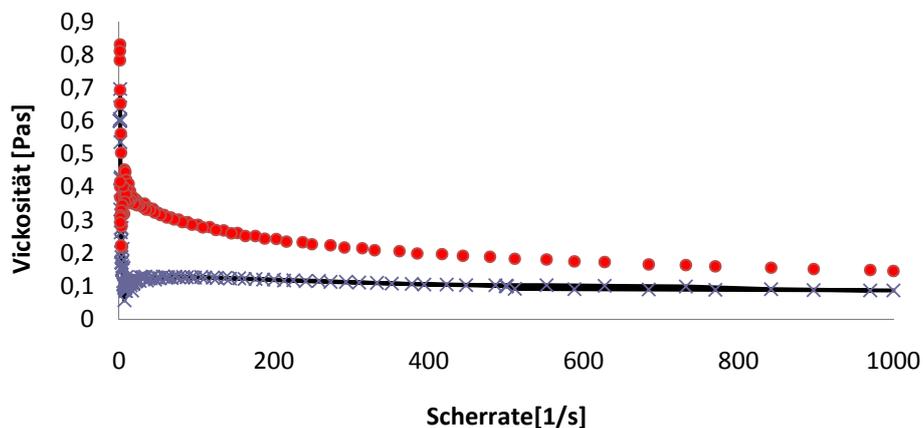


Abb. 68: Fließkurven einer Nanopartikeldispersion bei 20 °C (schwarze Kurve) und 10 °C (rote Kurve). Die Fließgrenze ist bei einer Scherrate von 0 zu erkennen. Bei Absenken der Temperatur tritt scherverdünnendes Verhalten ein.

Innerhalb der Dispersionen müssen sich bestimmte Strukturen ausbilden um diese speziellen Fließkurven zu erhalten. Für die plättchenförmigen Partikel mit geladenen

Flächen und Kanten liegt eine Kartenhausstruktur nahe, wie sie z.B. von vielen Schichtsilikat Systemen gut bekannt sind [79].

Werden Dispersionen mit einer Teilchengröße von größer 150 nm hergestellt, tritt der Effekt der Strukturausbildung noch stärker auf. So bildet eine bei 80 °C flüssige Partikeldispersion nach Abkühlung auf Raumtemperatur ein festes Gel aus. Wird das Gel auf 80 °C erhitzt, so verflüssigt es sich wieder. Diese Thermoreversibilität besteht über mehrere Stunden oder Tage (Salzsäure: langsame Gelierung, Oxalsäure: schnelle Gelierung). Die Teilchengröße steigt allerdings bei jedem Zyklus um einige Nanometer, bis die Reversibilität komplett abgeklungen ist und sich auch bei 80 °C ein irreversibles Gel ausbildet.

Im Folgenden soll eine schematische Darstellung (Abb. 69) zusammenfassend erklären wie sich die Strukturausbildung bei der Polymerisation von Hexamethoxymethylmelamin vollziehen könnte.

Phase 1: Durch coplanare Polymerisation von HMMM Monomeren (Abb. 65) kommt es zur Ausbildung erster sehr dünner HMMM Layer, welche sich durch π - π Wechselwirkungen mit anderen Schichten zu Nanopartikeln zusammenlagern (Abb. 62).

Phase 2: Es entsteht die stabile Nanopartikel Dispersion. Die Stabilität richtet sich nach verwendeter Säure und Menge an HMMM (Kap. 5.3.1).

Phase 3: Durch Zusammenlagerung über reaktive Kanten als auch durch π - π Wechselwirkungen der Triazin Einheiten der Nanopartikel kommt es zur Ausbildung erster größerer, unvollkommener Schichten (Abb. 67). Die Teilchengröße steigt. Bei Dispersionen mit einem Festkörper größer 8 % zeigen sich erste Gelierungseigenschaften (Thermoreversibilität).

Phase 4: Durch Anlagerung weiterer Nanoteilchen werden dichte Layer ausgebildet. Dispersionen mit einem FK unter 8 % bilden ausgedehnte multilamellare Schichten (Abb. 64). In Dispersionen mit einem FK über 8 % können sich ausgedehnte Netzwerke bilden (siehe Phase 5).

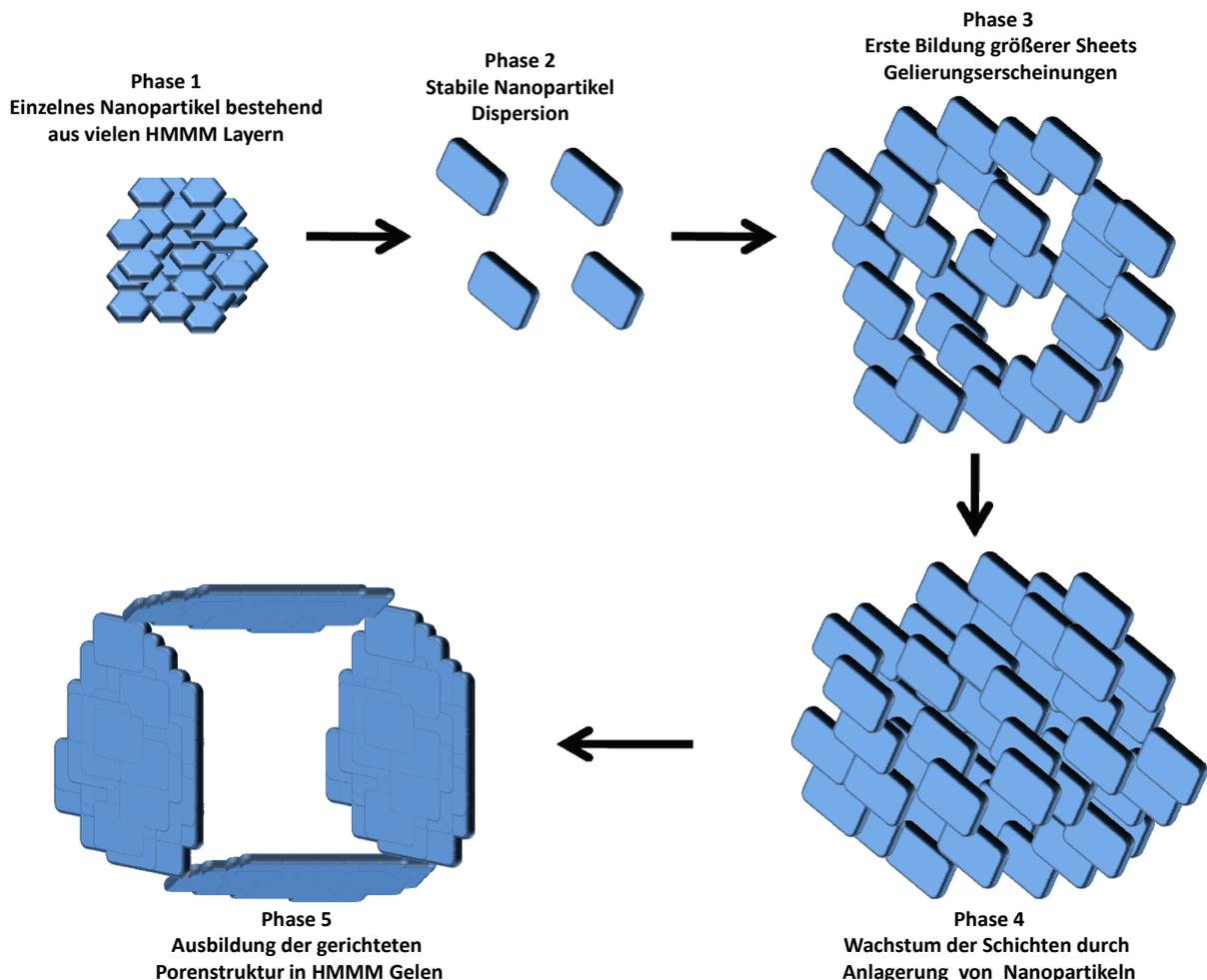


Abb. 69: Schema der Strukturausbildung bei der sauren Kondensation von Hexamethoxymethylmelamin.

Phase 5: Endgültige Gelierung der Dispersionen und Bildung eines Polymernetzwerks mit einheitlichen Porenstrukturen (Abb. 66). Die Ausbildung dieser gerichteten Strukturen wird durch die in Phase 4 gebildeten Schichtstrukturen unterstützt.

In dieser Zusammenfassung sind einige Annahmen getroffen worden, welche noch nicht durch Experimente vollständig geklärt werden konnten. So ist z.B. die coplanare Polymerisation mittels Simulationen als auch durch die entstehenden Schichtstrukturen als sehr wahrscheinlich anzunehmen, jedoch konnte dieses bisher analytisch nicht bestätigt werden. Zudem stellt sich die Frage, ob das Bild der Zusammenlagerung der Nanopartikel als auch der Ausbildung der hoch strukturierten Gele vollständig ist. Weitere Studien sind nötig um die durchgeführten Experimente abzusichern und das Bild der Strukturbildung zu erweitern.

5.3.4 Mineralisation von HMMM – Gelen

Die Mineralisation in Polymergelen ist eine sehr häufig genutzte Methode um den Einfluss von Polymernetzwerken auf das sich bildende Präzipitat zu untersuchen [138, 139]. So wurden die verschiedensten Polymergele, wie z.B. das synthetische Polyamid [142] oder auch die natürliche Gelatine [140, 141] mit anorganischen Salzen mineralisiert. Dabei wurde auf die Struktur des Polymernetzwerks keinen Wert gelegt, sondern nur der Einfluss der Funktionalitäten auf die Kristallbildung untersucht. In neueren Arbeiten zeigt sich aber immer deutlicher, dass die Strukturierung von Biomaterialien hauptsächlich durch das vorgegebene Polymergerüst gesteuert wird [115]. Lösliche Bestandteile wie Proteine und auch die vorgegebenen Funktionalitäten spielen eher eine untergeordnete Rolle. Aus diesem Grund bieten sich HMMM Gele für diese Untersuchungen besonders an. Ein Einfluss von funktionellen Gruppen des Hexamethoxymethylmelamins wurde in eigenen Versuchen nicht gefunden.

Die Mineralisierung der gelierten HMMM Dispersionen verläuft wie in Kap. 4 beschrieben mittels Doppeldiffusion. In Abbildung 70 ist eine Doppeldiffusionszelle zu erkennen, welche mit Gel gefüllt ist. Bei der Mineralisation bilden sich innerhalb des Gels, wie bereits in Kapitel 5.1 beschrieben, Liesegang Ringe aus Calciumcarbonat.



Abb. 70: Mit HMMM Gel gefüllte Doppeldiffusionszelle.

Nach den ersten Mineralisationsversuchen in Gelen mit einem Festkörper von 20 % wurden diese gefriergetrocknet. Die Calciumcarbonat Kristalle wurden unter dem Mikroskop von der organischen Matrix getrennt. Die erhaltenen Kristalle zeigen in

SEM Aufnahmen einen tannenbaumartigen Aufbau (Abb. 71 links) bei einer Größe zwischen 10 und 200 μm . Das Wachstum verläuft in zwei Raumrichtungen gleichmäßig, wobei es von einer zentralen Achse in der Mitte der „Tannenbäume“ zu starten scheint. Jeder Ast eines Kristalls ist von dem anderen klar getrennt. Auch in einiger Entfernung von der Mittelachse und zunehmender Astdicke wachsen die Kristalle nicht zusammen als ob sie durch eine Polymerwand getrennt sind.

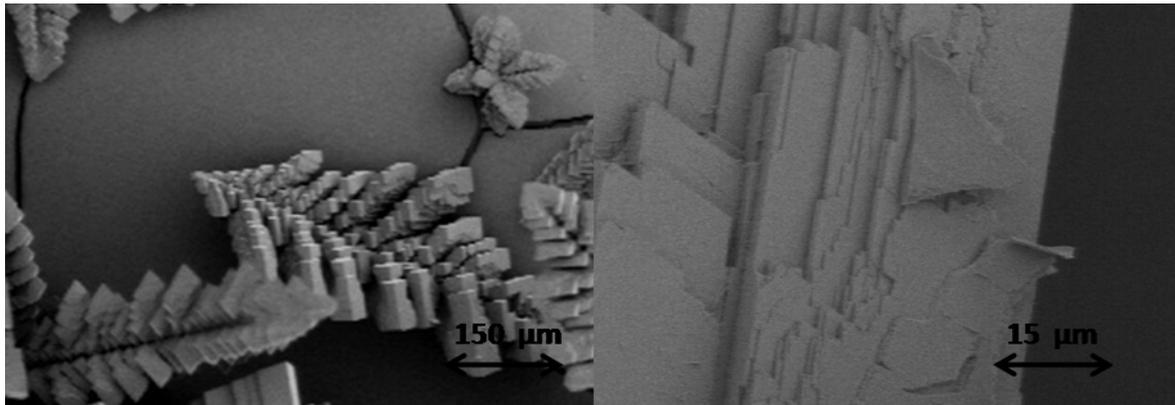


Abb. 71: Tannenbaumförmige Calciumcarbonat Kristalle aus mineralisierten HMMM Gelen (links). Eine stärkere Vergrößerung (rechts) zeigt, dass der Kristall aus einzelnen Schichten besteht. Matrixreste kleben auf der Oberfläche des Kristalls.

Bei höherer Auflösung (Abbildung 71 (rechts)) ist zu erkennen, dass sich die CC-Kristalle aus einzelnen Schichten zusammensetzen. Jede Schicht weist dabei eine Dicke zwischen 200 nm und etwa 1 μm auf, wobei auf als auch um die Kristalle Matrixreste zu erkennen sind. Teilweise scheint diese wie angeklebt und es lässt sich eine Calciumcarbonat/Polymer- Schichtstruktur vermuten. Werden die mineralisierten Gele in Natriumhypochloridlösung eingelegt kann die Melaminharz Matrix um die Kristalle schonend entfernt werden. Eventuelle Melaminharzschichten zwischen den einzelnen Kristalliten sind wesentlich schwieriger als die umgebene Matrix aufzulösen. Diese Zwischenschichten konnten in SEM Untersuchungen tatsächlich gefunden werden (Abb. 72).

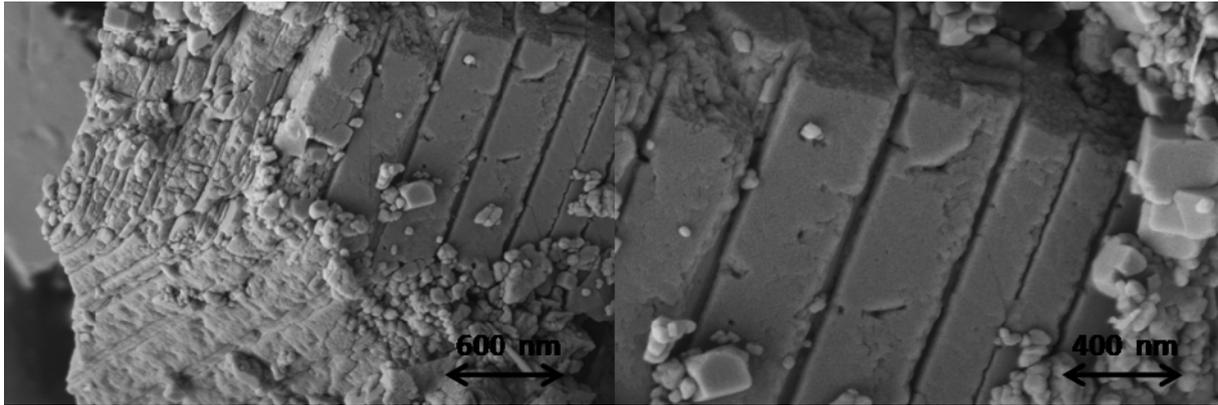


Abb. 72: Calciumcarbonat Kristalle nach der Entfernung der äußeren HMMM Matrix. Deutlich sind die einzelnen CC-Kristallschichten zu erkennen (links). In der rechten Abbildung ist Polymer Matrix zwischen den Kristallen noch teilweise zu erkennen.

Die Dicken der Kristallschichten liegen zwischen 200 und 400 nm, jede Polymerschicht kann mit etwa 50 nm abgeschätzt werden. Durch die sehr dünnen Polymerschichten wird deutlich, dass innerhalb der nicht mineralisierten Matrix wesentlich feinere Strukturen vorhanden sind als die groben Strukturen (Abb.66) der gefriergetrockneten Matrix zeigen. Vermutlich haben Trocknungseffekte bei der die feinen Trennwände der Membran kollabiert sind, zu der relativ grobporigen Struktur geführt.

Für thermogravimetrische Messungen wurde die komplette äußere Matrix von den Kristallen entfernt (sichergestellt durch SEM Untersuchungen).

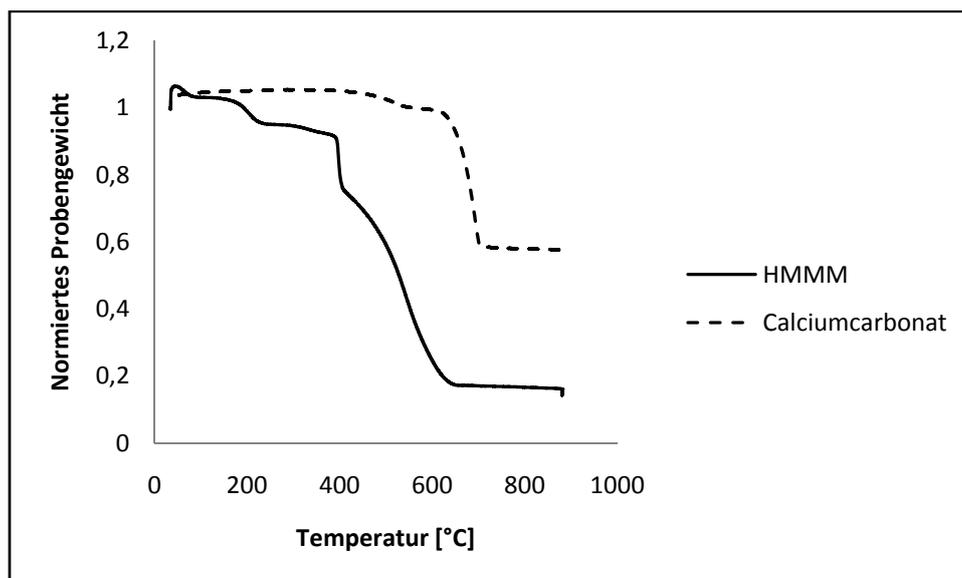


Abb. 73: Thermogravimetrische Messungen von reinem HMMM Polymer und mit HMMM Polymer durchsetzten Calciumcarbonatkristallen.

Die Zersetzung des von Calciumcarbonat umschlossenen Melaminharzes startet bei etwa 500 °C und endet bei 670 °C, wobei die Kristalle mit ca. 35 % Polymer durchsetzt sind (Abb. 73). Die Zersetzung einer Probe reinen polymerisierten HMMM startet bei 400 °C und endet bei 620 °C. Die Differenz zwischen den Zersetzungstemperaturen lässt sich durch den teilweisen Einschluss des Polymers in Calciumcarbonat erklären, wodurch dieses geschützt wird. Die Zersetzungstemperaturen stimmen mit der Literatur überein, in der Werte zwischen 300 und 600 °C angegeben werden [84].

Die Matrix wurde also an den Stellen der Kristallbildung komplett mit CC mineralisiert, wodurch ein schichtförmiges Hybridmaterial entstanden ist. Weiterhin konnte durch Pulverdiffraktometrie die Calcitmodifikation des Calciumcarbonats nachgewiesen werden (siehe Anhang).

Mineralisation durch PILP-Partikel

Eine weitere Möglichkeit Hybridmaterialien durch Mineralisation von HMMM Matrices zu erhalten, ist die sogenannte PILP (Polymer Induced Liquid Precursor) Methode [143, 144]. Die PILP Tröpfchen weisen Eigenschaften von Flüssigkeiten auf [145, 146], so können sie z.B. durch Kapillaren gelangen, deren Durchmesser kleiner als ihr eigener ist. Sie können also auch die offenporigen Strukturen eines getrockneten HMMM Gels durchdringen. Treffen diese Tröpfchen auf einen Kristallisationskeim wie z.B. eine Polymerwand so kristallisiert festes Calciumcarbonat aus (Abb. 74 links).

Das erhaltene Calciumcarbonat auf der Porenwand bildet nadelförmige Kristalle mit einer Länge von etwa 1 µm und einer Dicke von ca. 400 nm aus. Wenn ein PILP Tröpfchen z.B. auf einer Porenwand hängen bleibt und sich festes CC bildet, lagern sich nachfolgende PILP Tröpfchen bevorzugt an diese ersten Kristallkeime an, wodurch die Kristallformen in Abbildung 74 (links) entstehen. Wird in dieses System weiter mineralisiert, so werden auch die Hohlräume zwischen den einzelnen Kristallen nach und nach mit anorganischem Material gefüllt (Abb. 74 rechts).

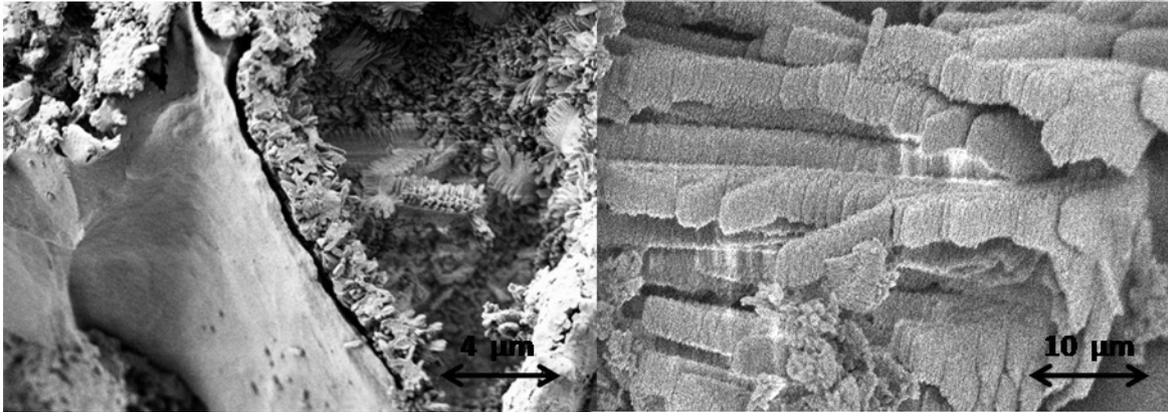


Abb. 74: Gefriergetrocknetes HMMM Gel mittels PILP Methode teilweise mineralisiert (links). Vollständig gefüllte Matrix nach 48 h Mineralisationszeit (rechts).

Aufgrund der sehr geringen Menge an entstandenem Calciumcarbonat konnte dessen Kristallstruktur nicht bestimmt werden, EDX Analysen bestätigen jedoch, dass es sich um CC handelt. Diese Mineralisationsmethode beinhaltet einige Nachteile. So wird für die Mineralisation sehr kleiner Bereiche der Matrix (etwa 2 mm im Durchmesser) wegen der hohen Stabilität der amorphen PILP Tröpfchen extrem viel Mineralisationslösung verbraucht (jeweils 10 Liter an Na_2CO_3 bzw. CaCl_2 Lösung). In Arbeiten anderer Arbeitsgruppen [148] konnte die komplette Umwandlung eines auf einem Objektträger abgeschiedenen amorphen Calciumcarbonat Dünnsfilms aus Vorläuferpartikeln zu kristallinem CC nur durch Trocknung und Aufheizen auf eine Temperatur von 400 °C über zwei Stunden erreicht werden. In unserem Fall bilden somit nur die instabilsten PILP-Tröpfchen Kristalle in der Matrix, wobei die stabileren einfach durch die Matrix gespült werden. Ein Aufheizen der Matrix zur Verbesserung der Abscheiderate, zeigte keine relevante Verbesserung. Ein weiterer Nachteil dieser Methode ist die sehr brüchige und instabile HMMM Matrix. Die sehr feinen Schichten zerbrechen bei der kleinsten mechanischen Beanspruchung, selbst durch das Ablegen in der Mineralisationskammer. Aus diesem Grund wurde in vielen Experimenten nicht die Matrix als solches, sondern nur deren Bruchstücke mineralisiert. In eventuellen weiteren Studien sollte deshalb die zuerst die Abscheiderate durch z.B. bessere Aufheizmethoden erhöht werden. Zudem ist es sinnvoll die Matrix unempfindlicher gegenüber mechanischer Beanspruchung zu machen. Möglich wäre dieses vielleicht durch Copolymerisation von geringen Mengen an flexibilisierenden Monomeren, wodurch jedoch die besondere Struktur der Matrix gestört werden könnte.

5.3.5 Modifizierung der HMMM - Nanopartikel

Die Außergewöhnlichkeit der planaren Struktur der HMMM-Nanopartikel soll zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften von Beschichtungsstoffen genutzt werden. Für eine Einarbeitung in Lacksysteme ist eine Änderung der Stabilisierung der Partikel notwendig, welche im Folgenden erläutert wird.

Die Stabilisierung der Partikel im wässrigen Medium verläuft wie mit Zetapotential Messungen gezeigt (s.o.) über elektrostatische Wechselwirkungen. Der pH - Wert der Dispersionen liegt bei 1,5. Dieser Bereich ist für die Einarbeitung in die meisten Lacksysteme ungeeignet, da es zur Neutralisation und damit zur Zerstörung der kationischen Stabilisierung kommt. Eine einfache Neutralisation mit z.B. NaOH führt ebenfalls zu einem Zusammenbruch der kationischen Stabilisierung (Abb. 75 unmodifiziert). Eine gängige Methode um Nanopartikel in Beschichtungsstoffen zu stabilisieren ist die Belegung der Oberfläche mit Polymeren. Diese können mit einem Teil ihrer Kette auf verschiedenste Weise mit der Oberfläche des zu stabilisierenden Teilchens wechselwirken [79], ein anderer Teil dient zur entropischen oder elektrosterischen Stabilisierung. Gerade Polyethylenimine (PEI) werden bereits für die Dispergierung und Stabilisierung von Partikeln genutzt.

Werden geringe Mengen PEI Lösung zu einer HMMM Nanopartikel Dispersion (in diesem Beispiel ein unmodifiziertes PEI mit einer Molmasse von 25000 g/mol (s. Anhang)) gegeben, steigt der pH – Wert der Dispersion aufgrund des basischen Charakters der PEI an (Abb. 75 modifiziert). Die Teilchengröße nimmt bei der Zugabe des Polyethylenimins um 5 nm zu (siehe Ausschnitt in Abb. 75). Dieser Teilchengrößenanstieg ist durch die Anlagerung des zugegeben PEI an das Nanopartikel zu erklären. Durch weitere PEI Zugabe steigt der pH-Wert, wobei die Teilchengröße nur geringfügig zunimmt. Bei einem pH-Wert von 9 wurde die PEI Zugabe gestoppt. Wird anschließend der pH-Wert durch Zugabe von HCl gesenkt, bleibt die Teilchengröße stabil. Es ist also möglich durch Polyethylenimine HMMM Nanopartikel zu stabilisieren, dabei sind sie unempfindlicher gegenüber pH-Wert Änderungen. Alle verwendeten PEI-Typen (Anhang) zeigen einen guten stabilisierenden Effekt.

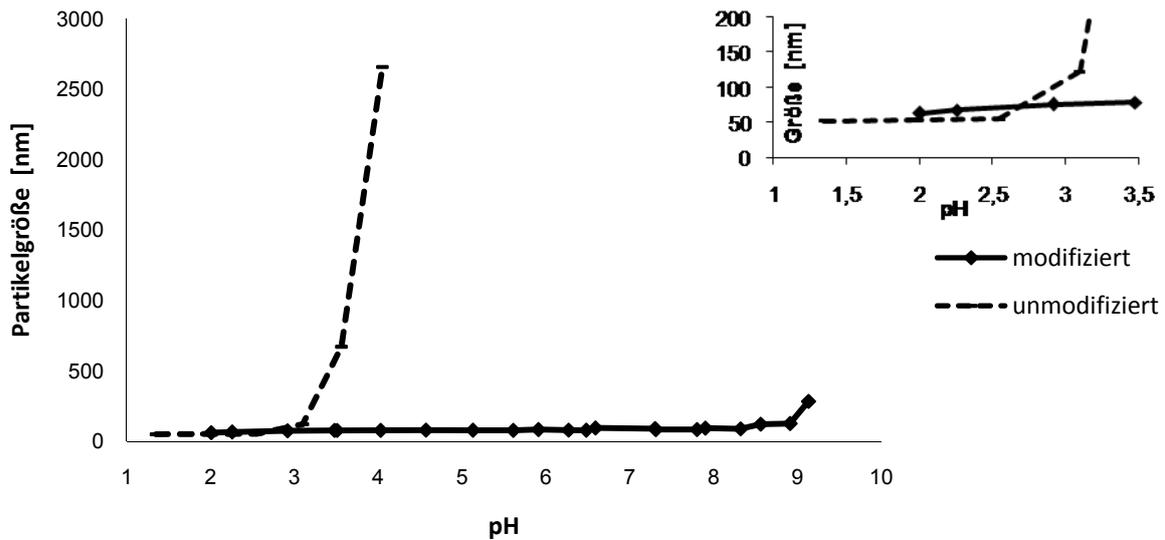


Abb. 75: Teilchengrößen modifizierter (durchgehende Linie) und unmodifizierter (gestrichelt) HMMM Nanopartikel in Abhängigkeit des pH Wertes. Die Stabilität der Teilchen gegenüber pH - Wert Änderungen konnte erheblich gesteigert werden.

Zwei mögliche Mechanismen sind für die erhöhte Stabilität der Partikel denkbar. Zum einen können sich Wasserstoffbrücken zwischen den Amin Funktionen der PEI und den Ether oder Aminfunktionalitäten der Partikel ausbilden. Zum anderen könnte es sich um ein reaktives Ankoppeln der Polymerketten an die Partikel handeln. In beiden Fällen muss sich der Mechanismus der Stabilisierung geändert haben. Zetapotentialmessungen (Anhang) an modifizierten Dispersionen zeigen weiterhin ein positives Potential von 30 mV, was ein Hinweis für eine Änderung von rein Elektrostatisher zu einer Elektrosterischen Stabilisierung ist. Der genaue Mechanismus der Wechselwirkung zwischen Polyethylenimininen und den HMMM Nanopartikeln konnte allerdings in dieser Arbeit nicht geklärt werden. Da sich jedoch bei der Zugabe der stabilisierenden Polymere die Farbe der Partikeldispersion ändert (von blau nach gelb) ist ein reaktives Koppeln wahrscheinlich.

Kapitel 6

Zusammenfassung

In dieser Arbeit ist es gelungen verschiedenste neue Materialien für Beschichtungssysteme zu erzeugen und zu charakterisieren. Zudem wurden Konzepte zur Materialsynthese mit natürlichem Vorbild (Biomineralisation) entwickelt. Dazu wurden drei Ansätze verfolgt: Zum einen wurden Studien zur Mineralisation von Blockcopolymermembranen durchgeführt. Desweiteren sind Blockcopolymerlatices intensiv hinsichtlich ihrer Eigenschaft zur Steuerung von Kristallisationsprozessen und erzielbarer Kristallmorphologien untersucht worden. Als drittes ist das Hexamethoxymethylmelamin einerseits auf seine Eigenschaften bei der Selbstkondensation (Ausbildung plättchenförmiger Nanopartikel) getestet worden, andererseits wurden auch hier Mineralisationsversuche an wässrigen HMMM Gelen und getrockneten Matrices durchgeführt.

Im ersten Schritt sollten Blockcopolymermembranen mittels der Doppeldiffusionstechnik mit anorganischem Material vollständig gefüllt und anschließend auf ihre mechanischen Eigenschaften untersucht werden. Dabei ist der Einfluss funktioneller Gruppen erforscht worden, die durch die Blockcopolymerlatices mit in die Membran eingebracht wurden. Wird keine Acrylsäure in der Membran verwendet, so bilden sich große Einkristalle, welche vereinzelte Poren der Membran vollständig ausfüllen. Befinden sich nur minimale Mengen pAA auf den Porenwänden, so bilden sich viele kleine Kristallite, welche die Porenwände bedecken. Die vollständige Füllung der gesamten Membran konnte jedoch nicht erreicht und die mechanischen Analysen in Abhängigkeit der Acrylsäuremenge und damit in Abhängigkeit der unterschiedlichen Kristallstrukturen nicht durchgeführt werden. In zukünftigen Studien sollte versucht werden eine vollständige Porendurchgängigkeit zu erzielen, sodass die Membran für mechanische Untersuchungen vollständig gefüllt werden kann.

Im zweiten Teil dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass DPE Dispersionen sich hervorragend zur Steuerung von Kristallisationsprozessen eignen. Zu Beginn dieser Versuche wurde Calciumcarbonat in Gegenwart von Dispersionen mit unterschiedlichen Funktionalitäten mineralisiert. Nicht ionische, hydroxyfunktionelle Dispersionen steuern die Kristallisation nicht, es entstehen typische Calcit Kristalle. Latices mit Acrylsäure in der ersten Stufe hingegen bilden anorganisch/organische

Hybridstrukturen, wobei die Latexteilchen in das anorganische Calciumcarbonat eingebaut werden. Das entstandene Calciumcarbonat, welches höchstwahrscheinlich in seiner amorphen Form vorliegt, wandelt sich bei der Entfernung der organischen Bestandteile durch Erhitzen auf 650°C in die Calcit Modifikation um.

Bei der Bariumsulfat Mineralisation an Latices konnten durch Variation der Mineralisationsparameter insgesamt drei Kristallmorphologien erzeugt werden. Zum einen Bariumsulfatplättchen, zweitens mit Bariumsulfat umhüllte Dispersionsteilchen. Bei Entfernung des organischen Substrats sind BaSO₄ Hohlkugeln mit einer bisher unerreichten Wandstärke der Hohlkugelwand erzeugt worden. Durch Veränderungen des pH Werts wurden mit dieser Mineralisationstechnik als dritte Morphologie Bariumsulfat Nadeln bzw. Stäbchen synthetisiert. Als wichtigster Faktor der Bariumsulfat Mineralisationen hat sich die stark gequollene Struktur der Dispersionsteilchen herausgestellt. Nur durch diese spezielle Eigenschaft ist es möglich, die gezeigten Strukturen zu synthetisieren. Gerade die Erzeugung der stabilen Hohlkugeln wäre sonst unmöglich. Als Folgearbeit kann hier ein Upscale-Prozess genannt werden, um das kristalline Material anschließend auf seine Eigenschaften in Beschichtungen zu testen.

Der letzte Teil der Arbeit beschäftigt sich mit den speziellen Eigenschaften des Hexamethoxymethylmelamins (HMMM). Auf einfachem Weg konnten neue plättchenförmige HMMM Nanopartikel mit einem Aspektverhältnis zwischen 3 und 10 hergestellt werden. TEM Aufnahmen legen zudem nahe, dass die Nanopartikel aus einzelnen Schichten HMMM bestehen. Diese Schichtstrukturen können sich z.B. durch eine coplanare Kondensation der HMMM Monomere bilden. Mittels Simulationsrechnungen konnte diese Theorie erhärtet werden. Weiterhin sind in den Simulationen sehr gut die π - π Wechselwirkungen der Triazin Einheiten zu erkennen, wodurch das Aufeinanderlagern der HMMM Schichten zu erklären ist. Auch die Nanopartikel lagern sich im weiteren Verlauf der Reaktion zusammen und bilden ein wässriges, hochstrukturiertes Gel, welches sich durch unbekannte gerichtete Strukturen mit gleichmäßiger Porenstruktur auszeichnet. In Mineralisationsexperimenten an wässrigen, als auch getrockneten Polynergelen konnte ein schichtförmiges Hybridmaterial geschaffen werden welches dem Aufbau von Perlmutter ähnelt.

Für die Anwendung der HMMM Nanoplates in Beschichtungstoffen wurden sie mit Polyethylenimininen modifiziert, wodurch es möglich war die pH-Stabilität der Partikel

über einen weiten Bereich zu gewährleisten. Die so stabilisierten Partikel konnten in ersten Vorversuchen in Beschichtungen eingearbeitet werden und zeigten dort bemerkenswerte Eigenschaften, wie z.B. die Erhöhung der Härte der Beschichtung bei gleichzeitig unveränderter Elastizität. Jedoch muss dieses Ergebnis noch genauer verifiziert werden. Zudem ist es bei der Forschung an HMMM-Nano und Mikrostrukturen noch nötig einige Unklarheiten zu bearbeiten. Dazu zählt der genaue Mechanismus der coplanaren Polymerisation, sowie die Ausbildung der gerichteten Strukturen im HMMM Gel.

Kapitel 7

Anhang

7.1 Abkürzungverzeichnis

Symbol	Beschreibung
AA	Acrylsäure
AFM	Atomic Force Microscopy
AIBN	Azo...
APS	Ammoniumperoxodisulfat
BA	n-Butylacrylat
Ba(OH) ₂	Bariumhydroxid
BaSO ₄	Bariumsulfat
CaCO ₃	Calciumcarbonat
CaCl ₂	Calciumchlorid
CC	Calciumcarbonat
DLS	dynamische Lichtstreuung
DPE	Diphenylethylen
DMA	Dynamisch Mechanische Analyse
EDX	Energie Dispersive Röntgenanalyse
FIB	Focused Ion Beam
FIM	Fast Injekt Method
FK	Festkörper
FTIR	Fourier Transform-Infrarot-Spektroskopie
GPC	Gelpermeation chromatographie
HAc	Essigsäure
HCl	Salzsäure
HEMA	2-Hydroxyethylmethacrylat
HMMM	Hexamethoxymethylmelamin
M	Monomer
MOE	Molecular Operating Environment
NaCl	Natriumchlorid
Na ₂ CO ₃	Natriumcarbonat
NaOH	Natriumhydroxid
Na ₂ SO ₄	Natriumsulfat
NMR	nuklear magnetic resonance Spektroskopie
P·	Radikal
pAA	Polyacrylsäure
pAsp	Polyasparaginsäure

PEG	Polyethyleneglykol
PEI	Polyethylenimin
PILP	Polymer Induced Liquid Precursor
PMMA	Polymethylmethacrylat
QELS	Quasielastische Lichtstreuung
SEM	Scanning electron microscopy
SiO ₂	Siliciumdioxid
TEM	Transmissionselektrnenmikroskopie
TEOS	Tetraethoxysilan
VA	Vinylacetat
WAXS	Wide Angle X-Ray Scattering

7.2 Literaturverzeichnis

- [1] F. S. Ang, In Encyclopedia of Polymer Science and technology, 121-125, 1996.
- [2] G. Moad, D. H. Solomon, Eds., pergamon: Oxford, 145-192, 1995.
- [3] H. Hopff, H. Lüssi, Makromol.Chem., 62, 31-39, 1963.
- [4] R. Faust, H. Schlaad, In Applied polymer Science, C. D. Craver, C. E. Carraher, Eds.; Oxford, 999-1020, 2000.
- [5] A. Hirao, M. Hayashi, N. Haraguchi, Macromol.Rapid Commun., 21, 1171-1184, 2000.
- [6] R. P. Quirk, T. Yoo; Y. Lee, J. Kim, B. Lee, Adv. in Polymer Sc., 153, 69-162, 2000.
- [7] Y. C. Bae, Zs. Fodor, R. Faust. Polym. Prep. 37(1), 801. 1996.
- [8] Schlenk, E. Bergmann. Ann. 463, 239. 1928.
- [9] S. W. Lebedew, J. Andreewsky, A. Matyuschkina, Berichte d.D. Chem. Gesellschaft 11, 2349-2353. 1923.
- [10] H.Hildebrand, 1-37, Kaiser-Wilhems-Universität Strassburg,1909.
- [11] E. Bergmann, H. Weiß, Ann., 480(4), 49-64, 1930.
- [12] C. S. Schoepfle, J. D. Ryan J.Am.Soc., 1930, 52, 4021-4030.
- [13] H. Lüssi, Makromol.Chem., 110, 100-110, 1967.
- [14] J. P. Fischer, Makromol.Chem., 155, 227-238, 1972.
- [15] J. P. Fischer, Makromol.Chem., 155, 211-225, 1972.
- [16] J. P. Fischer, Makromol.Chem., 155, 239-257, 1972.
- [17] J. R. Kice, F. Taymoorian, J.Am.Chem.Soc., 81, 3405-3409, 1959.
- [18] K. W. Doak, J.Am.Chem.Soc., 72, 4681-4686, 1950.

- [19] K. W. Doak, D. L. Dineen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, 73, 1084-1087.
- [20] M. Litt, J. A. Seiner, *Macromolecules* 4, 314-316, 1971.
- [21] R. E. Delacretaz, Monsanto chemical Company, 854,550(3,110,702), 1963.
- [22] T. Sato, N. Morita, M. Seno, *Eur. Polym. J.*, 37, 2055-206, 2001
- [23] K. W. Doak, D. L. Dineen, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 1084-1087, 1951.
- [24] D. S. Vasilescu, *Rev. Roumaine Chi.*, 19, 1637-1644, 1974.
- [25] M. Hillmyer, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 4, 559-564. 1999.
- [26] BASF Coatings AG and BASF AG, (DE19909803 A1), 1-14. 2000.
- [27] BASF Coatings AG and BASF AG, (WO 00/37507). 2000.
- [28] BASF Coatings AG and BASF AG, (WO 00/39169). 2000.
- [29] S. Viala, K. Tauer, M. Antonietti, R. P. Krüger, W. Bremser, *Polymer*, 43, 7231-7241, 2002.
- [30] S. Viala, K. Tauer, M. Antonietti, W. Bremser., *Polymer*, 44, 1339-1351, 2003.
- [31] S. Viala, K. Tauer, M. Antonietti, I. Lacik, W. Bremser., *Polymer*, 46, 7843-7854, 2005.
- [32] S. Viala. Dissertation, Potsdam, 2002.
- [33] M. D. Lechner, K. Gehrke, E. H. Nordmeier. *Makromolekulare Chemie*, 2. Auflage, Birkhäuser Verlag 1996.
- [34] B. Vollmert. *Grundriss der makromolekularen Chemie*. Wiley VCH Verlag, 1988.
- [35] G. Lagaly, O. Schulz, R. Zimehl, . Steinkopff Verlag, *Dispersionen und Emulsionen*, Darmstadt, 1997
- [36] M. Smoluchowski, *Phys. Chem.*, 92, 129, 1917.
- [37] H. C. Hamaker, *Physica* 4, 1058, 1937.
- [38] B. Derjaguin, L. Landau, *Acta. Physicochim*, 14, 633, 1941.
- [39] R. H. Ottewill, P. A. Lovell, M. S. El-Aasser, Eds.; N-Y, 60-121, 1997.
- [40] E. L. Mackor, *J. Colloid Sci.*, 6, 492-495, 1951.
- [41] D. J. Meier, *J. Phys. Chem.*, 71, 1861, 1967.
- [42] F. Hesselink, *J. Phys. Chem.*, 75, 65, 1971.
- [43] D. H. Napper, *Polymeric stabilization of Colloidal Dispersions*; London, 1983.
- [44] K. G. Mathai, R. H. Ottewill, *Transactions of the Faraday Society*, 62(3), 759-69, 1966.
- [45] K. G. Mathai, R. H. Ottewill, *Transactions of the Faraday Society*, 62(3), 750-8, 1966.

- [46] R. H. Ottewill, T. Walker. *Kolloid Z.Z.Polym.*, 227, 108, 1968.
- [47] B. Weber, W. Bremser, O. Seewald, *Eur. Coat. J.*, 05, 2009.
- [48] W. Heller, T. L. Pugh, *J. Poly. Sci.*, 47, 203, 1960
- [49] J. Hang, L. Shi, X. Feng, L. Xiao, *Powder Technology*, 192(2), 166-170, 2009.
- [50] H. Sarraf, J. Havrda, *Ceramics-Silikaty*, 51(3), 147-152, 2007.
- [51] M. Save, M. Manguian, *Macromolecules* 38(2), 280-289, 2005.
- [52] G. Fritz, V. Schaedler, N. Willenbacher, N. J. Wagner, *Langmuir*, 18(16), 6381-6390, 2002.
- [53] G. Wulff, *Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie*, 34:449–530, 1901.
- [54] Kleber, Bautsch, Bohm. *Einführung in die Kristallographie*. VEB Verlag Technik, Berlin, 1977.
- [55] H. Hartley, *Proceedings Chem. Soc.*, 22, 60, 1906.
- [56] J. O. Titiloye, S. C. Parker, S. Mann, *J. Cryst. Growth*, 131:533–545, 1993.
- [57] X. Zhao, J. Yu, H. Tang, J. Lin, *J. Coll. Interf. Sci.*, 311, 89-93, 2007.
- [58] H. A. Lowenstam, S. Weiner, "On Biomineralization", Oxford University Press, Oxford 1989.
- [59] S. Mann. *Biomineralization*. Wiley VCH Verlag, Oxford 1989.
- [60] M. Epple. *Biomaterialien und Biomineralisation*. B.G. Teubner Verlag, Wiesbaden 2003.
- [61] L. Pereira-Mouries, M. J. Almeida, C. Ribeiro, J. Peduzzi, M. Barthelemy, C. Milet, E. Lopez, *Eur. J. Biochem.*, 269:4994–5003, 2002.
- [62] F. Marin, G. Luquet, C. R. Palevol, 3:469–492, 2004.
- [63] B. R. Heywood, S. Mann, *Adv. Mater.*, 1, (6), 1994.
- [64] H. Cölfen, L. Qi, *Chem. Eur. J.*, 7, (1): 106-116, 2001.
- [65] H. Coelfen, M. Antonietti, *Langmuir*, 14, 582-589, 1998.
- [66] M. Sedlak, M. Antonietti, H. Coelfen, *Macromol. Chem. Phys.*, 199, 247-254, 1998.
- [67] L. A. Gower and D. A. Tirell, *J. Cryst. Growth*, 191:153–160, 1998.
- [68] H. Cölfen and S. Mann, *Angew. Chem.*, 115:2452–2468, 2003.
- [69] H. Cölfen and M. Antonietti, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44:2–17, 2005.
- [70] S.-F. Chen, S. H. Yu, T. X. Wang, J. Jiang, H. Cölfen, B. Hu, and B. Yu, *Adv. Mater.*, 17:1461–1465, 2005.
- [71] J. Polleux, N. Pinna, M. Antonietti, M. Niederberger, *Adv. Mater.*, 16:436–439, 2004.

- [72] I. Sethmann, A. Putnis, O. Grassmann, and P. Löbmann, *American Mineralogist*, 90:1213–1217, 2005.
- [73] M. Rousseau, E. Lopez, P. Stempfle, M. Brendle, L. Franke, A. Guette, R. Naslain, X. Bourrat, *Biomaterials*, 26:6254–6262, 2005.
- [74] T. Vossmeier, G. Reck, L. Katsikas, E. T. K. Haupt, B. Schulz, H. Weller, *Science*, 267:1476–1478, 1995.
- [75] E. V. Shevchenko, D. V. Talapin, A. L. Rogach, A. Kornowski, M. Haase, H. Weller, *J. Am. Chem. Soc.*, 124:11480–11485, 2002.
- [76] J. J. Petres, G. Dezelic, B. Tezak, *Croat. Chem. Acta*, 41:183, 1969.
- [77] C. P. Collier, T. Vossmeier, J. R. Heath, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 49:371–404, 1998.
- [78] F. X. Redl, K. S. Cho, C. B. Murray, S. O. Brien, *Nature*, 423:968–971, 2003.
- [79] A. Goldschmidt, H. J. Streitberger, *Basics of Coating Technology*, 2003
- [80] Z. W. Wicks, F. N. Jones, S. P. Pappas, D. A. Wicks, *Organic Coatings*, Third Edition, 2007
- [81] D. R. Bauer, *Prog. Org. Coat.*, 14, 193, 1986.
- [82] Z. W. Wicks, D. Y. Y. Hsia, *Coat. Technol.*, 55, 29, 1983.
- [83] G. Haake, *J. Coat. Technol.*, 67, 29, 1995.
- [84] A. Franck, *Kunststoff-Kompendium*, 5 Auflage, 2000.
- [85] I. H. Updegraff, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Vol.1, 1985.
- [86] S.K. Mukhopadhyay, D. Basu, A. Banarjee, *J. Appl. Polym. Sci.*, 65, 2075, 1997.
- [87] R. Cerkesova, M. Mateev, *Plaste und Kautschuk* 40, 274, 1993.
- [88] S. L. Flegler, J. W. John, and K. L. Klomparens. *Elektronenmikroskopie*. SPEKTRUM Akademischer Verlag, 1995.
- [89] D. Sarid, *Scanning Force Microscopy*, Oxf. Uni. Pr., 1991.
- [90] R. S. Stock, W. H. Ray, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 23, 1393, 1985.
- [91] I. M. Weiss, C. Renner, M. G. Strigl, M. Fritz, *Chem. Mater.*, 13:3252–3259, 2002.
- [92] K. Mann, I. M. Weiss, S. Andre, H.-J. Gabius, M. Fritz, *Eur. J. Biochem.*, 267:5257– 5264, 2000.
- [93] B.-A. Gotliv, L. Addadi, and S. Weiner, *Chem. Bio. Chem.*, 4:522–529, 2003.
- [94] G. Falini, S. Albeck, S. Weiner, and L. Addadi, *Science*, 271:67–69, 1996.
- [95] S. Blank, M. Arnoldi, S. Khoshnavaz, L. Treccani, M. Kuntz, K. Mann, G. Grathwohl, M. Fritz, *PNAS*, 212:280–291, 2003.

- [96] R. Kniep, S. Busch, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 35, No. 22, 1996.
- [97] S. Ludwigs, U. Steiner, A. Kulak, R. Lam, F. C. Meldrum, *Adv. Mater.* 18, 2270-2273, 2006
- [98] F. C. Meldrum, A. Ludwigs, *Macromol. Biosci.*, 7, 152-162, 2007.
- [99] H. K. Henisch, *Crystals in Gels and Liesegang Rings*, Cambridge University Press, Cambridge, 1988.
- [100] I. Pezron, M. Djabourov, L. Bosio and J. Leblond, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, 28, 1823, 1990.
- [101] A. N. Kulak, P. Iddon; Y. Li, S. P. Ames, H. Cölfen, O. Paris, R. M. Wilson, F. C. Meldrum, *J. Am. Chem. Soc.* 129, 3729-3736, 2007.
- [102] W. Yue, A. Kulak, F. C. Meldrum, *J. Mater. Chem.*, 16, 408-416, 2006.
- [103] B. R. Heywood, S. Mann, *Adv. Mater.*, 6, 9-20, 1994.
- [104] F. Meldrum, H. Cölfen, *Chemical Reviews*, 108(11), 2008.
- [105] C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel Science*, Academic Press, London, 1990.
- [106] N. Sommerdijk et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 9700-9701, 2002.
- [107] J. J. L. M. Cornelissen, J. J. J. M. Donners, R. de Gelder, *Science* 293, 676, 2001.
- [108] A. C. Neira, M. S. Fernandez, J. Retuert, and J. L. Arias, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, ESX-1(H6.18.1.-6):522-529, 2004.
- [109] M. Sedlak and H. Cölfen, *Macromol. Chem. Phys.*, 202:587-597, 2001.
- [110] H. Cölfen and L. Qi, *Chem. Eur. J.*, 7:106-116, 2001.
- [111] J. Ma, L. Qi, Y. Ma, H. Cheng, *Langmuir* 2003, 19, 4040-4042
- [112] T. Liu, Y. Xie, B. Chu, *Langmuir* 2000, 16, 9015-9022
- [113] A. Taubert, *Dissertation Johannes Gutenberg Universität Mainz*, 2000.
- [114] E. Loste, R. J. Park, J. Warren, F. C. Meldrum, *Adv. Func. Mater.*, 14, 1211, 2004.
- [115] N. Gehrke, *Dissertation, Universität Potsdam*, 2006.
- [116] S. Viala, *Dissertation, Universität Potsdam*, 2003.
- [117] A. Ruttscheid, *Dissertation, Universität Duisburg- Essen*, 2004.
- [118] K. Huber, R. Schweins, G. Goerigk, *European Physical Journal E: Soft Matter*, 21(2), 99-110, 2006.
- [119] V. K. LaMer, R. H. Dinigar, *Journal of the American Chemical Society*, 72(11), 4847-4854, 1950.
- [120] S.H. Yu, H. Cölfen, J. Hartmann, *Nano Letters* 3, 379-382, 2003.

- [121] M.M.G. Guille, G. Mosser, C. Helary, D. Eglin, *Micron* 36, 602–608, 2005.
- [122] L. Addadi, S. Weiner, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 82, 4110-4114, 1985.
- [123] E. F. de Souza, F. Galembeck, *J. Mat. Sc.*, 32, 2207- 2213, 1997.
- [124] J. D. Hopwood, S. Mann, *Chem. Mater.*, 9, 1819-1828, 1997.
- [125] Wiberg Holleman. *Lehrbuch der anorganischen Chemie*. de Gruyter, 1995.
- [126] H. Sawada, Y. Takeuchi, *Zeitschrift für Kristallographie*, 191 (3-4), 161-171, 1990.
- [127] J. R. Hill, *Canadian Mineralogist*, 15(4), 522-6, 1977.
- [128] A. Kübelbeck, J. Eichhorn, DE 102 09 357 A1, 2003
- [129] A. Kübelbeck, J. Riedel, WO 2006119845 A1, 2006
- [130] X. Tao, J. Li, J. Hartmann, H. Möhwald, *New. J. Chem.*, 28, 1579-1583, 2004
- [131] M. Raetzsch, D. Jocham, DE 10261805 A1, 2004
- [132] B. Friedel, S. Greulich-Weber. *Small*, 2, No.7, 859-863, 2006.
- [133] J. Yang, X. Chen, R. Fu, *Polymer Testing*, 28(4), 456-460, 2009.
- [134] M. Antonietti, M. Neese, G. Blum, F. Kremer, *Langmuir*, 12(18), 4436-4441, 1996.
- [135] C. H. M. Weber, A. Chiche, G. Krausch, *Nano Letters*, Vol.7, No.7, 2024-2029, 2007.
- [136] J. Wortmann, F. Dany, *Ger. Offen.* 13 pp. DE 2704897 19780810, 1978.
- [137] C. Vollhardt, K. Peter, *Organische Chemie*, Wiley-VCH; 3. Auflage, 2000.
- [138] K.-Th. Wilke and J. Bohm, *Kristallzüchtung*, Verlag HarriDeutsch, Thun, Frankfurt/Main, 1988.
- [139] O. Grassmann, G. Müller, P. Löbmann, *Chem. Mater.*, 14, 4530-4535, 2002.
- [140] G. Falini, S. Fermani, M. Gazzano, A. Ripamonti, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3983-3987, 2000.
- [141] C. Göbel, P. Simon, J. Buder, H. Tlalik, R. Kniep, *J. Mater. Chem.*, 14, 2225-2230, 2004.
- [142] O. Grassmann, R. B. Neder, A. Putnis, P. Löbmann, *Am. Miner.*, 88, 647-652, 2003.
- [143] M. J. Olszta, D. J. Odom, E. P. Douglas, and L. B. Gower, *Connective Tissue Research*, 44:326–334, 2003.
- [144] M. J. Olszta, E. P. Douglas, and L. B. Gower, *Calcif. Tissue Int.*, 72:583–591, 2003.

- [145] J. R. Clarkson, T. J. Price, and C. J. Adams, *J. Chem. Soc.-Faraday Trans.*, 88:243–249, 1992.
- [146] M. Faatz, F. Gröhn, and G. Wegner, *Adv. Mater.*, 16:996–1000, 2004.
- [147] G. Jander, *Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie*, S. Hitzel Verlag, 14. Auflage, 1995.
- [148] D. Volkmer, M. Harms, L. Gower, A. Ziegler, *Angew. Chem.*, 117, 645-650, 2005.
- [149] D. I. Bower, *An Introduction to Polymer Physics*, Cambridge University Press, 1. Auflage, 2002.