

# **Tensid-induzierte Verformung von Flüssigphasengrenzen für die Herstellung mikroskopisch strukturierter Partikel**

## **Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades

Dr. rer. nat.

eingereicht an der

Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät

der Universität Augsburg

von

**Helena Marie vom Stein**

Augsburg, Januar 2023



Erstgutachter:

Prof. Dr. Dirk Volkmer

Zweitgutachter:

Prof. Dr. Achim Wixforth

Tag der mündlichen Prüfung:

17. April 2023

*„You can never know everything and part of what you know is always wrong. Perhaps even the most important part. A portion of wisdom lies in knowing that. A portion of courage lies in going on anyway.”*

James Oliver Rigney, Jr.





# Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand am Lehrstuhl für Festkörperchemie der Universität Augsburg während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin.

Mein besonderer Dank gilt Herrn *Professor Dr. Dirk Volkmer* für die Möglichkeit der Bearbeitung eines so spannenden, abwechslungsreichen und fordernden Themas. Ich bedanke mich für die zahlreichen Denkanstöße, aber ebenso für die Freiheit, eigene Ideen und Forschungsansätze zu verfolgen. Herrn *Professor Dr. Achim Wixforth* danke ich für die Erstellung des Zweitgutachtens.

Ganz besonders möchte ich den aktiven sowie vielen ehemaligen Mitarbeitern des Lehrstuhls für Festkörperchemie der Universität Augsburg danken, allen voran *Dres. Katharina und Stephan Jantz, Dr. Julia Tränkle, Dr. Romy Ettlinger, Katharina Knippen, Dr. Matthias Rutzen* und *Michael Engelhard*. Stets wart ihr hilfsbereite Kollegen, gute Gesprächspartner, Leidensgenossen und Freunde. Ebenso danke ich *Andreas Kalytta-Mewes* und *Dr. Björn Bredenkötter* für die Hilfe bei Auswertungen, sowie für ihren Einfallsreichtum bei neuen Aufbauten und Präparationsmethoden. Auch den Mitarbeitern der feinmechanischen Werkstatt möchte ich herzlich für die Erstellung verschiedener Bauteile danken. Weiterhin bedanke ich mich bei den Mitarbeiterinnen des Sekretariats *Annegret Moser* und *Christine Schüßler* für die freundliche Hilfe bei jeglichen administrativen Angelegenheiten.

Von ganzem Herzen möchte ich meinen Eltern für die immerwährende Unterstützung danken, ohne die dieser lange Bildungsweg nicht möglich gewesen wäre. Mein größter Dank gilt meinem Ehemann *Max*, der mir in jeder Lebenslage den Rücken stärkt. In besonderer Weise dankbar bin ich meinen Kindern *Arthur* und *Antonia* für die unzähligen Augenblicke des Glücks, die mich immer wieder anspornen.

Augsburg, den 13.01.2023

Helena vom Stein



---

## Kurzfassung

In den letzten Jahren wurden sowohl in der Grundlagenforschung als auch in der angewandten Forschung große Anstrengungen unternommen, um die Größe, Form und Oberflächenstruktur von Mikropartikeln zu gestalten und gezielt zu kontrollieren. Dieses Interesse ist darauf zurückzuführen, dass die Morphologie die physikalischen Eigenschaften der Partikel erheblich beeinflusst und bei vielen Anwendungen eine wichtige Rolle spielt. Die steigende Nachfrage nach anwendungsspezifischen Partikeleigenschaften erfordert daher die Erforschung neuartiger Synthesemethoden. In jüngster Zeit wurde der Nutzung von dynamischen Selbstorganisationsprozessen an der Phasengrenze nicht mischbarer Flüssigkeiten als Mittel zur Strukturierung von Partikeln große Aufmerksamkeit geschenkt. Instabilitäten an Flüssigphasengrenzen eignen sich dazu, um Nicht-Gleichgewichtszustände von Emulsionströpfchen zu konservieren und so Nano- und Mikropartikel mit besonderen Formen und Oberflächentexturen herzustellen. In der vorliegenden Arbeit wird ein Emulsionssystem untersucht, welches eine gesättigte Fettsäure (Arachidinsäure oder Stearinsäure) in der Öl-Phase und das kationische Tensid Cetyltrimethylammoniumbromid in der umgebenden wässrigen Phase enthält und sich durch die Bildung flüssigkeitsgefüllter Stacheln an der Flüssigphasengrenze auszeichnet.

Zunächst wird die Verformung einzelner Emulsionstropfen, die an einer Kapillarspitze hängen, mit Hilfe eines Horizontalmikroskops und digitaler Bildanalyse untersucht. Aus den Tröpfchenprojektionen werden quantitative Formfaktoren abgeleitet und die Einflüsse verschiedener Prozessparameter auf deren zeitliche Entwicklung untersucht. Mithilfe der gewonnenen Erkenntnisse wurden zwei neue Synthesemethoden entwickelt, um Nicht-Gleichgewichtszustände der Emulsionstropfen einzufrieren und dadurch neuartige Partikel mit außergewöhnlichen Morphologien zu erzeugen. Bei der ersten Methode handelt es sich um eine abgewandelte Form der Suspensionspolymerisation, bei der durch das Abschrecken einer heißen Emulsion die Viskosität der Tröpfchen erhöht wird und strukturierte Polystyrolpartikel erhalten werden. Die zweite Methode

bedient sich eines Sol-Gel-Prozesses, um Silizium/Titan-Mischoxidpartikel mit dendritischer Oberfläche zu erzeugen. Beide Strategien sind mit einfachster Laborausstattung durchführbar und sind zu größeren Produktionsvolumina skalierbar. Zusammengenommen ergibt sich daraus ein großes Potenzial der morphosynthetisch produzierten Partikel für verschiedene Anwendungen, beispielsweise als hydrophobe Beschichtungen, als Katalysatorträger oder im Bereich der Medizintechnik.

---

## Abstract

In recent years, both fundamental and applied research have devoted a great deal of effort to the design and precise control over microparticle size, shape and surface texture. This interest stems from the fact, that the morphology significantly affects the particles' physical properties and plays a substantial role in many applications. The ever-increasing demand for application specific particle performance therefore causes a continuous search for new synthesis methods. Recently, considerable attention focused on the use of dynamic self-organization processes at the phase boundary of immiscible liquids as a means to structure particles. Instabilities at liquid phase boundaries are suitable for preserving non-equilibrium states of emulsion droplets, producing nanoparticles and microparticles with special shapes and surface textures. In the present work, an emulsion system exhibiting an interfacial instability that features the formation of fluid-filled spines is studied. The system combines a saturated fatty acid (arachidic acid or stearic acid) in the oil phase and the cationic surfactant cetyltrimethylammonium bromide in the surrounding aqueous phase.

First, the deformation of single emulsion droplets hanging on a capillary tip is investigated by means of a horizontal microscope and digital image analysis. Quantitative shape factors are derived from the droplet projections and the influences of several process parameters on their temporal development is studied. Using the knowledge gained, two new synthesis methods are developed to freeze non-equilibrium states of the spinose emulsion droplets and thereby generating novel particles with unusual morphologies. The first method is a modified form of suspension polymerization, in which quenching a hot emulsion increases the viscosity of the droplets, and microstructured polystyrene particles are obtained. The second method makes use of a sol-gel process to generate dendritic Silica/Titania mixed oxide particles with dendritic surface structures. Both strategies require no specialized equipment and have a high potential for upscaling in terms of production volume, making them promising for various applications, including hydrophobic coatings, catalyst supports, tissue engineering and drug delivery.



---

# Inhaltsverzeichnis

<b>Vorwort</b> .....	<b>V</b>
<b>Kurzfassung</b> .....	<b>VII</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>IX</b>
<b>Inhaltsverzeichnis</b> .....	<b>XI</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis</b> .....	<b>XV</b>
<b>1 Einleitung</b> .....	<b>1</b>
1.1 Themenrelevanz und Motivation .....	1
1.2 Stand der Forschung.....	2
1.3 Zielsetzung und Fragestellung.....	5
<b>2 Theoretische Grundlagen</b> .....	<b>9</b>
2.1 Grenzflächen.....	9
2.1.1 Oberflächenenergie und Oberflächenspannung .....	9
2.1.2 Young-Laplace-Gleichung .....	11
2.1.3 Grenzflächenaktive Substanzen.....	12
2.1.4 Rheologie von Grenzflächen .....	19
2.1.5 Spontane Emulgierung.....	21
2.2 Polymerpartikel .....	29
2.2.1 Suspensionspolymerisation.....	30
2.2.2 Radikalische Polymerisation von Polystyrol .....	31
2.3 Sol-Gel-Chemie .....	32
2.3.1 Grundlagen des Sol-Gel-Prozesses .....	33
2.3.2 Silizium/Titan-Mischoxide.....	36
2.3.3 Poröse Materialien .....	37
<b>3 Experimentalteil</b> .....	<b>39</b>
3.1 Verwendete Geräte und Messparameter .....	39
3.1.1 Optische Mikroskopie.....	39
3.1.2 Rasterelektronenmikroskopie.....	39
3.1.3 Energiedispersive Röntgenspektroskopie.....	40
3.1.4 Infrarotspektroskopie .....	40
3.1.5 Thermogravimetrische Analyse.....	41

3.1.6	Wärmestromdifferenzkalorimetrie .....	41
3.1.7	Physisorptionsanalyse .....	42
3.1.8	Röntgenpulverdiffraktometrie.....	42
3.1.9	Tropfenkonturanalyse.....	42
3.1.10	Rheologie .....	43
3.1.11	Überkritische Trocknung.....	43
3.2	Methodik zur Untersuchung der Tropfenform.....	44
3.2.1	Aufbau einer optischen Bank.....	45
3.2.2	Injektionsversuche.....	47
3.2.3	Digitale Bildbearbeitung für die Gewinnung von Formparametern... 47	
3.2.4	Verwendete Chemikalien.....	51
3.2.5	Präparationen für Parameterstudien.....	52
3.3	Präparative Methoden Polymerpartikel.....	54
3.3.1	Verwendete Chemikalien.....	54
3.3.2	Untersuchung der Einflussparameter .....	55
3.3.3	Skalierung.....	56
3.3.4	Präparation für rheologische Untersuchungen.....	57
3.3.5	Präparation für Kontaktwinkelmessungen.....	57
3.3.6	Polystyrolfilme.....	57
3.4	Präparative Methoden Silizium/Titan-Mischoxidpartikel.....	58
3.4.1	Verwendete Chemikalien .....	58
3.4.2	Systeme mit geringem Präkursorgehalt.....	58
3.4.3	Systeme mit erhöhtem Präkursorgehalt .....	59
3.4.4	Skalierung und Präparation.....	60
<b>4</b>	<b>Optische Untersuchungen der Tropfenform.....</b>	<b>63</b>
4.1	Konzeptnachweis.....	63
4.2	Parameterstudie .....	65
4.2.1	Einfluss der Amphiphil-Konzentrationen.....	65
4.2.2	Einfluss des pH-Wertes.....	72
4.2.3	Einfluss der Ionenstärke .....	76
4.2.4	Einfluss von Ethanol.....	78
4.2.5	Einfluss der Viskosität.....	80
4.2.6	Variation der Amphiphile und des Lösemittels .....	81



4.3	Grenzflächenspannung.....	84
4.4	Diskussion .....	88
4.5	Fazit .....	92
<b>5</b>	<b>Herstellung strukturierter Polymerpartikel .....</b>	<b>95</b>
5.1	Herstellungsprozess für raue Polymerpartikel.....	95
5.2	Einflussfaktoren auf die Partikelmorphologie.....	96
5.2.1	Zeitpunkt der Initialisierung.....	96
5.2.2	Einfluss der Polymerisationstemperatur und der Initiatorkonzentration .....	102
5.2.3	Einfluss der Abkühlgeschwindigkeit.....	104
5.3	Skalierung.....	106
5.4	Eigenschaften der hergestellten Partikel .....	109
5.4.1	Benetzungseigenschaften .....	109
5.4.2	Spezifische Oberfläche.....	111
5.4.3	Thermoanalyse .....	111
5.5	Herstellung von Polystyrolfilmen .....	114
5.6	Fazit .....	116
<b>6</b>	<b>Herstellung von Silizium/Titan-Mischoxidpartikeln .....</b>	<b>119</b>
6.1	Systeme mit geringem Präkursorgehalt .....	119
6.1.1	Basissystem .....	119
6.1.2	Einfluss der Konzentration des kationischen Tensids.....	121
6.1.3	Einfluss der Arachidinsäure-Konzentration.....	123
6.1.4	Einfluss der Ionenstärke .....	124
6.1.5	Einfluss des pH-Wertes.....	125
6.2	Systeme mit erhöhtem Präkursorgehalt.....	126
6.2.1	Einfluss des Präkursorgehaltes in der Öl-Phase.....	127
6.2.2	Einfluss des pH-Wertes.....	128
6.3	Skalierung und Präparation.....	131
6.4	Eigenschaften .....	134
6.4.1	Innerer Aufbau und Elementanalyse.....	134
6.4.2	Strukturanalyse .....	136
6.4.3	Physisorptionsanalyse.....	139
6.5	Fazit .....	140

<b>7</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick.....</b>	<b>143</b>
<b>8</b>	<b>Summary and Outlook.....</b>	<b>147</b>
	<b>Anhang .....</b>	<b>151</b>
	<b>Abbildungsverzeichnis .....</b>	<b>156</b>
	<b>Tabellenverzeichnis.....</b>	<b>162</b>
	<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>163</b>

---

# Abkürzungsverzeichnis

A	Oberfläche
AS	Arachidinsäure
BCH	Bromcyclohexan
c	Konzentration
CCH	Chlorcyclohexan
CTAB	Cetyltrimethylammoniumbromid
CTAOH	Hexadecylammoniumhydroxid
DDDAB	Didodecyldimethylammoniumbromid
DIC	Differenzialinterferenzkontrast
DODAB	Dimethyldioctadecylammoniumbromid
DSC	Wärmestromdifferenzkalorimetrie (engl. <i>heat flux differential scanning calorimetry</i> )
DTAB	Dodecyltrimethylammoniumbromid
ECDAB	Ethylhexadecyldimethylammoniumbromid
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
FD	Fraktale Dimension
$\overline{FD}_{\max}$	Maximale fraktale Dimension (Extremwertmittel)
$\overline{FD}(t)$	Mittlere fraktale Dimension (Kurvenmittel)
FIB	Fokussierter Ionenstrahl (engl. <i>focussed ion beam</i> )
FT-IR	Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie
G	Freie Energie
LS	Laurinsäure
MS	Myristinsäure
$\overline{M}_w$	molare Masse
n	Stoffmenge
ODA	Octadecylamin
p	Druck
PS	Palmitinsäure
r	Tropfenradius
REM	Rasterelektronenmikroskopie
ROI	Region of interest
s	Standardabweichung

SDS	Natriumdodecylsulfat
SS	Stearinsäure
STAB	Stearyltrimethylammoniumbromid
t	Zeit
$\bar{t}_{\max,FD}$	Zeitpunkt der maximalen fraktalen Dimension (Extremwertmittel)
$\bar{t}_{\max,U}$	Zeitpunkt des maximalen relativen Tropfenumfangs (Extremwertmittel)
T	Temperatur
TBOT	Tetra-tert-butylorthotitanat
TEOS	Tetraethoxysilan
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TMOS	Tetramethoxysilan
TTAB	Tetradecyltrimethylammoniumbromid
U	Umfang
$U_0$	Anfangsumfang
$U_{\text{rel}}$	relativer Tropfenumfang
$\bar{U}(t)$	Mittlerer relativer Tropfenumfang (Kurvenmittel)
$\bar{U}_{\max}$	Maximaler relativer Tropfenumfang (Extremwertmittel)
$w_{FD}$	Wachstumsrate der fraktalen Dimension
$w_U$	Wachstumsrate des Tropfenumfangs
XRPD	Röntgenpulverdiffraktometrie
Z	Tröpfchenanzahl
$\bar{Z}(t)$	Mittlere Tropfenzahl (Kurvenmittel)
$\gamma$	Oberflächen- bzw. Grenzflächenspannung
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
$\Pi$	Spreizdruck





---

# 1 Einleitung

## 1.1 Themenrelevanz und Motivation

Materialien und deren angepasste Eigenschaften sind die Grundlage und oft auch das Herzstück vieler Anwendungen und Produktinnovationen. Viele technische Errungenschaften der Menschheit wurden erst durch die Entwicklung neuartiger Materialien möglich, deren Eigenschaftsspektrum speziell auf die bestimmte Anwendung zugeschnitten ist. Viele Beispiele für solche Hightech-Materialien finden sich in der Medizintechnik. Implantat-Materialien müssen so konzipiert sein, dass sie vom menschlichen Körper nicht abgestoßen werden. Manche Implantate sollen ein Leben lang ihre Form beibehalten, andere sollen sich im Körper nach und nach zersetzen, um nicht entfernt werden zu müssen, oder um Wirkstoffe freizusetzen. In manchen Fällen ist es erwünscht, dass Zellen gut auf der Implantatoberfläche haften, in anderen Fällen wiederum ist die Haftung unerwünscht und man setzt auf superomniphobe Beschichtungen.<sup>[1-3]</sup> Diese Beispiele zeigen, wie wichtig die Erforschung und gezielte Entwicklung neuer Materialien mit besonderen Eigenschaften ist.

Neben den intrinsischen Materialeigenschaften, die aus der chemischen Zusammensetzung und dem atomaren Aufbau resultieren, ist dabei der dreidimensionale, geometrische Aufbau eines Materials auf verschiedenen Größenskalen von erheblicher Bedeutung. Makroskopisch gesehen können die mechanischen Eigenschaften eines Materials durch bestimmte Geometrien verbessert werden. Auf mikroskopischer Ebene spielt die Oberflächentopologie eine wichtige Rolle für Reibungs- und Haftprozesse sowie für die Benetzung mit Flüssigkeiten. Die dreidimensionale Struktur auf der Nano- und Mikroskala bestimmt außerdem die spezifische Oberfläche eines Materials, welcher bei der heterogenen Katalyse eine zentrale Bedeutung zukommt.

In der Partikeltechnologie wurden in den letzten Jahren große Anstrengungen unternommen, um Mikropartikel mit bestimmten Größen, Formen und

Oberflächenstrukturen gezielt herzustellen.<sup>[4-7]</sup> Solche Partikel sind sowohl für die Grundlagenforschung als auch für die angewandte Forschung von großem Interesse, da die Morphologie die physikalischen Eigenschaften der Partikel erheblich beeinflusst.<sup>[4]</sup> So spielt beispielsweise die Oberflächenrauheit eine wesentliche Rolle für die Wechselwirkungen zwischen Partikel und Zelle bei der Verabreichung von Arzneimitteln<sup>[8-14]</sup> oder beim Tissue Engineering<sup>[15-16]</sup>. Porosität und spezifische Oberfläche sind hingegen in der Katalyse<sup>[17-18]</sup> und der Stoffauftrennung<sup>[19]</sup> entscheidend. Die ständig steigende Nachfrage nach anwendungsspezifischen Partikeleigenschaften und die Anforderungen, die für ein wirtschaftliches Skalieren der Produktionsvolumina erfüllt werden müssen, führen zu einer kontinuierlichen Suche nach neuartigen Synthesemethoden.

Dieser Arbeit liegt die Idee zugrunde, durch Tenside hervorgerufene, dynamische Selbstorganisationsprozesse an der Phasengrenze nicht mischbarer Flüssigkeiten für die Strukturierung von Partikeln zu nutzen. Im Folgenden Kapitel werden der zugrundeliegende Mechanismus, die „Spontane Emulgierung“, vorgestellt und die bisher angewandten Strategien zusammengefasst, um mithilfe der Grenzflächeninstabilitäten neuartige Partikel herzustellen.

### 1.2 Stand der Forschung

Es ist allgemein bekannt, dass Öl und Wasser nicht mischbar sind und sich nur durch kräftiges Rühren oder Schütteln in eine homogene Emulsion verwandeln lassen. Dass der Eintrag von mechanischer Energie für den Emulgierungsprozess nicht immer notwendig ist, verstand als erster der Neurophysiologe Johannes Gad, als er im Jahre 1878 beobachtete, wie sich ein Fettsäurehaltiger Öltropfen bei der Zugabe zu einer alkalischen Lösung von selbst in eine Vielzahl kleinerer Tröpfchen zerlegte und eine milchige Emulsion bildete.<sup>[20]</sup> Seit der Beobachtung der spontanen Emulgierung durch Johannes Gad, wurden weitere Stoffsysteme entdeckt, die ähnliche Instabilitäten aufweisen. Dabei handelt es sich um Drei-Stoff-Systeme aus Wasser, Öl und mindestens einer weiteren Komponente, im Allgemeinen ein Tensid, also einen oberflächenaktiven Stoff.<sup>[21-22]</sup> Seither hat es zahlreiche Studien gegeben, die sich mit grundlegenden theoretischen Überlegungen,<sup>[23-29]</sup> aber auch mit



charakterisierenden Messungen beschäftigten<sup>[30-34]</sup> um die Ursache dieses Phänomens zu erforschen. Doch bis heute ist der zugrundeliegende Mechanismus nicht vollständig aufgeklärt.

Als Ursache für die Instabilitäten wurden verschiedene Mechanismen vorgeschlagen, die in Kapitel 2.1.5 der theoretischen Grundlagen behandelt werden. Eine populäre Erklärung für die Ursache der spontanen Emulgierung ist die Ausbildung negativer Grenzflächenspannungen. Üblicherweise verringert die diffusionsgesteuerte Adsorption von grenzflächenaktiven Molekülen die Grenzflächenspannung bis die Grenzfläche „gesättigt“ ist, sie führt aber nicht zu einer Ausdehnung der Grenzfläche. In besonderen Fällen können chemische Reaktionen zwischen den nicht mischbaren Flüssigkeiten oberflächenaktive Spezies direkt an der Grenzfläche erzeugen. Dies führt zu einer Übersättigung der Grenzfläche durch oberflächenaktiven Moleküle, wodurch eine Vergrößerung der Tröpfchen-Oberfläche energetisch begünstigt wird.<sup>[24]</sup> Ob sich in einem solchen Fall tatsächlich eine negative Grenzflächenspannung ausbildet, oder ob es sich nur um sehr geringe Grenzflächenspannungen von unter  $1 \text{ mN m}^{-1}$  handelt, bei welchen die mechanische Stabilität der Grenzfläche von anderen Faktoren, beispielsweise elektrischen Kräften beeinträchtigt werden kann, gilt als umstritten.<sup>[35]</sup>

Gemeinhin äußert sich die spontane Emulgierung durch das Ablösen unzähliger kleinerer Tröpfchen. In manchen Fällen werden jedoch spezielle Formen beobachtet, insbesondere wenn die Grenzfläche selbst elastische Eigenschaften besitzt.<sup>[36]</sup> Durch ein komplexes Zusammenspiel verschiedener Kräfte kann sich dann eine Vielzahl von Formen und Morphologien entwickeln. In einigen Fällen nehmen die Tröpfchen komplexe regelmäßige Formen wie Ikosaeder, Oktaeder oder hexagonale Plättchen an, die manchmal sogar lange Schwänze an ihren Rändern entwickeln.<sup>[36-37]</sup> In anderen Fällen können die Tröpfchen zufällige Erhebungen bilden, die zu Stacheln heranwachsen und schließlich als kleinere Tröpfchen oder längliche Aggregate von der Oberfläche abbrechen.<sup>[38-41]</sup>

Neben den zahlreichen Studien, die sich mit den physikalischen Grundlagen der spontanen Emulgierung beschäftigen, wurde zudem anwendungsorientierte Forschung betrieben, mit dem Ziel, Verformungen an der Grenzfläche für die Herstellung neuartiger partikulärer Materialien mit außergewöhnlichen

Eigenschaften zu nutzen.<sup>[37-47]</sup> Durch sorgfältige Auswahl der chemischen Komponenten und der Prozessparameter können diese verformten Tröpfchen zu Partikeln mit unterschiedlichen Formen und Oberflächenmorphologien verfestigt werden.<sup>[38, 41-42]</sup> Je nachdem, ob das Augenmerk auf die ausgestoßenen submikroskopischen Tröpfchen oder auf das Muttertröpfchen gerichtet ist, können Nanopartikel und Mikropartikel unterschiedlicher Größe und Form erhalten werden<sup>[40, 43, 46-47]</sup>. Abbildung 1.1 stellt einige durch Instabilitäten an Flüssigphasengrenzen erhaltene Partikel dar.

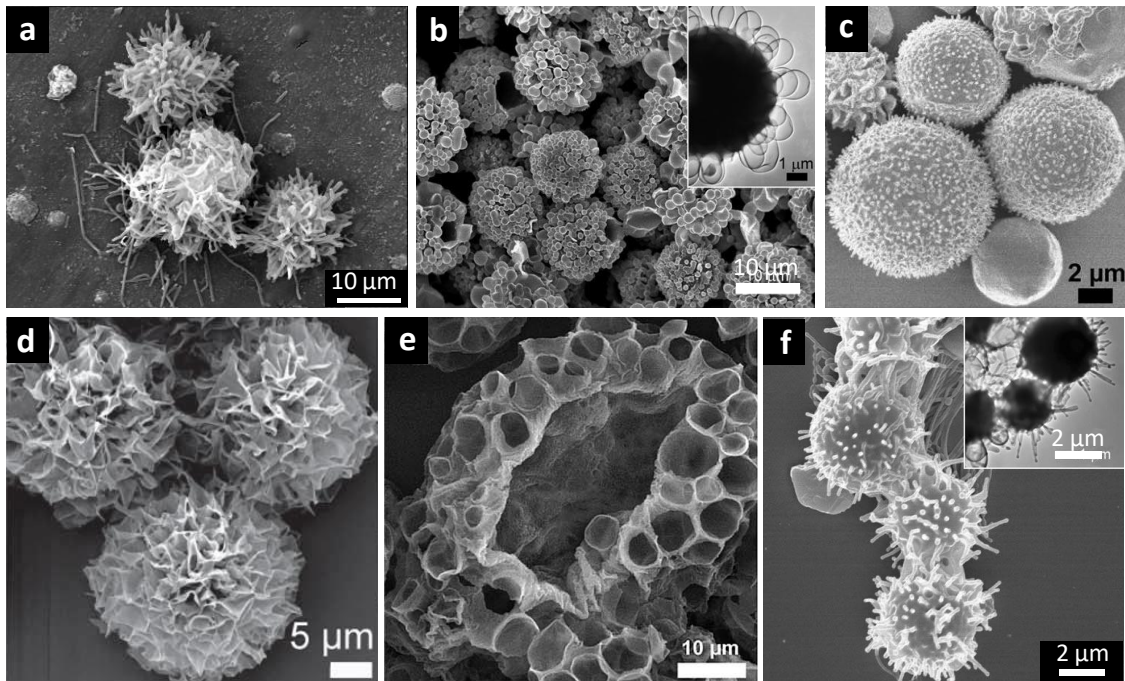


Abbildung 1.1 Literaturbeispiele von Partikeln, die durch das Verfestigen von deformierten Emulsionströpfchen erhalten werden können: a) Sternförmige Titandioxid/Siliziumdioxid-Schalen (aus <sup>[38]</sup>); b) Partikel mit Vesikelstrukturen auf der Oberfläche aus PS<sub>38k</sub>-PEO<sub>11k</sub> (aus <sup>[39]</sup>); c) Partikel aus PS<sub>37k</sub>-PEO<sub>6.5k</sub> mit rauer Oberfläche (aus <sup>[40]</sup>); d) Partikel mit aufgefalteter Oberfläche aus PS<sub>21k</sub> und 1-Hexadecanol (aus <sup>[41]</sup>); e) poröse Hybrid-Partikel aus PS<sub>38k</sub>-PEO<sub>11k</sub> und Siliziumdioxid (aus <sup>[45]</sup>); f) dendritische Partikel aus einer Mischung aus PS<sub>38k</sub>-PEO<sub>11k</sub> und PS<sub>13.7k</sub>-Homopolymer (aus <sup>[39]</sup>). (PS<sub>m</sub>-PEO<sub>n</sub> steht für Polystyrol-Poly(ethylenoxid)-Diblock-Copolymere mit Molekulargewicht m bzw. n)

Die allgemeine Strategie zur Gestaltung von Partikeloberflächen durch eine Grenzflächeninstabilität besteht darin, die Reaktionskinetik so zu verlangsamen, dass ein Nicht-Gleichgewichtszustand eingefroren wird. Dabei werden verschiedene Strategien verfolgt, die zu einer Erhöhung der Viskosität, beziehungsweise zu einer Verfestigung des Tropfenmaterials führen.

Es wird beispielsweise von einer temperaturabhängigen Formung von Öl-

Tröpfchen berichtet, die auf der Bildung einer kristallinen Tensid-Monolage an der Oberfläche von Emulsionströpfchen beruht.<sup>[36-37]</sup> Durch eine Grenzflächeninstabilität, die beim Abkühlen auftritt, durchlaufen die Flüssigkeitströpfchen eine Reihe komplexer regelmäßiger Formen. Diese facettierten Tröpfchen können dann durch UV-Bestrahlung zu festen Partikeln polymerisiert werden.<sup>[48-49]</sup>

In anderen Untersuchungen ist es gelungen, raue Polymerpartikel mit Hilfe eines Ansatzes herzustellen, bei dem die Verdampfung von Lösungsmitteln aus mikrofluidischen Tröpfchen, die ein amphiphiles Diblock-Copolymer enthalten, eine Grenzflächeninstabilität hervorruft.<sup>[39, 41, 45, 50]</sup> Bei diesem Ansatz steigt die Viskosität des Tropfenmaterials bei der Verdampfung der Lösungsmittel an, was schließlich die Verformung stoppt.

Eine Studie berichtet über sternförmige anorganische Partikel, die durch eine Grenzflächeninstabilität erhalten werden, indem kleine Mengen eines monomeren Metalloxidpräkursors in die Öltröpfchen einer Emulsion eingebracht werden.<sup>[38]</sup> Der Präkursor kondensiert bei Kontakt mit Wasser an der Phasengrenze zwischen Öl und Wasser und bildet fragile und komplex geformte mineralisierte Hohlkörper.

Die zuvor genannte Studie,<sup>[38]</sup> sowie zwei Diplomarbeiten aus den Jahren 2002<sup>[51]</sup> und 2003<sup>[52]</sup> können als direkte Vorarbeiten zu dieser Dissertation angesehen werden. Diese Arbeiten beschäftigen sich mit einem System, das Arachidinsäure in der dispergierten Öl-Phase und Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) in der kontinuierlichen wässrigen Phase kombiniert. Die beobachtete Instabilität an der Grenzfläche zeichnet sich durch eine ausgeprägte Stachelbildung aus.

### **1.3 Zielsetzung und Fragestellung**

Die experimentellen Arbeiten, die dieser Dissertation zugrunde liegen beschäftigen sich mit einem Emulsionssystem, das bereits 2003 von Volkmer et al.<sup>[38]</sup> in der Literatur vorgestellt wurde. Das betreffende System besteht aus der gesättigten Fettsäure Arachidinsäure in der Öl-Phase und dem kationischen Tensid Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) in der umgebenden wässrigen Phase und zeichnet sich durch eine ausgeprägte Stachelbildung an der Flüssigphasengrenze

aus. In Anbetracht der steigenden Nachfrage nach anwendungsspezifischen Partikeleigenschaften war es das übergeordnete Ziel dieser Arbeit, mithilfe des genannten Emulsionssystems eine Synthesemethode zu entwickeln, um feste und stabile Partikel mit besonderen Morphologien zu erzeugen. Dies sollte mit der zuvor erwähnten Strategie erfolgen, Nicht-Gleichgewichtszustände während der Deformierung der Emulsionstropfen einzufrieren. An dieser Stelle kamen zunächst zwei verschiedene Ansätze infrage: Zum einen eine organische Variante, um mittels Polymerisation strukturierte Polymerpartikel herzustellen und zum anderen die Weiterentwicklung des anorganischen Ansatzes zur Erzeugung von Silizium/Titan-Mischoxidpartikeln mittels Sol-Gel-Chemie.<sup>[38]</sup>

Da für eine präzise Kontrolle der Partikelmorphologie ein gutes Verständnis der Prozessdynamik und des qualitativen und quantitativen Einflusses der experimentellen Parameter erforderlich ist, wurde außerdem eine systematische Untersuchung der zeitlichen Entwicklung der Tropfenmorphologie angestrebt. Herkömmliche Methoden zur Untersuchung von Grenzflächenphänomenen messen meist die Grenzflächenspannung oder den Oberflächendruck, nicht aber mikroskopische Verformungen an Flüssigphasengrenzen. Um diesem methodischen Defizit zu begegnen, sollte ein Verfahren konzipiert werden, um die Form einzelner Emulsionströpfchen über einen längeren Zeitraum zu beobachten und die Entwicklung der Form aufzuzeichnen und zu analysieren.

Aus diesen Überlegungen ergeben sich drei Kernvorhaben dieser Arbeit:

- I. Zur Klärung der Frage, ob und wie man die Deformierung an der Tröpfchenoberfläche gezielt steuern kann, sollen eine Reihe von Injektionsexperimenten durchgeführt werden. Dabei sollen verschiedene Parameter systematisch variiert, und deren Einfluss auf die Entwicklung der Tropfenmorphologie untersucht werden. Zu diesem Zweck soll zunächst eine horizontale optische Bank aufgebaut werden, mit deren Hilfe hochauflösende Zeitraffer-Aufnahmen der Tropfen angefertigt werden können. Des Weiteren soll eine Methode entwickelt werden, um die Zeitraffer-Aufnahmen mittels digitaler Bildanalyse quantitativ auszuwerten, und so die Injektionen miteinander vergleichen zu können.
- II. Entwicklung einer Methode, um Polymer-Partikel mit dendritischer

Oberfläche zu erzeugen. Der Ausgangspunkt dafür soll ein Ansatz mittels Suspensionspolymerisation mit Polystyrol sein.

- III. Die Weiterentwicklung einer Sol-Gel-basierten Synthesemethode um Silizium/Titan-Mischoxidpartikel mit besonderer Morphologie herzustellen. Das übergeordnete Ziel dabei soll sein, mechanisch stabile Partikel in einer Menge zu erzeugen, die die Untersuchung mittels verschiedener Charakterisierungsmethoden erlaubt und Perspektiven für eine technische Produktion eröffnet.

Die Arbeit ist wie folgt gegliedert:

Im nächsten Kapitel werden die theoretischen Grundlagen der Themenbereiche vorgestellt, die für das Verständnis der Arbeit wichtig sind. Der Fokus liegt dabei auf Grenzflächen und grenzflächenaktiven Substanzen, es wird aber auch auf Partikeltechnologie und Sol-Gel-Chemie eingegangen.

Das dritte Kapitel beschäftigt sich mit der experimentellen Methodik. Dabei werden erst die verwendeten Geräte und in eigenen Unterkapiteln die präparative Methodik für die einzelnen Ergebniskapitel vorgestellt.

Die Kapitel 4, 5 und 6 sind Ergebniskapitel, deren Abfolge sich an den zuvor genannten Kernvorhaben orientiert. In Kapitel 4 werden Injektionsversuche an einer optischen Bank vorgestellt und diskutiert. Kapitel 5 beschäftigt sich mit einer Synthesemethode für strukturierte Polystyrol-Partikel und Kapitel 6 präsentiert Ergebnisse zur Herstellung von Si/Ti-Mischoxid-Partikeln. Die Diskussion der Ergebnisse erfolgt in den Ergebniskapiteln und jedes Ergebniskapitel endet mit einem Zwischenfazit.

Den Schluss dieser Arbeit bildet das Kapitel „Zusammenfassung und Ausblick“ in deutscher und englischer Fassung.



---

## 2 Theoretische Grundlagen

Bei der vorliegenden Dissertation handelt es sich um eine breit angelegte Arbeit, die viele verschiedene Themenbereiche berührt. Für deren Verständnis sind physikalische und chemische Grundkenntnisse auf den Gebieten Grenzflächenkräfte, oberflächenaktive Substanzen, Polymerisation und Sol-Gel Chemie erforderlich, deren Grundzüge in diesem Kapitel vermittelt werden sollen.

### 2.1 Grenzflächen

Das erstmals im Jahre 1914 erschienene Grundlagenwerk von Wolfgang Ostwald über Kolloidchemie trägt den Titel „Welt der vernachlässigten Dimensionen“.<sup>[53]</sup> Der Grund für diese Bezeichnung liegt darin, dass die Kolloidchemie und die ihr eng verwandte Grenzflächenchemie weder ausschließlich mit atomaren Modellen noch mit klassischer Lösungstheorie beschrieben werden können. Tatsächlich blieb die Entwicklung theoretischer Konzepte über die Beschaffenheit der Grenzflächenregion zweier Phasen lange Zeit hinter den Entwicklungen in anderen wissenschaftlichen Bereichen zurück. Bis heute erschwert die Empfindlichkeit und Komplexität von Grenzflächen und Kolloiden ein vollständiges Verständnis vieler bedeutender Grenzflächenphänomene. Im Folgenden werden die heute akzeptierten und für diese Arbeit relevanten Modelle zusammengefasst.

#### 2.1.1 Oberflächenenergie und Oberflächenspannung

Eine Grenzfläche ist die dreidimensionale Region zwischen zwei physikalischen Phasen. Damit eine solche Grenzfläche stabil existieren kann, muss sie eine positive Freie Energie besitzen. Wäre dies nicht der Fall, dann wäre keinerlei Energie erforderlich, um die Grenzfläche zu vergrößern und Brown'sche Bewegungen würden dazu führen, dass die Grenzfläche sich verzerrt und auffaltet bis beide Phasen vollständig miteinander vermischt sind.

Im Falle von Flüssigkeitsoberflächen kann man sich als Ursache für diese positive Freie Energie ein Kräfteungleichgewicht der Moleküle vorstellen, die sich an der

Oberfläche A befinden. Moleküle im Bulkmaterial erfahren ein uniformes Kraftfeld durch die Wechselwirkungen mit den umgebenden Molekülen. Intermolekulare Wechselwirkungen reduzieren die Freie Energie. Da Moleküle an der Oberfläche weniger solcher Wechselwirkungen erfahren, hat die Gesamtheit der Oberflächenmoleküle eine höhere Freie Energie. Eine Vergrößerung der Oberfläche würde bedeuten, dass die Anzahl energiereicher Moleküle zunimmt. Daher muss Arbeit geleistet werden, um die Oberfläche zu vergrößern. Die Energie, die pro Flächeneinheit aufgewendet werden muss, um die neue Oberfläche zu erzeugen, ist die Freie Oberflächenenergie mit der Einheit  $\text{mJ m}^{-2}$ . Die Kraft, die oberflächennahe Atome und Moleküle aufgrund der intermolekularen Anziehungskräfte senkrecht zur Oberfläche erfahren, offenbart sich in einer lateralen Spannung entlang der Oberfläche, welche als Oberflächenspannung bezeichnet wird (Abbildung 2.1).

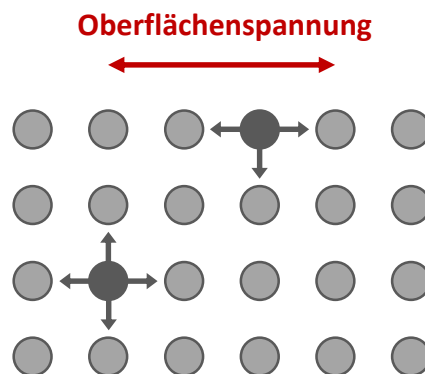


Abbildung 2.1 Intermolekulare Anziehungskräfte auf ein Molekül in der Flüssigkeit und an der Flüssigkeitsoberfläche und resultierende Richtung der Oberflächenspannung.

Die Oberflächenspannung besitzt die gleiche Einheit wie die Freie Oberflächenenergie, wird jedoch zumeist in  $\text{mN m}^{-1}$  anstatt in  $\text{mJ m}^{-2}$  angegeben. Die thermodynamische Definition der Oberflächenspannung  $\gamma$  einer reinen Flüssigkeit im Gleichgewicht ist die Änderung der Freien Energie  $G$  mit der Oberfläche  $A$  bei konstanter Temperatur  $T$  und konstanter Zusammensetzung  $n_i$ :

$$\gamma = \left( \frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T, n_i} \quad (2.1)$$

Die Oberflächenspannung kann als ein zweidimensionales Analogon des Drucks  $[\text{mN m}^{-2}]$  interpretiert werden. Für reine Flüssigkeiten im Gleichgewichtszustand haben Oberflächenspannung und Oberflächenenergie zudem den gleichen numerischen Wert daher werden die Begriffe oft synonym verwendet. Da



Festkörperoberflächen im Gegensatz zu Flüssigkeitsoberflächen nicht so schnell einen Zustand niedrigster Freier Energie einnehmen können, sind diese im Normalfall nicht im Gleichgewicht und in diesem Fall sind Oberflächenspannung und Oberflächenenergie nicht gleich. Wenn Festkörperoberflächen betrachtet werden, wird meist nur von Oberflächenenergie gesprochen. Für zwei reine, nicht miteinander mischbare Flüssigkeiten, die eine gemeinsame flache Grenzfläche haben, können die gleichen Betrachtungen herangezogen werden, um die Begriffe "Grenzflächenspannung" und "Grenzflächenenergie" zu definieren.

### 2.1.2 Young-Laplace-Gleichung

Ein nützlicher Aspekt der Oberflächenspannung wurde 1806 von Thomas Young und Pierre-Simon Laplace formuliert.<sup>[54-55]</sup> Sie entdeckten, dass die Bestrebung der Oberflächenspannung, einen Tropfen in die energetisch günstige Kugelform zu bringen, mit einem erhöhten Druck im Tropfeninneren verbunden ist. Der Druckunterschied  $\Delta p$  zwischen dem Tropfeninneren und der Umgebung hängt dabei vom Tropfenradius  $r$  und der Oberflächenspannung  $\gamma$  ab:

$$\Delta p = \frac{2\gamma}{r} \quad (2.2)$$

Für nicht kugelförmige Tropfen, die sich ausbilden, wenn weitere Kräfte auf den Tropfen wirken, gilt eine Verallgemeinerung der obigen Formel. Der Druckunterschied an einer beliebig gekrümmten Flüssigkeitsgrenzfläche hängt dann von zwei Hauptkrümmungsradien ab und wird durch die Young-Laplace-Gleichung beschrieben:

$$\Delta p = \gamma \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (2.3)$$

Ein Tropfen, der an einer Kapillare hängt, bildet aufgrund eines Kräftegleichgewichtes zwischen der Gravitationskraft und der Oberflächenspannung eine charakteristische Birnenform aus. Durch die Gravitation bildet sich im Tropfen entlang der z-Achse ein Druckgradient aus, sodass für den Laplace Druck  $\Delta p(z)$  folgt:

$$\Delta p(z) = \Delta p_0 + \Delta \rho g z \quad (2.4)$$

Wobei  $z$  den Abstand zu einer beliebigen Referenzebene mit dem Laplace-Druck  $\Delta p_0$

angibt,  $\Delta\rho$  den Dichteunterschied zwischen den Phasen und  $g$  die Fallbeschleunigung. Mithilfe der Gleichungen 2.3 und 2.4 können Tropfenformen mittels Tropfenkonturanalyse und numerischen Rechenmethoden ausgewertet und die Grenzflächenspannung berechnet werden. Dieses Vorgehen wird für die Messung der Oberflächenspannung und Grenzflächenspannung an Flüssigphasengrenzen bei der Tropfenkonturanalyse („Pendant-Drop-Methode“) genutzt (Abbildung 2.2).<sup>[56-57]</sup>

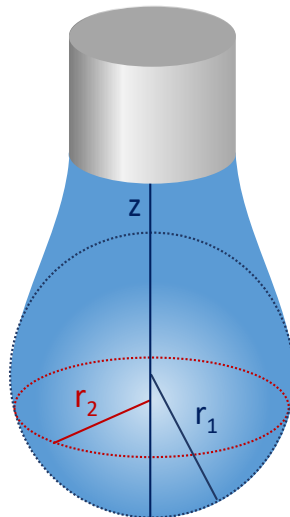


Abbildung 2.2 Schematische Darstellung eines hängenden Tropfens und der von  $z$  abhängigen Hauptkrümmungsradien für die Auswertung der Oberflächenspannung mittels Tropfenkonturanalyse.

### 2.1.3 Grenzflächenaktive Substanzen

Grenzflächenaktive Substanzen, auch Tenside genannt (engl. *surface active agent*, oder kurz „*Surfactant*“), sind Stoffe, welche die Freie Energie von Oberflächen oder Grenzflächen und damit die Ober- und Grenzflächenspannung reduzieren. Diese Eigenschaft trifft nicht ausschließlich auf grenzflächenaktive Substanzen zu. Die meisten wasserlöslichen organischen Moleküle reduzieren die Grenzflächenspannung, jedoch ist der Effekt bei Tensiden schon bei sehr geringen Konzentrationen sehr ausgeprägt. Eine besondere Eigenschaft der Tenside ist, dass sie sich an Flüssigkeitsgrenz- und Oberflächen anreichern und dort dicht gepackte Schichten ausbilden. Ein weiteres einzigartiges Phänomen ist das Aggregieren der Tensidmoleküle in Lösung zu geordneten Strukturen (engl. *self-assembly*), den sogenannten „Mizellen“.<sup>[58]</sup>

Die Verwendung von Tensiden zur Steuerung des Stabilitätsverhaltens von Suspensionen ist von erheblicher technologischer Bedeutung. Tenside sind allgegenwärtig in der Herstellung von Farbstoffen, Papierbeschichtungen, Arzneimitteln, Kosmetik und vielem mehr. Sie sind besonders effektiv in der Stabilisierung von hohen dispersen Volumenanteilen sowie unter extremen Bedingungen mit hoher Temperatur oder hohem Druck.<sup>[56]</sup>

### 2.1.3.1 Molekularer Aufbau von Tensiden

Die Ursache für die Anreicherung der Tenside an Grenzflächen und der Selbstorganisation in Lösungen liegt im molekularen Aufbau der Tensidmoleküle. Grenzflächenaktive Moleküle sind *amphiphil*, das heißt sie besitzen einen hydrophilen („wasserliebenden“) und einen *lipophilen* („fettliebenden“), beziehungsweise *hydrophoben* („wassermeidenden“) Teil (Abbildung 2.3). Meist handelt es sich um eine polare oder ionische Kopfgruppe und eine unpolare Schwanzgruppe, die aus einer Kohlenwasserstoffkette besteht. Der Begriff „Amphiphil“ wird häufig Synonym für Tenside verwendet, obwohl dieser Begriff eher als Oberbegriff für natürlich vorkommende polare Lipide dient, in Abgrenzung zu den synthetisch gewonnenen Tensiden.

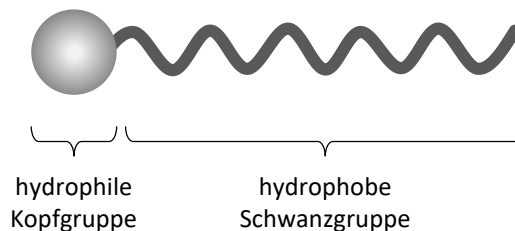


Abbildung 2.3 Klassische Darstellung eines Tensids mit einem hydrophilen und einem hydrophoben Teil.

Intuitiv ist sofort klar, dass das Tensidmolekül sich in wässriger Lösung so ausrichtet, dass die Kontaktfläche zwischen der hydrophoben Gruppe und den Wassermolekülen minimiert wird. Dies wird erreicht, indem es sich an einer Grenzfläche so anordnet, dass der polare Teil der wässrigen Phase und der hydrophobe Teil einer unpolaren Phase (Luft, Öl oder Feststoff) zugewandt ist. Bei höheren Tensidkonzentrationen wenden sich die unpolaren Schwanzgruppen außerdem einander zu und es kommt zur Mizellbildung. Die Form der Mizellen hängt von der Konzentration und von der Molekülbeschaffenheit ab und variiert von

kugelförmig, über zylindrisch bis hin zu lamellaren Schichten oder Vesikeln. Bei sehr hohen Konzentrationen kann eine Tensidlösung Flüssigkristalle ausbilden.

### 2.1.3.2 *Hydrophober Effekt*

Für ein genaueres Verständnis der Anreicherung von Tensidmolekülen an einer Grenzfläche ist es erforderlich, die Energiebeiträge im thermodynamischen System der Tensidlösung zu betrachten. Wenn eine oberflächenaktive Substanz in Wasser aufgelöst wird, bewirkt die hydrophobe Gruppe der Tensidmoleküle eine Ausrichtung der umgebenden Wassermoleküle, sodass sich die Dipole eine energetisch günstige Ordnung annehmen. Diese Ordnung der Wassermoleküle bedeutet eine Reduktion der Entropie  $S$  wodurch sich die gesamte Freie Energie  $G$  des Systems erhöht:<sup>[57]</sup>

$$\Delta G(\text{groß}) = \Delta H(\text{klein}) - T\Delta S(\text{groß und negativ}) \quad (2.5)$$

Diese Entropie wird wiedergewonnen, wenn Tensidmoleküle zu einer Grenzfläche transportiert und die zugehörigen Wassermoleküle freigesetzt werden. Da weniger Arbeit erforderlich ist, um die Tensidmoleküle an eine Grenzfläche zu bringen, verringert die Anwesenheit des Tensids die Arbeit, die zur Vergrößerung der Grenzfläche erforderlich ist, was zu einer Abnahme der Grenzflächenspannung führt.<sup>[59]</sup>

Die beschriebene Anordnung der Wassermoleküle um unpolare Einheiten wird als „hydrophober Effekt“ bezeichnet und ist der Grund dafür, dass sich Öl und Wasser nicht mischen. Eine Segregation der unpolaren Einheiten minimiert die Grenzfläche mit Wasser, maximiert die Entropie und reduziert die Freie Energie des Systems. Damit ist sie energetisch günstig.

### 2.1.3.3 *Klassifizierung von Tensiden*

Die Beschaffenheit und die relativen Größen und Formen der hydrophilen und hydrophoben Teile des Tensidmoleküls bestimmen viele seiner Eigenschaften. Von mehreren Möglichkeiten, Tenside zu klassifizieren, ist die gängigste Methode die Klassifizierung nach der elektrischen Ladung der Kopfgruppe. In Abbildung 2.4 sind einige Vertreter der verschiedenen Tensidarten dargestellt. Weitere Untergruppen werden über die Beschaffenheit der hydrophoben Schwanzgruppe (im Folgenden

als R, für „Rest“ bezeichnet) definiert. Die hydrophile Kopfgruppe kann anionisch, kationisch, nichtionisch oder zwitterionisch sein:[59]

1. *Anionische Tenside* dissoziieren in Wasser in ein negativ geladenes Ion und ein positiv geladenes Gegenion ( $M^+$ ), die hydrophile Kopfgruppe bildet dabei das Anion. Typische polare Gruppen bei anionischen Tensiden sind Carboxylate ( $RCOO^- M^+$ ), Sulfonate ( $RSO_3^- M^+$ ), Sulfate ( $ROSO_3^- M^+$ ) oder Phosphate ( $ROPO_3^{2-} M^+$ ). Seife ist ein Alkalimetallsalz einer aus tierischen Fetten oder Pflanzenölen gewonnenen Carbonsäure.[57] Anionische Tenside stellen die größte Tensidgruppe dar.
2. *Kationische Tenside* dissoziieren in Wasser in ein positiv geladenes Ion und ein negativ geladenes Gegenion ( $X^-$ ), der hydrophile Kopf ist dabei jedoch das Kation. Das prominenteste Beispiel für kationische Tenside sind quartäre Ammoniumverbindungen ( $R_4N^+ X^-$ ). Aufgrund der positiven Ladung der Kopfgruppe adsorbieren kationische Tenside stark an negativ geladenen Oberflächen wie Textilien, Haaren und Zellmembranen von Bakterien. Daher werden sie als Weichspüler, Haarspülungen und antibakterielle Mittel eingesetzt.[58]
3. *Nichtionische Tenside* sind ungeladen. Bei ihnen bilden stark polare Gruppen wie Polyether ( $-OCH_2CH_2O-$ ) die hydrophile Kopfgruppe. Nichtionische Tenside bilden die zweitgrößte Gruppe der Tenside.
4. *Zwitterionische Tenside* besitzen zwei gegensätzlich geladene Gruppen innerhalb der Kopfgruppe. Die positive Ladung wird dabei fast ausnahmslos durch ein Ammonium-Ion bereitgestellt und die negative Ladung durch eine Carboxylatgruppe.

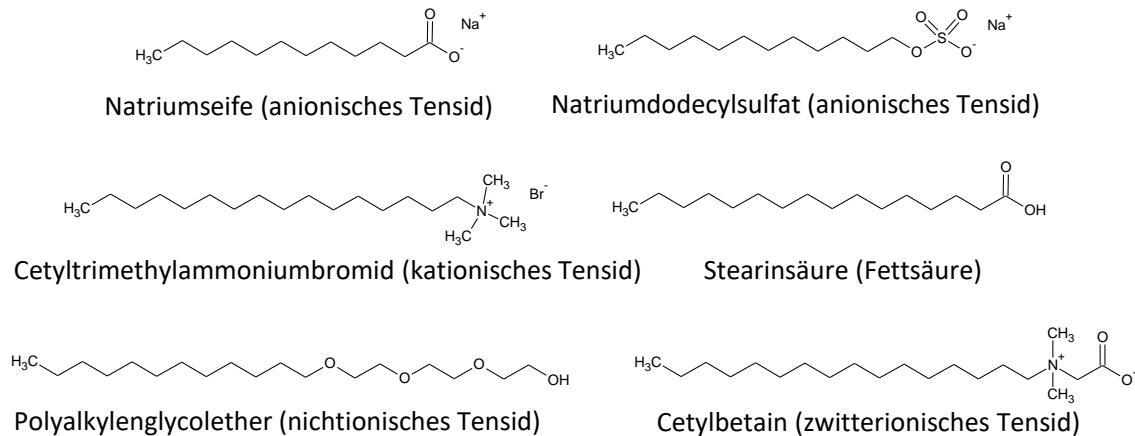


Abbildung 2.4 Prominente anionische, kationische, nichtionische und zwitterionische Tenside.

Als Untergruppe zur Kopfgruppe kann man weiterhin zwischen verschiedenen Arten der unpolaren Gruppe R unterscheiden. Die hydrophobe Gruppe besteht zumeist aus einem oder mehreren langkettigen Kohlenwasserstoffresten, seltener auch Fluorkohlenstoff- oder Siloxanketten. Die Kohlenwasserstoffketten können linear oder verzweigt sowie gesättigt oder ungesättigt sein. Dabei ist die lineare Struktur aufgrund ihrer biologischen Abbaubarkeit vorteilhaft. Die meisten Kohlenwasserstoffketten für Tenside werden aus natürlichen tierischen Fetten, natürlichen Pflanzenölen oder Petrochemikalien synthetisiert. Aus natürlichen Quellen synthetisierte Kohlenwasserstoffe enthalten ausschließlich eine gerade Anzahl von Kohlenwasserstoffketten, da ihre Strukturen aus Ethylen aufgebaut sind. Dagegen enthalten Kohlenwasserstoffe aus der Petrochemie Mischungen aus ungeraden und geraden Kohlenstoffketten, da sie durch das Cracken höherer Kohlenwasserstoffe synthetisiert werden. Die Oberflächenaktivität ist am größten, wenn die Anzahl der Kohlenstoffatome zwischen 10 und 18 liegt. In diesem Bereich ist das Tensid gut, aber nur begrenzt wasserlöslich. Bei einer Kohlenstoffzahl von weniger als 8 ist ein Tensid sehr gut wasserlöslich und bei einer Kohlenstoffzahl von mehr als 18 ist es unlöslich, daher sind die Tensideigenschaften minimal.<sup>[58]</sup>

### 2.1.3.4 Fettsäuren als Oberflächenaktive Substanzen

Fettsäuren zählen in ihrer deprotonierten Form zu den anionischen Tensiden und werden aus erneuerbaren Quellen wie tierischen Fetten oder Pflanzenölen gewonnen.<sup>[60]</sup> Der große Vorteil von Fettsäuren gegenüber anderen Tensiden ist,

dass sie durch Oxidation abgebaut und vollständig mineralisiert oder in Biomasse eingebaut werden können und somit weniger umweltschädlich sind.<sup>[61-62]</sup> Fettsäuren besitzen eine gesättigte oder ungesättigte aliphatische Schwanzgruppe und eine Carboxygruppe als polare Kopfgruppe, die protoniert ( $\text{—COOH}$ ) oder deprotoniert ( $\text{—COO}^-$ ) sein kann. In Abhängigkeit der Länge der Kohlenwasserstoffkette werden Fettsäuren in kurzkettige (weniger als 6 Kohlenstoffatome), mittelkettige (6 bis 12 Kohlenstoffatome) und langkettige (13 bis 22 Kohlenstoffatome) unterteilt.<sup>[63]</sup>

Die Wasserlöslichkeit von Fettsäuren nimmt mit zunehmender Kettenlänge ab. Durch die Neutralisierung mit einer Lauge wird eine langkettige Fettsäure wasserlöslich. Alkalisalze von Fettsäuren werden mit dem Oberbegriff Seife bezeichnet und sind die am weitesten verbreitete Art von Tensiden. Ein wichtiger Nachteil bei der Verwendung von Carboxylatseifen ist ihre große Empfindlichkeit gegenüber hartem Wasser. In Gegenwart von Kalzium, Magnesium und anderen zwei- und dreiwertigen Ionen bilden die Carbonsäureseifen Salze mit sehr geringer Wasserlöslichkeit und büßen einen großen Teil ihrer Oberflächenaktivität ein.<sup>[57]</sup>

Ein wichtiger Parameter, der bei Fettsäuremolekülen berücksichtigt werden muss, ist der  $\text{pK}_\text{S}$ -Wert, welcher den pH-Wert der Lösung angibt, in der die Hälfte der Carbonsäuremoleküle deprotoniert sind.<sup>[63]</sup> Die Kettenlänge, der Sättigungsgrad und die molekulare Umgebung haben einen signifikanten Einfluss auf den  $\text{pK}_\text{S}$ -Wert und damit das Dissoziationsverhalten der Fettsäuren.<sup>[64]</sup> So macht es für den  $\text{pK}_\text{S}$ -Wert einen Unterschied, ob sich die Fettsäuremoleküle in wässriger Lösung, oder aber als Monolage an einer Phasengrenzfläche befinden.<sup>[65-66]</sup> In den meisten Fällen, werden in der Literatur  $\text{pK}_\text{S}$ -Werte von Fettsäuren in wässriger Lösung angegeben. In wässriger Lösung besitzen die meisten kurz- und mittelkettigen Fettsäuren einen  $\text{pK}_\text{S}$ -Wert zwischen 4.7 und 5.0.<sup>[67]</sup> Da langkettige Fettsäuren in Wasser praktisch unlöslich sind, gibt es für deren  $\text{pK}_\text{S}$ -Werte in wässrigen Lösungen keine experimentell ermittelten Angaben. Die wenigen verfügbaren Daten zu  $\text{pK}_\text{S}$ -Werten von Fettsäuren in Oberflächenschichten variieren stark, deuten jedoch darauf hin, dass der Oberflächen- $\text{pK}_\text{S}$ -Wert mit zunehmender Länge der Alkylkette der Carbonsäure steigt. Als Grund für dieses Verhalten werden stärkere Van-der-Waals Wechselwirkungen der hydrophoben Ketten aufgeführt. Diese verringern den

intermolekularen Abstand der Fettsäure, welches die Entfernung des Protons und somit die Dissoziation erschwert.<sup>[65]</sup> Tabelle 2.1 listet Literaturwerte für Oberflächen-pK<sub>S</sub>-Werte einiger mittel- und langkettiger Carbonsäuren.

Tabelle 2.1 Literaturwerte experimentell ermittelter pK<sub>S</sub>-Werte einiger mittel- und langkettiger Fettsäuren.

Fettsäure	Formel	pK <sub>S</sub> -Werte (Monolage)
Caprinsäure	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> COOH	6.1 <sup>[68]</sup> , 6.4 <sup>[69]</sup> , 6.8 <sup>[70]</sup> , 7.1–7.3 <sup>[71]</sup>
Laurinsäure	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> COOH	5.3 <sup>[72]</sup> , 6.6 <sup>[73]</sup> , 7.0 <sup>[74]</sup> , 7.07 <sup>[75]</sup> , 7.5 <sup>[71]</sup> , 8.0 <sup>[70]</sup>
Myristinsäure	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> COOH	6.3 <sup>[72]</sup> , 7.88 <sup>[75]</sup> , 7.9 <sup>[76]</sup> , 8.1–8.2 <sup>[71]</sup>
Palmitinsäure	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> COOH	8.34 <sup>[75]</sup> , 8.5 <sup>[77]</sup> , 8.6–8.8 <sup>[71]</sup> , 9.7 <sup>[76]</sup>
Stearinsäure	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> COOH	8.0 <sup>[78]</sup> , 8.2–8.9 <sup>[79]</sup> , 9.5 <sup>[80]</sup> , 9.89 <sup>[75]</sup> , 10.15 <sup>[64]</sup>
Arachidinsäure	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>18</sub> COOH	9.82 <sup>[75]</sup> , 11.0 <sup>[81]</sup>

Auch die Umgebungsbedingungen haben einen drastischen Einfluss auf den pK<sub>S</sub>-Wert. Wenn zum Beispiel Laurinsäure (C<sub>12</sub>) Fettsäuremoleküle in Mizellen kationischer Tenside eingebaut werden, so kann sich der pK<sub>S</sub>-Wert auf bis zu 4.9 verringern.<sup>[73]</sup>

Die Eigenschaften von Fettsäure-Monolagen an Wasser/Luft und an Wasser/Öl Grenzflächen hängen wesentlich vom pH-Wert der wässrigen Lösung ab, der den Ionisierungszustand und damit die Wechselwirkungen zwischen den Molekülen bestimmt. Bei niedrigem pH-Wert enthält die adsorbierte Fettsäuremoleküle in ihrer protonierten Form, während bei hohem pH-Wert die Fettsäuremoleküle an der Grenzfläche vollständig deprotoniert sind. Die deprotonierten Fettsäuremoleküle sind negativ geladen und stoßen sich gegenseitig ab, welches die effektive Fläche, die das Molekül an der Grenzfläche bedeckt, vergrößert. Bei einem pH-Wert nahe des pK<sub>S</sub> sind beiden Formen (deprotoniert und protoniert) an der Grenzfläche vorhanden und es entstehen Ion-Dipol-Wechselwirkung zwischen den ionisierten und unionisierten Säuregruppen. In diesem Fall interagieren die Kopfgruppen durch Wasserstoffbrückenbindungen und der intermolekulare Abstand verringert sich.<sup>[71, 82]</sup>

Wie zuvor erwähnt, haben Fettsäuren eine geringe Löslichkeit in Wasser. Eine Möglichkeit um die Wasserlöslichkeit zu verbessern, besteht darin, Fettsäuren mit kationischen Tensiden zu mischen. Aufgrund der elektrostatischen



Wechselwirkungen zwischen der Fettsäure und dem entgegengesetzt geladenen kationischen Tensid entsteht ein „kationisches“ Tensidpaar, dessen Struktur derer zwitterionischer Amphiphile ähnelt.<sup>[83]</sup> Die polare Gruppe besteht dann aus zwei entgegengesetzt geladenen Gruppen, die nicht kovalent gebunden sind. Diese „kationischen“ Tenside können sich, wie ihre zwitterionischen Verwandten, je nach Zusammensetzung zu Aggregaten mit vielfältigen Morphologien, wie Mizellen oder Vesikeln, zusammenschließen. Darüber hinaus sind „kationische“ Tenside dazu in der Lage, die Oberflächenspannung drastischer zu reduzieren, als die ionischen Tenside allein. Dies ist in erster Linie auf die größere Oberflächenbedeckung zurückzuführen, welche aus der starken elektrostatischen Wechselwirkung zwischen den beiden gegensätzlich geladenen Tensiden resultiert.<sup>[84-85]</sup>

#### 2.1.4 Rheologie von Grenzflächen

In vielen technischen Anwendungen spielt die Adsorption von amphiphilen Molekülen, die miteinander wechselwirken eine große Rolle. Für solche komplexen Flüssigkeitsgrenzflächen reicht die Grenzflächenspannung als alleiniger beschreibender Parameter nicht mehr aus, da die adsorbierten Tensidmoleküle zweidimensionale Mikrostrukturen mit erheblicher mechanischer Festigkeit ausbilden können. Diese „Grenzflächenmembranen“ verursachen eine erhöhte Widerstandsfähigkeit der Grenzfläche gegenüber Verformungen. In solchen Fällen muss man über die Young-Laplace-Gleichung hinausgehen, um die Reaktion der Flüssigphasengrenze zu beschreiben.<sup>[86]</sup>

Das wissenschaftliche Teilgebiet, das sich mit der Widerstandsfähigkeit von Bulk-Flüssigkeiten als Reaktion auf Verformungen beschäftigt, ist die Rheologie. Der Erste, der vorschlug, Grenzflächen als zweidimensionales Gegenstück zur Rheologie zu betrachten, war Boussinesq, der damit zum Begründer der modernen Grenzflächenrheologie wurde.<sup>[87]</sup> Die Grenzflächenrheologie bedient sich einer ähnlichen Terminologie und ähnlicher Werkzeuge wie die Volumenrheologie. Das viskoelastische Verhalten von Grenzflächenschichten wird mathematisch durch eine Kombination aus Federn und Dämpfern beschrieben, bekannt als Maxwell-Modell. Eine Feder repräsentiert dabei ein ideales elastisches Verhalten und ist

dadurch gekennzeichnet, dass die Deformation ohne zeitliche Verzögerung proportional zur Spannung eintritt. Außerdem ist die Verformung reversibel und bildet sich bei nachlassender Spannung sofort zurück. Ideal viskoses Verhalten wird hingegen durch einen Dämpfer repräsentiert und ist dadurch gekennzeichnet, dass die Deformation mit einer zeitlichen Verzögerung auf die Spannung reagiert.<sup>[87]</sup> Die Verformung einer Grenzfläche kann entweder durch Dehnung und Kompression (konstante Form, aber Veränderung der Fläche) oder durch Scherung (konstante Fläche, aber Veränderung der Form) erfolgen. Die Methoden der Grenzflächenrheologie werden daher in die zwei Kategorien Scherrheologie und Dilatationsrheologie unterteilt. Der Ansatz von Feder und Dämpfer und seine Kombination in Form des Maxwell-Modells gilt sowohl für Scher- als auch Dehnungsverformungen.<sup>[87]</sup>

### *I. Scherrheologie*

Die Grenzflächen-Scherrheologie befasst sich mit den Auswirkungen von Formveränderungen in der Ebene einer flachen Grenzfläche durch die Anwendung einer kontrollierten Scherspannung. Die Grenzfläche wird dabei konstant gehalten. Die Grenzflächen-Scherrheologie liefert Informationen über die laterale Kohäsion der Grenzflächenschichten und damit über die an der Grenzfläche vorhandenen Mikrostrukturen. Der viskoelastische Schermodul ist eine frequenzabhängige komplexe Größe und gibt Auskunft über die Speicherung (scherelastischer Modul  $G'(\omega)$ ) und den Verlust (scherviskoser Modul  $G''(\omega)$ ) von Energie während der Verformung.<sup>[88]</sup> Für Messungen mit Scherdeformation wird ein kreisförmiger Messkörper (beispielsweise ein Ring oder Doppelkegel), der an einem dünnen Torsionsdraht befestigt ist, genau an der zu messenden Grenzfläche positioniert. Sobald ein stationärer Zustand erreicht ist, wird der Becher gedreht und die Torsionsspannung gemessen, um die Scherviskosität der Grenzfläche zu bestimmen.<sup>[87]</sup>

### *II. Dilatationsrheologie*

Die Dilatationsrheologie beschreibt die Reaktion von Grenzflächenschichten auf Dehnungen und Kompressionen und liefert Informationen über die Zusammensetzung von Adsorptionsschichten. Die Grenzflächenspannung einer mit Tensiden besiedelten Grenzfläche steigt bei Dehnung der Grenzfläche an, da die

flächenbezogene Tensidkonzentration nachlässt. Nur bei vollständig elastischen Grenzflächen folgt der Anstieg der Grenzflächenspannung ohne zeitliche Verzögerung auf die Grenzflächenvergrößerung. Wenn in der Lösung Tenside vorhanden sind, so adsorbieren diese an den frei gewordenen Lücken der gedehnten Grenzfläche und es kommt zu einer irreversiblen Verringerung der Grenzflächenspannung. Dieses Verhalten repräsentiert den viskosen Anteil der Verformung.<sup>[87]</sup>

Für die Messung der dynamischen Grenzflächenelastizität wird die Reaktion der Grenzflächenspannung auf periodische Dehnung und Kompression der Grenzfläche gemessen. Sie ist eine Funktion der Verformungsfrequenz. Die am häufigsten verwendete Methode ist die eines oszillierenden Tropfens, bei der das Volumen eines Tropfens verändert und die Reaktion auf die Oberflächenspannung mittels Tropfenkonturanalyse (siehe Abschnitt 2.1.2) bestimmt wird. Als Ergebnis solcher Messungen erhält man die Oberflächenspannung als Funktion der Zeit, die eine gewisse Phasenverschiebung zur erzwungenen Änderung der Oberfläche hat. Beide Funktionen sind harmonische Schwingungen, deren Analyse es ermöglicht die Dilatationsrheologie in Form von Real- und Imaginärteil der Viskoelastizität zu extrahieren. Eine weitere Möglichkeit eine Änderung der Grenzfläche zu erzeugen, ist die Methode der oszillierenden Barriere. Bei dieser Methode wird die Grenzflächenschicht durch eine bewegliche Barriere komprimiert und gedehnt. Die Grenzflächenspannung wird währenddessen durch eine Wilhelmy-Platte gemessen.<sup>[86-87, 89]</sup>

### 2.1.5 Spontane Emulgierung

Die Herstellung von Emulsionen aus zwei nicht-mischbaren Flüssigkeiten erfordert normalerweise den Eintrag von mechanischer Fremdenergie, um die Vergrößerung der Grenzfläche zu erreichen. Es gibt jedoch Systeme, bei denen praktisch keine externe Energie zur Bildung von Emulsionen erforderlich ist, das heißt, sie entstehen spontan, wenn beide Flüssigkeiten in Gegenwart von mindestens einer oberflächenaktiven Substanz in Kontakt gebracht werden. Die beiden Phasen sind dann zunächst nicht im Gleichgewicht und bestimmte dynamische Prozesse wie Diffusion, thermische Fluktuationen oder ultraniedrige Grenzflächenspannung

können in diesem Fall zu einer Emulgierung führen, ohne dass Rühren erforderlich wäre.<sup>[22]</sup> Dieses Phänomen wird als „spontane Emulgierung“ (engl. *spontaneous emulsification*) bezeichnet. Trotz zahlreicher Studien ist das Phänomen noch nicht vollständig aufgeklärt, insbesondere, weil die spontane Emulgierung in verschiedenen Stoffsystemen unterschiedlichen Wirkmechanismen zu folgen scheint.<sup>[34]</sup>

Als Ursache für die Instabilitäten werden in der Literatur meist drei mögliche Szenarien diskutiert: Erstens grenzflächennahe Turbulenzen, zweitens negative Grenzflächenspannungen und drittens ein Mechanismus, der als „*diffusion and stranding*“ bezeichnet wird.<sup>[21, 35, 90]</sup> Die beiden erstgenannten Mechanismen beinhalten die mechanische Verformung der Grenzfläche, beim Letzteren handelt es sich um eine diffusionsgesteuerte chemische Instabilität, bei der es zu Regionen lokaler Übersättigung kommt, die zur Keimbildung und Wachstum von Öl-Tröpfchen führt. Je nach betrachtetem Stoffsystem werden unterschiedliche Mechanismen als vorherrschend betrachtet und zur Argumentation herangezogen. Im Folgenden werden die drei genannten Mechanismen erläutert:

### *I. Grenzflächennahe Turbulenzen*

Die Theorie der grenzflächennahen Turbulenzen wurde erstmals von Quincke zur Erklärung des von Johannes Gad beobachteten Phänomens der spontanen Emulgierung eines Laurinsäurehaltigen Öl-Tropfens in basischer Umgebung aufgestellt.<sup>[20, 91]</sup> Laut dieser Theorie wird die spontane Emulgierung durch lokale Gradienten der Grenzflächenspannung hervorgerufen, die aus der ungleichmäßigen Verteilung der Amphiphile entlang der Grenzfläche resultiert. Der Ursprung der spontanen Bewegung an der Grenzfläche zwischen zwei Flüssigkeiten ist der Marangoni-Effekt, bei dem longitudinale Schwankungen der Grenzflächenspannung einen Massetransfer in Richtung der höheren Grenzflächenspannung bewirken. Die plötzlich auftretende, starke Marangoni-Strömung verursacht daraufhin Turbulenzen, die zum Abreißen von Tropfen von der Grenzfläche führen.<sup>[92]</sup> Ein gutes Beispiel für ein System mit diesem Mechanismus ist jenes von Methanol oder Ethanol in Toluol in Kontakt mit Wasser.<sup>[22]</sup> Mittlerweile ist jedoch bekannt, dass die Turbulenzen an der Grenzfläche nicht alleiniger Auslöser für die spontane Emulgierung dieses Systems sein können, da die Turbulenzen durch die Zugabe von

Tensiden oder Elektrolyt vollständig unterdrückt werden können und es dennoch zur spontanen Emulgierung kommt.<sup>[21]</sup> Daher wird vermutet, dass im genannten Beispiel von Ethanol und Toluol in Wasser der „diffusion and stranding“-Mechanismus eine größere Rolle spielt und die turbulenten Strömungen nur zur einer Erhöhung der Emulgierrate beitragen.<sup>[22]</sup>

## II. Negative Grenzflächenspannungen

Die Auswirkung einer negativen Grenzflächenspannung auf die Vergrößerung der Grenzfläche lässt sich am besten anhand der spontanen Emulgierung von Quecksilber in Wasser veranschaulichen. Beim Anlegen eines negativen Potentials an einen Quecksilbertropfen in einer wässrigen Lösung eines quartären Ammoniumsalzes wird die Grenzflächenspannung stark verringert.<sup>[90]</sup> Das quartäre Ammonium-Ion bildet aufgrund von Adsorption und elektrischer Anziehungskraft eine stark komprimierte Monoschicht. Die Elektrokapillarkurve ist eine Darstellung der Grenzflächenspannung in Abhängigkeit des angelegten elektrischen Potentials.<sup>[93]</sup> Die Extrapolation der Elektrokapillarkurve für dieses System legt nahe, dass die Grenzflächenspannung bei einem Potential von etwa -2.2 Volt negativ werden muss. Die negative Grenzflächenspannung bei einem großen angelegten negativen Potential führt dazu, dass die Oberfläche des Quecksilbertropfens in eine braune Wolke aus kolloidalem Quecksilber zerfällt.<sup>[22]</sup>

Auch für einige Öl/Wasser/Tensid-Systeme werden negative Grenzflächenspannungen als vorherrschender Mechanismus der spontanen Emulgierung betrachtet. Wenn beispielsweise Cetylalkohol-haltiges Toluol auf eine wässrige Lösung von Natriumdodecylsulfat gegeben wird, findet eine spontane Emulgierung statt, sofern die Konzentration des Alkohols oder des Tensids eine bestimmte Konzentration überschreitet. Die Grenzflächenspannungen, die für dieses System gemessen wurden waren am unteren Limit und konnten auch hier bis auf Null extrapoliert werden.<sup>[90]</sup> Es wurde daher vorgeschlagen, dass bei höheren Konzentrationen von Tensiden die Grenzflächenspannungen sehr gering oder sogar negativ werden könnten.<sup>[94]</sup> Unter diesen Bedingungen würde die Grenzfläche spontan expandieren und Tröpfchen ausbilden, die in die andere Flüssigphase ausgestoßen werden. Dort wäre die Grenzflächenspannung der Tröpfchen wieder positiv und diese würden durch einen Tensidfilm stabilisiert. Ein interessantes

Merkmal der Systeme, die durch diesen Mechanismus charakterisiert werden, ist, dass man bei hohen Grenzflächen- oder Bulk-Viskositäten keine Tröpfchenbildung beobachtet. Stattdessen vergrößert sich die Grenzfläche durch Faltung.<sup>[95]</sup>

Besonders der Mechanismus der negativen Grenzflächenspannungen wurde in der Literatur immer wieder kontrovers diskutiert. Mehrere Forscher haben die Existenz einer negativen Grenzflächenspannung bestritten.<sup>[96]</sup> Es wurde argumentiert, dass es sich nicht um negative Grenzflächenspannung handele, sondern nur um extrem niedrige Werte (weniger als etwa  $1 \text{ mN m}^{-1}$ ), bei denen andere Faktoren als die Spannung (beispielsweise elektrische Kräfte in Doppelschichten) die Stabilität erheblich beeinflussen können. Daher sollte dieser Mechanismus besser als mechanische Instabilität von Grenzflächen mit geringer Grenzflächenspannung bezeichnet werden.<sup>[35]</sup> Dabei gilt es jedoch zu bedenken, dass es sich bei der spontanen Emulgierung nicht um ein System im Gleichgewicht handelt, sondern dass die Grenzflächenspannung einen dynamischen Charakter hat. Auch wenn die Gleichgewichts-Grenzflächenspannung positiv ist, kann nicht ausgeschlossen werden, dass an der Grenzfläche vorübergehend negative Werte auftreten.<sup>[22]</sup>

Ein gutes Beispiel zur Veranschaulichung von vorübergehend negativen Grenzflächenspannungen ist ein System aus Wasser und Öl, dem Kaliumoleat und ein mittelkettiger Alkohol als Tensid beziehungsweise Co-Tensid zugesetzt werden. Die Grenzflächenspannung  $\gamma_0$  der reinen Wasser-Öl-Grenzfläche ist zunächst positiv. Infolge der Adsorption des Kaliumoleats an der Grenzfläche reduziert sich die Grenzflächenspannung auf  $\gamma_f$ , bleibt jedoch weiterhin positiv. Der Spreizdruck  $\Pi$ , welcher die treibende Kraft für die Ausdehnung der Grenzfläche ist, ist definiert als:

$$\Pi = \gamma_0 - \gamma_f \quad (2.6)$$

Fügt man nun als Co-Tensid einen mittelkettigen Alkohol hinzu, so steigt die Konzentration oberflächenaktiver Moleküle in bestimmten Bereichen der Grenzfläche an und der Spreizdruck kann lokal Werte erreichen, die größer als  $\gamma_0$  sind. Da die zur Verfügung stehende Fläche durch geometrische Abmessungen des Gefäßes begrenzt ist, faltet sich die Grenzfläche aufgrund ihrer spontanen Vergrößerung auf. Dieser Prozess führt unweigerlich zur Bildung einer Emulsion.<sup>[22]</sup>

Sorensen<sup>[97]</sup>, Granek et al.<sup>[25]</sup> und Theissen et al.<sup>[29]</sup> lieferten theoretische Betrachtungen zur Dynamik der spontanen Emulgierung durch negative Grenzflächenspannungen. Sie berichten, dass die durch Tenside hervorgerufene hydrodynamische Instabilität maßgeblich von der Viskosität, der Oberflächenspannung und der Biegesteifigkeit der Grenzfläche bestimmt wird.

### III. „Diffusion and Stranding“

Die Alternative zur spontanen Emulgierung durch mechanische Instabilitäten besteht in der Bildung von Tröpfchen in Regionen mit lokaler Übersättigung, die durch Diffusion erzeugt werden. Dass die Diffusion für die Emulgierung in einigen Systemen verantwortlich ist, ist seit langem bekannt und wurde von Davies et al.<sup>[90]</sup> als "*diffusion und stranding*" bezeichnet. Bei dieser diffusionsgesteuerten chemischen Instabilität kommt es zu Regionen lokaler Übersättigung, die zur Kondensation von Öl-Tröpfchen führt. Er tritt in teilweise mischbaren ternären Systemen auf. Das Hauptmerkmal dieses Mechanismus ist, dass er unabhängig vom Wert der Grenzflächenspannung auftritt, die anders als bei den anderen Mechanismen relativ hoch sein kann. Eine mechanische Ursache kann in diesen Fällen nicht zur Erklärung der Instabilität herangezogen werden.<sup>[96]</sup>

Die einfachsten Systeme, in denen spontane Emulgierung auftritt, sind bestimmte ternäre Systeme, die aus Wasser, einem Kohlenwasserstoff und einem kurzkettigen Alkohol oder einer Fettsäure bestehen. Das zuvor genannte Beispiel der Lösung aus Ethanol und Toluol in Wasser, kann auch hier aufgeführt werden. Wenn der Alkohol aus dem Öl in das Wasser diffundiert, nimmt er etwas Öl mit sich und bildet in unmittelbarer Nähe der Grenzfläche eine Dreikomponentenphase. Wenn der Alkohol weiter in das Wasser diffundiert, und die Wasserkonzentration zunimmt, entmischt sich diese Phase und das Öl "strandet" im Wasser in Form von feinen Emulsionstropfen. Gleichzeitig können auch auf der Öl-Seite der Grenzfläche Wasser-Tröpfchen entstehen, da der Alkohol im Öl einen Teil des Wassers löst. Wenn der Alkohol in die wässrige Phase übergeht, „strandet“ das Wasser im Öl. Dieser Mechanismus ist immer dann vorherrschend, wenn die dritte Komponente die wechselseitige Löslichkeit von Öl und Wasser erheblich erhöht.<sup>[22]</sup> Eine theoretische Abhandlung dieses Mechanismus zur quantitativen Vorhersage des Auftretens spontaner Emulgierung in teilweise mischbaren ternären Systemen

erfolgte durch Ruschak und Miller.<sup>[96]</sup> Ihre „diffusion path theory“ zeigt, dass spontane Emulgierung auftritt, wenn die Diffusion einen Bereich mit lokaler Übersättigung in der Nähe der Grenzfläche erzeugt. Die Lösung von Diffusionsgleichungen zeigte, dass unter bestimmten Annahmen die Menge der Zusammensetzungen im System zeitunabhängig ist und als sogenannter "Diffusionspfad" direkt in das ternäre Phasendiagramm eingezeichnet werden kann. Die ternären Phasendiagramme bestehen aus einem einphasigen Bereich und einem zweiphasigen Bereich, in dem wässrige und ölige Phasen nebeneinander bestehen. Abbildung 2.5 a) zeigt einen solchen Diffusionspfad (I bis V), wenn ein Gemisch aus Öl und polarem Lösemittel (zum Beispiel Alkohol) mit der Zusammensetzung I mit Wasser in Kontakt gebracht wird. Obwohl sich beide Ausgangszusammensetzungen in einphasigen Bereichen befinden, verläuft der Diffusionsweg in einigen Fällen durch den Zweiphasenbereich des Phasendiagramms (III-IV). Dies weist darauf hin, dass sich eine lokale Übersättigung entwickeln und es zur spontanen Emulgierung kommen kann. Wenn das Gleichgewichtsphasenverhalten eines Systems bekannt ist, sagt diese Theorie das Auftreten der Emulgierung voraus und auch, in welcher Phase sie stattfindet.

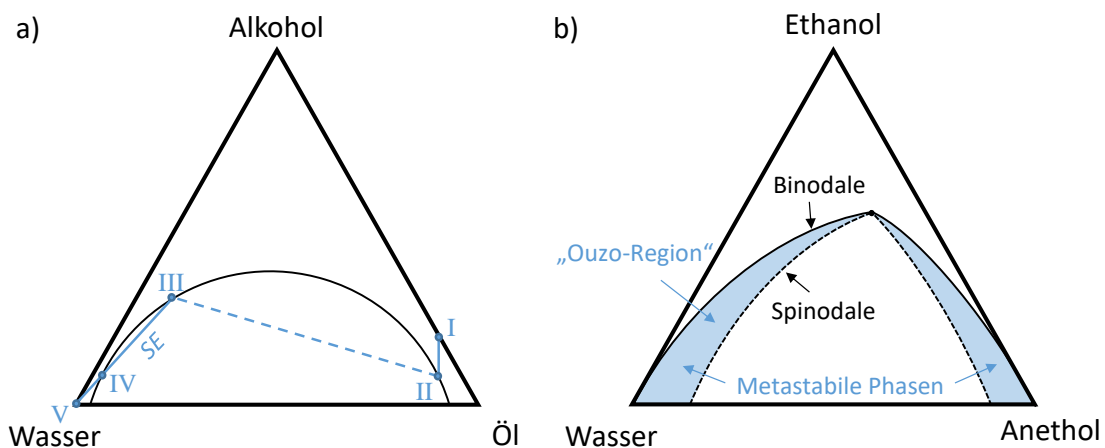


Abbildung 2.5 a) Diffusionspfad (I-V) in einem typischen ternären System Wasser/Alkohol/Öl, wenn Zusammensetzung I mit Wasser in Kontakt gebracht wird. Spontane Emulgierung (SE) entsteht in der wässrigen Phase zwischen III und IV. (Angepasst aus Miller et al.<sup>[98]</sup>) b) Darstellung der „Ouzo-Region“ im ternären Phasendiagramm eines Systems Wasser/Ethanol/Anethol. (Angepasst aus Solans et al.<sup>[21]</sup>)

Ein Phänomen, welches an dieser Stelle zur Veranschaulichung beiträgt, jedoch einen Sonderfall der spontanen Emulgierung darstellt, ist der sogenannte „Ouzo-Effekt“. Hierbei entsteht die spontane Emulgierung, wenn Öllösungen durch Zugabe



von Wasser in den metastabilen Bereich zwischen der binodalen und der spinodalen Kurve gebracht werden (Abbildung 2.5 b).<sup>[99]</sup> In einem ternären Zustandsdiagramm trennt die Binodale einphasige (vollständige Mischbarkeit der Komponenten) von mehrphasigen Bereichen und die Spinodale metastabile von instabilen mehrphasigen Bereichen (in realen Systemen keine scharfe Grenze). Die Namensgebung des „Ouzo-Effektes“ bezieht sich auf das bekannte griechische Getränk mit Anisgeschmack, welches aus Wasser (ca. 55 %), Ethanol (ca. 45 %) und Anethol (ca. 0.1 %) besteht, und bei dem die Zugabe von Wasser eine milchige Trübung hervorruft. Der „Ouzo-Effekt“ stellt in diesem Zusammenhang einen Sonderfall dar, weil das Öl dabei anfänglich gelöst ist und durch Zugabe von Wasser kondensiert, wohingegen in den zuvor betrachteten Fällen Öl und Wasser zu Beginn zwei Phasen bilden.

Die Diffusionspfadtheorie wurde experimentell bestätigt, und zwar nicht nur in einfachen Wasser/Alkohol/Öl-Systemen, sondern auch in Systemen, die Tenside enthalten.<sup>[95, 98]</sup> Allerdings sagt sie nur das Verhalten in der Anfangsphase des Prozesses voraus. Der Zusatz von Tensiden ermöglicht die Stabilisierung von Emulsionströpfchen auch im instabilen Bereich (unterhalb der Spinodale). Aufgrund des reichhaltigen Phasenverhaltens von Tensid Systemen ist die Untersuchung der spontanen Emulgierung in solchen Systemen komplexer. Dabei kann die Emulgierung sofort erfolgen, wie beim „Ouzo-Effekt“, oder langsam über verschiedene Zwischenphasen, beispielsweise über eine lamellare flüssigkristalline Phase. Im Folgenden werden drei Beispiele solcher Systeme beschrieben.

#### *Explosion von Vesikeln*

Shahidzadeh et al.<sup>[100]</sup> stellten einen Mechanismus der spontanen Emulgierung vor, welcher mit der Selbstorganisation der Tensidmoleküle zu Vesikeln zusammenhängt. Das anionische Tensid Bis-(2-ethylhexyl)-sulfosuccinat-Natriumsalz bildet in wässriger Lösung aufgrund seiner Molekülform Vesikel. Wenn eine solche Lösung mit Öl in Kontakt gebracht wird, bewegen sich die Vesikel in Richtung der Öl-Phase und nehmen an der Grenzfläche Öl in ihre Tensid-Doppelschichten auf. Die Vesikel werden dadurch destabilisiert und "explodieren", wodurch das Öl in der wässrigen Phase dispergiert wird.

### *Osmotisch bedingte Inversion einer Wasser-in-Öl-Mikroemulsion*

Greiner et al.<sup>[101]</sup> schlugen einen Mechanismus der spontanen Emulgierung vor, der durch die Phasenumkehr einer Wasser-in-Öl-Emulsion in Kontakt mit Reinstwasser entsteht. Sie beobachteten diese Phasenumkehr bei einer Wasser-in-Öl-Emulsion aus Methylester von partiell hydriertem Kolophonium, die 5 Gew.-% des Kaliumsalzes von partiell hydrierter Kolophoniumsäure und geringe Mengen Wasser enthält. Die Inversion dieser hochviskosen Wasser-in-Öl-Mikroemulsion führt zur Bildung stabiler, relativ homogener Öl-in-Wasser-Emulsionen, welche Öl-Tröpfchen mit einer Größe von bis zu 150 nm enthalten. Der vorgeschlagene Mechanismus beinhaltet das osmotisch bedingte Anschwellen der inversen Mizellen in der Wasser-in-Öl-Mikroemulsion, aufgrund der hohen Konzentration von Gegen-Ionen. Die hohe Viskosität der Öl-Phase verhindert die Bewegung der inversen Mizellen und fixiert diese in einem kleinen Volumenelement. Die inversen Mizellen vernetzen sich während ihres Wachstums und kehren sich schließlich um. Sie werden dann durch elektrostatische Abstoßung auseinandergetrieben und wandern in die angrenzende Wasserphase.

### *Myelinfiguren und Flüssigkristallexplosionen*

Rang et al.<sup>[102]</sup> beobachteten spontane Emulgierung bei Tropfen aus n-Decan und einem kurzkettigen Alkohol, die mit verdünnten Lösungen eines Aminoxid-Tensids in Kontakt kamen. Zu Beginn nahmen die Tropfen Wasser und Tensid auf und wurden zu Mikroemulsionen. Anschließend bildete sich eine lamellare flüssigkristalline Phase. Bei kohlenwasserstoffreichen Systemen bildeten sich sehr schnell kurze und flüssige Myelinfiguren, die erhebliche Mengen an Kohlenwasserstoff und Wasser enthielten. Myelinfiguren sind lange Röhrchen aus der lamellaren flüssigkristallinen Phase. Die Myelinfiguren zerfielen in einem explosionsartigen Prozess in eine Vielzahl von Tropfen. In alkoholreichen Systemen entwickelte sich um den Tropfen eine hochviskose lamellare Phase. Die selten beobachteten myelinischen Figuren wuchsen langsamer und waren deutlich länger und größer.

Aufgrund der Bedeutung von Emulsionsprozessen in vielen Industriezweigen (u.a. Pharmazie, Lebensmittel, Chemie, Kosmetik) besteht ein anhaltendes Interesse am besseren Verständnis der spontanen Emulgierung. Nur ein Bruchteil der Energie,

die zu Herstellung von Emulsionen durch Rühren erforderlich ist, fließt in die eigentliche Vergrößerung der Grenzfläche. Die meiste Energie geht aufgrund von Reibungskräften verloren. Das Einbeziehen der spontanen Emulgierung in industrielle Prozesse ermöglicht eine kosteneffizientere Herstellung von Emulsionen durch die Reduktion des Energieverbrauchs.<sup>[22, 34]</sup>

## 2.2 Polymerpartikel

Polymere Partikelmaterialien haben wichtige Anwendungen in der Grundlagenforschung, in der Industrie, der Biologie und der Medizin sowie in den Umweltwissenschaften. Man kann zwischen gelartigen und porösen Polymerpartikeln unterscheiden. Poröse Polymerpartikel werden insbesondere bei Ionenaustauschprozessen, in der Katalyse, als Absorptionsmittel sowie in der Chromatographie eingesetzt. Die Partikeleigenschaften müssen dabei genau auf die jeweilige Anwendung angepasst sein. Neben der Größe, Größendispersität, chemischen Beschaffenheit und Funktionalität spielen bei porösen Partikeln die spezifische Oberfläche, die Porengröße und die Fähigkeit, verschiedene Lösemittel mit unterschiedlicher Polarität aufzunehmen, eine wichtige Rolle. Beispielsweise ist die spezifische Oberfläche ein entscheidendes Merkmal für katalytische- und Absorptionsanwendungen, während Polydispersität und Form nachrangig sind. In der Chromatographie dagegen sind kugelförmige und monodisperse Perlen erforderlich, um reproduzierbare Ergebnisse durch eine gepackte Chromatographie Säule zu erhalten.<sup>[19]</sup>

Im Allgemeinen werden Polymerpartikel (poröse und gelartige) durch heterogene Polymerisationen unter Ausnutzung der Unmischbarkeit von zwei oder mehr Flüssigkeiten hergestellt. Bei Wasser als kontinuierlicher Phase besteht die diskrete Phase aus Tröpfchen hydrophober monomerer Spezies, die durch Polymerisation in Polymerpartikel umgewandelt werden. Im Allgemeinen wird der Emulsion außerdem ein Emulsionsstabilisator in Form eines Tensids und für die radikalische Polymerisation ein Initiator zugesetzt. Aufgrund der Grenzflächenspannung zwischen Monomer-Tröpfchen und kontinuierlicher Phase nehmen die Tröpfchen in der Emulsion eine Kugelform an, was der Grund dafür ist, dass Polymerpartikel

in den meisten Fällen ebenfalls kugelförmig sind.<sup>[19]</sup>

Die meisten Methoden für heterogene Polymerisation starten mit Mischungen zweier Flüssigkeiten (Emulsionen) und enden mit festen Partikeln in einer Flüssigkeit (Suspension). Dennoch wird aufgrund von verschiedenen Mechanismen zwischen Emulsionspolymerisation, Suspensionspolymerisation, Mini- und Mikroemulsionspolymerisation sowie Dispersionspolymerisation unterschieden. Eine weitere wichtige Technik zur Herstellung monodisperser Polymerpartikel ist die Mikrofluidik.

Bei allen diesen Techniken können durch die Zugabe eines weiteren Lösemittels, poröse Polymerpartikel erzeugt werden. Dieses Lösemittel (unpolar im Fall von Wasser als kontinuierliche Phase) wird vor der Polymerisation mit dem Monomer vermischt und nach der Polymerisation entfernt. Dabei kommt es darauf an, wie gut das finale Polymer in diesem Lösemittel löslich ist. Ist es gut löslich, so können Partikel mit Mikro- und Mesoporen erzeugt werden, die eine große Oberfläche, aber kleine Porenvolumina aufweisen. Ist es schlecht löslich, so kommt es zur frühen Entmischung innerhalb der Tröpfchen und es dominieren Makroporen, was eine geringere Oberfläche, aber größere Porenvolumina zur Folge hat.<sup>[19]</sup>

### 2.2.1 Suspensionspolymerisation

Die Suspensionspolymerisation, manchmal auch Perlpolymerisation genannt, ist eine der am häufigsten verwendeten Polymerisationstechniken. Die Suspensionspolymerisation wird für die kommerzielle Herstellung vieler wichtiger Polymere verwendet, darunter Polyvinylchlorid, Polymethylmethacrylat, expandierbares Polystyrol und Styrol-Acrylnitril-Copolymere.<sup>[103]</sup>

Die Suspensionspolymerisation beginnt mit der Dispersion von Monomertröpfchen in einer kontinuierlichen Phase (meist Wasser) mit Hilfe von Tensiden. Die Monomerphase enthält dabei einen Initiator, der sowohl die Initiierung als auch das Kettenwachstum innerhalb der Monomertröpfchen vorantreibt. Der Initiator ist dabei vollständig im Monomer löslich, worin der Hauptunterschied zur Emulsionspolymerisation besteht, bei der der Initiator in der kontinuierlichen Phase löslich ist.<sup>[19]</sup>

In den meisten industriellen Suspensionspolymerisationen wird Wasser als kontinuierliche Phase verwendet. Das große Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis der Tröpfchen gewährleistet dabei eine gute Wärmeübertragung für die exotherm verlaufende Reaktion. Obwohl die Tropfenviskosität erheblich ansteigen kann, ist die Gesamtviskosität der Suspension in der Regel viel niedriger als bei der entsprechenden Massepolymerisation.

Nach der Polymerisation liegt das fertige Polymer in Form von kleinen Kügelchen vor, die oft die gleiche Größenverteilung wie die Tropfen haben, aus denen sie gebildet werden. Es handelt sich im Wesentlichen um eine Wasser- oder Lösungsmittel-gekühlte Massepolymerisation, da die chemischen Reaktionen, die in den Tropfen ablaufen, denen der Massenpolymerisation sehr ähnlich sind, sofern kein weiteres Lösemittel eingesetzt wird.

### **2.2.2 Radikalische Polymerisation von Polystyrol**

Das Polymer wird üblicherweise durch einen Kettenreaktionsmechanismus gebildet. Die meisten industriellen Verfahren setzen eine Vinylverbindung als Monomer und die radikalische Polymerisation als Kettenreaktionsmechanismus ein.<sup>[103]</sup> Abbildung 2.6 zeigt den Mechanismus der radikalischen Polymerisation für Styrol. Er umfasst die Bildung von Radikalen, gefolgt von der Reaktion des Radikals mit einem Styrolmonomer (Startreaktion), die Anlagerung von Monomeren an die wachsende Polymerkette (Kettenwachstum) und die Zerstörung des wachstumsaktiven Zentrums durch die Kombination zweier Radikale (Kettenabbruch).<sup>[104]</sup> Die Bildung von Radikalen wird in der Regel durch die thermische Zersetzung eines organischen Initiators ausgelöst.

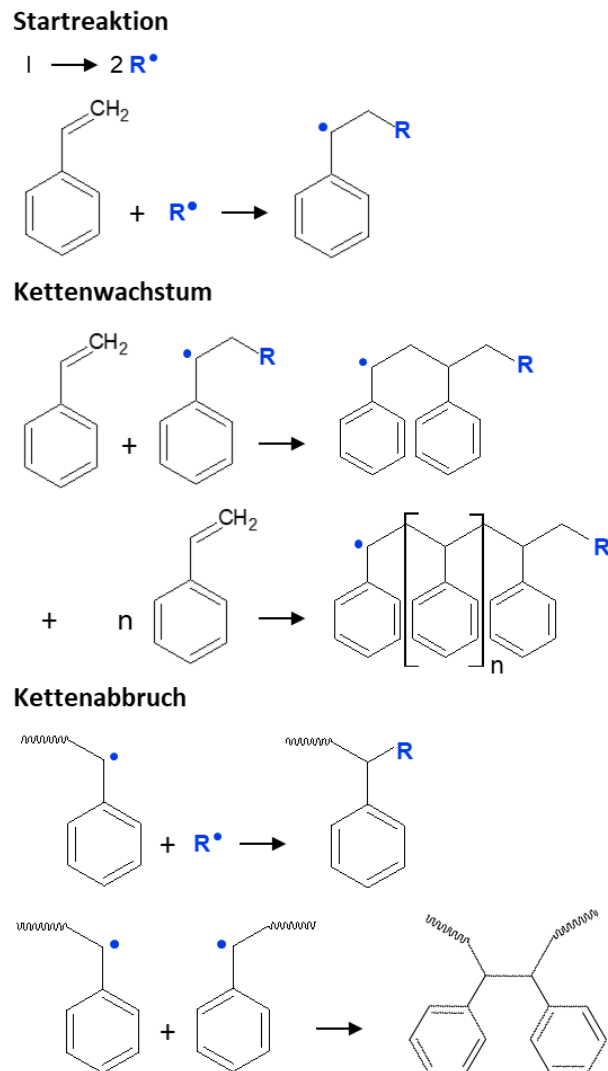


Abbildung 2.6 Schematische Darstellung der radikalischen Polymerisation. R steht dabei für einen organischen Rest.

## 2.3 Sol-Gel-Chemie

Die Herstellung der in dieser Arbeit diskutierten Mischoxidpartikel basiert auf dem gut erforschten Sol-Gel-Prozess, dessen Grundlagen in diesem Kapitel kurz erläutert werden sollen. Es werden außerdem einige Beispiele wichtiger poröser Materialien genannt, die mittels Sol-Gel-Chemie hergestellt werden können.

Die Sol-Gel-Technik ist eine Methode zur Herstellung von polymeren anorganischen Werkstoffen, insbesondere für Siliziumdioxid ( $\text{SiO}_2$ ). Sie kann als alternative Herstellungsmethode oxidischer Gläser verstanden werden, die dabei nicht durch das schnelle Abkühlen einer Schmelze gewonnen, sondern durch das Verbinden

molekularer Baueinheiten zu amorphen Strukturen aufgebaut werden (engl. „*bottom-up*“-*approach*). Die Baueinheiten (in den meisten Fällen  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder oder  $\text{TiO}_6$ -Oktaeder) werden in kinetisch kontrollierten Reaktionen aus molekularen Vorläufern oder Präkursoren (engl. *precursor*) gebildet. Die Reaktionsparameter haben einen entscheidenden Einfluss auf die Struktur und damit die Eigenschaften von Sol-Gel-Materialien.<sup>[105]</sup> Das Verfahren ermöglicht die Herstellung einer großen Bandbreite an Materialien mit verschiedenen Formen und Eigenschaften, beispielsweise Partikel, Beschichtungen, Fasern und poröse Materialien.

### 2.3.1 Grundlagen des Sol-Gel-Prozesses

Das chemische Grundprinzip des Sol-Gel-Verfahrens für Materialien aus Siliziumdioxid besteht in der Umwandlung von Si-OR-haltigen Spezies in Siloxanverbindungen (Si-O-Si) durch Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen. Als Ausgangsstoff werden dabei monomere Alkoxid Vorläufer verwendet. Die am häufigsten verwendeten Alkoxide sind dabei die Alkoxysilane Tetramethoxysilan (TMOS) und Tetraethoxysilan (TEOS) für Siliziumdioxid und Tetra-tert-butylorthotitanat (TBOT) für Titandioxid (Abbildung 2.7).

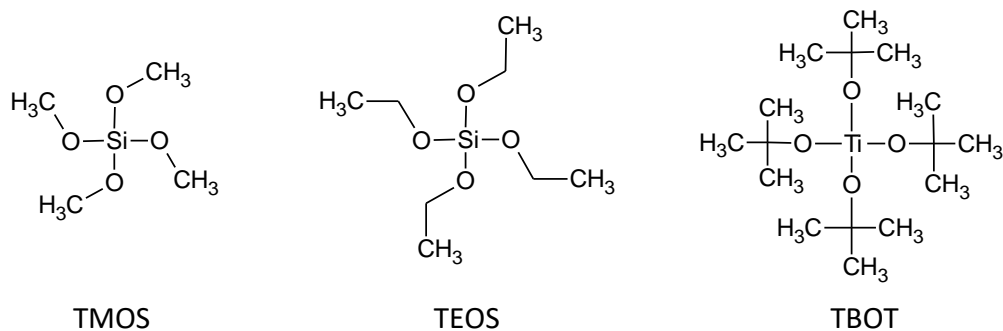
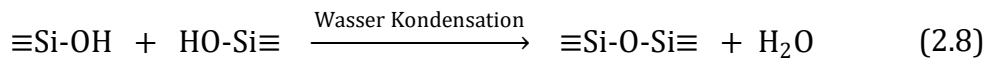
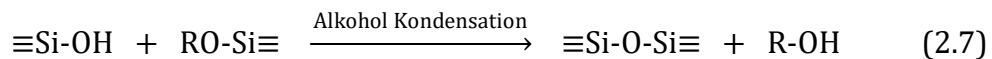
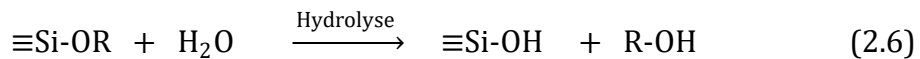


Abbildung 2.7 Strukturformeln der für diese Arbeit verwendeten Präkursoren Tetramethoxysilan (TMOS), Tetraethoxysilan (TEOS) und Tetra-tert-butylorthotitanat (TBOT).

In wässriger Lösung erfolgt in einem zweistufigen Mechanismus zunächst die Hydrolyse von Alkoxygruppen (Si-OR) zu Silanolgruppen (Si-OH) (Gleichung 2.6), die dann entweder durch Alkohol- (Gleichung 2.7) oder Wassereliminierung (Gleichung 2.8) zu Si-O-Si-Bindungen kondensieren.<sup>[106]</sup> Strukturell gesehen entspricht dies der Verbindung von  $\text{SiO}_4$ -Tetraedern über die Ecken.<sup>[105]</sup>



Im Allgemeinen werden die Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen von Alkoxysilanen durch Säure oder Base katalysiert. Unter sauren Bedingungen, also bei einem pH-Wert unterhalb des isoelektrischen Punktes, wird das Sauerstoffatom einer  $\equiv\text{Si-O}$ ,  $\equiv\text{Si-OH}$  oder  $\equiv\text{Si-OR}$  Gruppe in einem schnellen ersten Schritt protoniert und damit eine gute Abgangsgruppe (Wasser oder Alkohol) gebildet. Unter stark alkalischen Bedingungen erfolgt die Hydrolyse durch nukleophilen Angriff eines Hydroxidions ( $-\text{OH}$ ) am Siliciumatom mit einer Alkoxygruppe ( $\text{RO}$ ) als Abgangsgruppe. Die induktive Wirkung der an das Siliziumatom gebundenen Substituenten wirkt sich stark auf die Elektronendichte am Siliziumatom und damit auf die Reaktionsgeschwindigkeit aus. Dadurch werden unterschiedliche Übergangszustände während der Hydrolyse stabilisiert oder destabilisiert. Infolgedessen begünstigen basische Bedingungen verzweigte Netzwerke und saure Bedingungen kettenartige Strukturen.<sup>[105]</sup>

Nicht nur die Reaktionsmechanismen sind vom pH-Wert abhängig, sondern auch die relativen Reaktionsraten der Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen. (Abbildung 2.8 pH-Abhängigkeit der relativen Reaktionsraten der  $\text{Si}(\text{OR})_4$ -Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen.<sup>[105]</sup> Die minimale Reaktionsgeschwindigkeit für die Hydrolyse liegt bei pH 7, die für die Kondensation bei etwa pH 4.5. Bei einem pH-Wert  $<5$  wird die Hydrolyse derart begünstigt, sodass die Kondensation der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Das bedeutet, dass sich schnell eine große Anzahl von Monomeren mit reaktiven  $\text{Si-OH}$ -Gruppen bildet. Im Gegensatz dazu ist bei einem pH-Wert von  $>5$  die Hydrolyse der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. In diesem Fall werden die hydrolysierten Spezies aufgrund der schnelleren Kondensation sofort verbraucht.<sup>[105]</sup>



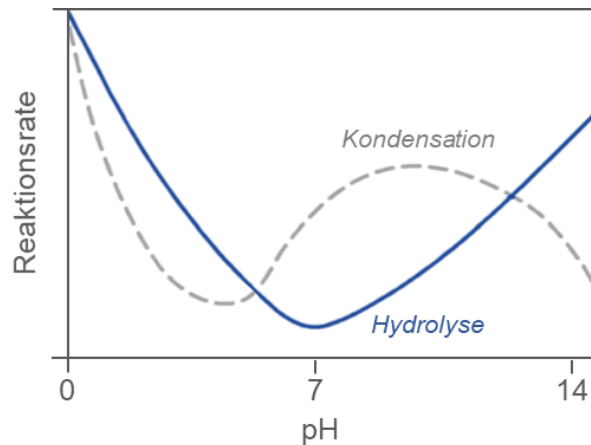


Abbildung 2.8 pH-Abhängigkeit der relativen Reaktionsraten der  $\text{Si}(\text{OR})_4$ -Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen.<sup>[105]</sup>

Neben dem pH-Wert gibt es weitere chemische Parameter, die die relativen Geschwindigkeiten der Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen und damit die Strukturentwicklung beeinflussen, allen voran die Art des Präkursors, das Lösemittel, das Vorhandensein von Elektrolyten und die Temperatur. So wird die Hydrolysegeschwindigkeit von Alkoxysilanen durch sterische Faktoren beeinflusst. Jede Verzweigung der Alkoxogruppe oder Vergrößerung der Kettenlänge senkt die Hydrolysegeschwindigkeit der Alkoxysilane. Aus diesem Grund hydrolysiert Tetraethoxysilan (TEOS) langsamer als Tetramethoxysilan (TMOS).<sup>[105]</sup>

Die Polymerisation von Alkoxysilanen durch Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen führt in der Anfangsphase des Sol-Gel-Prozesses zur Bildung kleiner, dreidimensionaler, oligomerer Teilchen (kolloidale Dispersion). Diese (Nano-)Partikel können entweder zu größeren Partikeln heranwachsen, oder aber sie beginnen ab einer gewissen Größe zu aggregieren. Während die (Nano-)Partikel in Silikatsystemen immer amorph sind, können sie in Nichtsilikatsystemen kristallin oder teilkristallin sein. Je nach System und Versuchsbedingungen bilden die Primärpartikel ein stabiles Sol oder sie aggregieren zu einem dreidimensionalen Netzwerk (Gel).<sup>[105]</sup>

Durch die Aggregation der Solpartikel, nimmt die Viskosität des Sols allmählich zu. Wenn sich ein kontinuierliches Netzwerk gebildet hat, steigt die Viskosität schlagartig an (Gelpunkt) und es entsteht ein formstabiles, elastisches Material. Die Stabilität und die Eigenschaften des Gels hängen vom Präkursor und der Anzahl der gebildeten Siloxanbindungen ab. In einem Gel ist die Flüssigkeit in den Poren eines

dreidimensionalen, festen Netzwerks eingeschlossen.<sup>[105]</sup>

Bei der Trocknung eines Gels durch Verdunstung der Porenflüssigkeit entstehen Kapillarkräfte, die eine Schrumpfung des Gelnetzes bewirkt. Ein auf diese Weise getrocknetes Material wird als Xerogel bezeichnet. Durch die bei der Trocknung auftretenden Kräfte werden die feinen Strukturen des Netzwerkes häufig zerstört und es entstehen Pulver. Wenn ein Gel so getrocknet wird, dass die Poren- und Netzwerkstruktur des Gels erhalten bleiben, beispielsweise mittels überkritischer Trocknung, so wird das getrocknete Gel als Aerogel bezeichnet.<sup>[105]</sup>

### 2.3.2 Silizium/Titan-Mischoxide

Einer der Vorteile amorpher Materialien ist, dass ihre chemische Zusammensetzung nicht an bestimmte Stöchiometrien gebunden ist. So können Mischungen verschiedener molekularer Ausgangsstoffe gemeinsam verarbeitet werden, um maßgeschneiderte Zusammensetzungen und damit bestimmte Funktionalitäten zu erreichen. Auf diese Weise können Mischoxide hergestellt werden, die besondere Merkmale aufweisen, wie beispielsweise spezifische Textureigenschaften, eine größere Oberfläche, aktive Säurezentren oder thermische Stabilität.<sup>[107]</sup>

Eine vielbeachtete Klasse an Mischoxiden mit großer technologischer Bedeutung sind Siliciumdioxid/Titandioxid-Mischoxide (Si/Ti-Mischoxide), die sich besonders als heterogene Katalysatoren und Katalysatorträgermaterialien eignen. Die katalytischen Eigenschaften des porösen Mischoxids hängen maßgeblich vom Si/Ti-Verhältnis, der Verteilung des Titandioxids im Siliziumdioxid, der Homogenität des Materials und der Zugänglichkeit der Titanzentren ab. Alle diese Faktoren werden durch die Synthesebedingungen bestimmt.<sup>[107]</sup> Bei der gemeinsamen Verarbeitung verschiedener Metallalkoxide müssen deren unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeiten berücksichtigt werden. Im Allgemeinen führen die Sol-Gel-Reaktionen in Präkursormischungen nicht zu einer gleichmäßigen Verteilung der Bausteine, sondern es kommt aufgrund von unterschiedlichen Reaktionsraten zu einer Phasentrennung.<sup>[105]</sup> So ist die Sol-Gel-Aktivität von Titandioxidpräkursoren deutlich höher als die der entsprechenden Siliziumdioxidpräkursoren.<sup>[108-109]</sup>

Eine weitere Besonderheit bei der Si/Ti-Mischoxidbildung liegt außerdem in der

Geometrie der Baueinheiten. Wie zuvor erwähnt, kann man sich den Aufbauprozess bei den Kondensationsreaktionen als Verbindung von tetraedrischen  $\text{SiO}_4$ -Bausteinen über die mit Sauerstoff besetzten Ecken vorstellen. Das Siliziumatom ist also 4-fach koordiniert. Das Titanatom im Falle von Titandioxid (Rutil) ist hingegen 6-fach koordiniert und bildet oktaedrische Einheiten. In beiden Fällen resultiert die Gesamtzusammensetzung  $\text{SiO}_2$  beziehungsweise  $\text{TiO}_2$ , jedoch sind die einzelnen Baueinheiten auf unterschiedliche Art und Weise verknüpft. Während sich zwei benachbarte  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder nur ein Sauerstoffatom teilen, gehört jedes Sauerstoffatom im  $\text{TiO}_2$  zu drei  $\text{TiO}_6$ -Oktaedern. Als Konsequenz daraus ergeben sich weniger Freiheitsgrade für die weiträumige Anordnung der Polyeder in der Rutilstruktur. Dies führt dazu, dass Titandioxid bei der Sol-Gel-Verarbeitung häufig zu (teil-)kristallinen Materialien führt, während Siliziumdioxid-basierte Kieselsäuregele immer amorph sind. Bei Mischoxiden kann es aus diesem Grund zur Ausbildung mikrokristalliner Domänen kommen.<sup>[105]</sup>

Die katalytische Wirkung von Si/Ti-Mischoxiden beruht auf einem Ladungsungleichgewicht an Si-O-Ti-Bindungen und hängt daher maßgeblich von der Verteilung und der Koordinationsumgebung der Titanspezies in der Siliziumdioxid-Matrix ab.<sup>[110]</sup> Das Ladungsungleichgewicht resultiert aus dem Einbau von Titanatomen in die tetraedrisch koordinierte  $\text{SiO}_2$ -Raumnetzstruktur. Dies führt zu katalytisch aktiven Säurezentren, die weder in reinem Siliziumdioxid noch in reinem Titandioxid vorhanden sind.<sup>[111]</sup>

### 2.3.3 Poröse Materialien

Der Sol-Gel-Prozess ermöglicht die Herstellung von amorphen, porösen Materialien mit schier endlosen Formen und Texturen. Neben den bereits erwähnten monolithischen Xerogelen und Aerogelen lassen sich Nanopartikel, Dünnschichten, Kapseln und Fasern herstellen, die als funktionelle Materialien in verschiedensten technischen Bereichen eingesetzt werden können. Was Sol-Gel-Materialien so attraktiv macht ist zum einen die kostengünstige Herstellung bei geringen Temperaturen und zum anderen die Möglichkeit, die mikroskopische Struktur durch gezielte Wahl der Prozessparameter genau auf die jeweilige Anwendung anzupassen. Durch die Kontrolle des Reaktionsverhaltens der einzelnen

Baueinheiten ist der Aufbau maßgeschneiderter Strukturen von der atomaren Ebene bis hin zur makroskopischen Morphologie möglich.

Die Porosität, die spezifische Oberfläche und die Porengröße gehören zu den wichtigsten charakteristischen Eigenschaften von Sol-Gel-Materialien. Diese spielen eine große Rolle bei Anwendungen, welche die Adsorption, Auftrennung, Selektion, Speicherung, Entfernung und kontrollierte Freisetzung von Stoffen beinhalten. Gemeinhin werden poröse Materialien je nach Porengröße in drei Kategorien unterteilt: mikroporöse Materialien (< 2 nm), mesoporöse Materialien (2-50 nm) und makroporöse Materialien (> 50 nm). Der wichtigste Vertreter der mikroporösen Materialien sind die Zeolithe, die aufgrund ihres kristallographisch definierten Porensystems eine enge und einheitliche Porengrößenverteilung aufweisen. Die Kategorie der mesoporösen Materialien ist von besonderem wissenschaftlichen Interesse, da die Porengrößen die Aufnahme komplexer Chemikalien und sogar biomolekularer Materialien erlaubt, ohne dass die moleküleigenen Funktionalitäten beeinträchtigt werden.

Silicagele gehören zu den mesoporösen Materialien und besitzen üblicherweise eine polydisperse Porengrößenverteilung im Bereich von wenigen bis 100 nm.<sup>[112-113]</sup> Eine wichtige Entwicklung im Bereich der mesoporösen Materialien gelang im Jahr 1991 mit der Herstellung von MCM-41 (Mobil Composition of Matter No. 41) durch Wissenschaftler der Mobil Oil Corporation.<sup>[114-115]</sup> Dieses Material besitzt eine hoch geordnete hexagonale Anordnung von eindimensionalen Poren mit einer sehr engen Porengrößenverteilung zwischen 2 und 3 nm. Zudem weist es eine sehr große spezifische Oberfläche von etwa 1000 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> auf. Die Poren werden bei dem Sol-Gel-Prozess durch die Selbstanordnung langkettiger Tensidmoleküle (Alkyltrimethylammoniumbromide verschiedener Kettenlänge (C<sub>n</sub>TAB)) erzeugt, die im Nachhinein durch Kalzinieren aus dem Material entfernt werden. Das Silikatmaterial formt dabei die amorphen anorganischen Wände zwischen geordneten Tensidmizellen, die dabei als Templat verwendet werden. Die große Auswahl an Sol-Gel-Materialien sowie ein großes Spektrum an verschiedenen lyotropen Phasen von Tensiden und amphiphilen Polymeren hat daraufhin die Entwicklung einer völlig neuen Materialklasse in Gang gesetzt, deren monodisperse, regelmäßige Porenstrukturen sich auf vielfältige Weise steuern lassen.<sup>[116]</sup>

---

## 3 Experimentaltteil

In diesem Kapitel wird die in dieser Arbeit angewandte experimentelle Methodik erläutert. Nach einer kurzen Vorstellung aller verwendeten Geräte, werden die Materialien, Probepräparationen und Versuchsdurchführungen der drei Teile der Dissertationsschrift in separaten Unterkapiteln aufgeführt.

### 3.1 Verwendete Geräte und Messparameter

#### 3.1.1 Optische Mikroskopie

Für die lichtmikroskopischen Aufnahmen der Polymer- und Mischoxidpartikel wurde ein Olympus IX70 inverses Mikroskop verwendet. Die Partikel wurden zum größten Teil in Suspension untersucht, manche Proben wurden jedoch auch nach dem Eintrocknen der Suspension auf dem Objektträger begutachtet. Die Suspensionen wurden zwischen 2 h und mehreren Tagen nach der Synthese untersucht. Bei einigen Aufnahmen wurde zur Kontrastverbesserung die Methode des Differenzialinterferenzkontrast (DIC, engl. *differential interference contrast*) angewendet. Mit dieser Methode können Unterschiede im Brechungsindex einer ansonsten durchsichtigen Probe dargestellt werden.

Partikelgrößenverteilungen wurden mit der eingebauten Partikelanalyse-Funktion der frei verfügbaren Bildbearbeitungssoftware „ImageJ“ bestimmt.<sup>[117]</sup> Die Segmentierung des Bildes mittels Schwellenwertverfahren wurde zuvor mit der „auto local threshold“-Funktion („Bernsen“-Methode mit Radius 15) durchgeführt. Die dadurch erhaltene Bildmaske wurde für die Partikelanalyse weiterverwendet. Partikel mit einem Durchmesser kleiner als 1  $\mu\text{m}$  wurden dabei ausgeschlossen.

#### 3.1.2 Rasterelektronenmikroskopie

Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) und das Fräsen mit fokussiertem Ionenstrahl (engl. *focused ion beam milling*, FIB) wurden mit einem Zeiss

Crossbeam 550 Gemini II durchgeführt. Die REM-Bilder wurden bei einer Beschleunigungsspannung von 5 kV und einem Arbeitsabstand von 5 mm mit einem Sekundärelektronendetektor aufgenommen. Das FIB-Fräsen wurde mit einem Gallium-Ionenstrahl bei 30 kV und 3 nA durchgeführt. FIB-Bilder wurden bei 30 kV und 50 pA aufgenommen.

Partikelsuspensionen wurden zur Probenvorbereitung auf einen Siliziumwafer gegeben, der mittels eines Kohlenstoffpads auf einen Aluminiumprobeträger festgeklebt wurde. Polystyrolsubstrate für die flächige Strukturierung wurden direkt auf das Kohlenstoffpad geklebt. Alle Proben wurden nach dem Eintrocknen bei Raumtemperatur mit einer dünnen Goldschicht besputtert. Pulverförmige Proben der Mischoxidpartikel, die mittels überkritischer Trocknung entstanden, wurden auf ein Kohlenstoffpad gestreut und ebenfalls mit einer dünnen Goldschicht besputtert.

#### **3.1.3 Energiedispersive Röntgenspektroskopie**

Die Energiedispersive Röntgenspektroskopie (engl. *energy dispersive X-ray spectroscopy*, EDX) wurde mit einem Zeiss Crossbeam 550 Gemini II durchgeführt. Mit Hilfe der EDX-Untersuchungen konnten die Si/Ti-Verhältnisse einzelner, zuvor mittels FIB-milling aufgeschnittener Mischoxidpartikel an unterschiedlichen Stellen im Inneren der Partikel ermittelt werden.

#### **3.1.4 Infrarotspektroskopie**

Für schwingungsspektroskopische Untersuchungen zur Strukturanalyse der Mischoxidpartikel wurde die Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FT-IR) angewandt. Die Proben wurden nach dem überkritischen Trocknen in Pulverform analysiert. Dabei kam ein Bruker Equinox 55 FT-IR-Spektrometer mit einer Bruker Platinum Attenuated Total Reflexion (ATR) Einheit zum Einsatz. Die IR-Spektren wurden im mittleren Infrarotbereich von 4000 - 400  $\text{cm}^{-1}$  aufgenommen.

### 3.1.5 Thermogravimetrische Analyse

Thermogravimetrische Analysen (TGA) wurden mit einer TA Instruments Q500 Anlage mit einem hängenden Platin-Probenhalter und unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Der Gewichtsverlust der Probe bei einer Temperaturerhöhung von 25 °C auf 500 °C wurde gemessen. Die Heizrate betrug 5 K min<sup>-1</sup>.

Für die Probenvorbereitung wurde die Suspension der Polystyrolpartikel mehrfach mit Reinstwasser mit einem Widerstand von 18.2 MΩ cm gewaschen und anschließend für mehrere Stunden bei 50 °C getrocknet.

### 3.1.6 Wärmestromdifferenzkalorimetrie

Mit der Wärmestromdifferenzkalorimetrie (engl. *heat flux differential scanning calorimetry*, DSC) lassen sich exotherme und endotherme Vorgänge wie Schmelzen, Verdampfen, Kristallisation, Polymerisation, Glasübergänge und Phasenumwandlungen detektieren. Die Darstellung der DSC-Kurven erfolgt mit nach oben zeigenden exothermen Signalen.

Die dynamischen Messungen der pulverförmigen Polymerpartikel wurden mit einem TA Instruments DSC 2920 unter Stickstoffatmosphäre mit einer Flussrate von 50 ml min<sup>-1</sup> durchgeführt. Dabei kamen Netzsch Standard-Aluminium-Tiegel mit gelochtem Deckel zum Einsatz. Die Probe wurde zweimal von 35 °C auf 250 °C mit einer Heizrate von 10 K min<sup>-1</sup> aufgeheizt. Zwischen beiden Aufheizvorgängen wurde die Probe innerhalb von 120 min im Luftstrom auf 35 °C abgekühlt. Für die Probenvorbereitung wurde die Suspension der Polystyrolpartikel mehrfach mit Reinstwasser gewaschen und anschließend bei 50 °C getrocknet.

Isotherme Messungen der unpolaren Phasen (1% AIBN) erfolgten bei 60, 70 und 80 °C über einen Zeitraum von 6 bis 12 Stunden an einem Netzsch DSC 214. Die verwendeten Netzsch Standard-Aluminium-Tiegel waren in diesem Fall nicht gelocht. Dynamische Messungen der isotherm behandelten Proben erfolgten im direkten Anschluss durch ein Aufheizen auf 250 °C mit einer Heizrate von 10 K min<sup>-1</sup>.

### 3.1.7 Physisorptionsanalyse

Die im Rahmen der Dissertation vorgenommenen Gasadsorptionsuntersuchungen wurden an zwei unterschiedlichen Geräten durchgeführt. Die Bestimmung der BET-Oberfläche der Polymerpartikel erfolgte an einer Quantachrome NOVA 2000-Sorptionsanlage mit N<sub>2</sub> bei einer Temperatur von 77 K. Die Polymerpartikel wurden für die Analyse mehrfach in Ethanol gewaschen und getrocknet.

Für die Mischoxidpartikel erfolgte die Messung der Argon-Sorptionsisothermen an einer Autosorp 1 von Quantachrome bei einer Temperatur von 77 K. Die Mischoxidpartikel wurden für die Analyse überkritisch getrocknet (siehe Abschnitt 3.1.11)

### 3.1.8 Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Röntgenpulverdiffraktometrie (engl. *X-ray powder diffraction*, XRPD) wurde zum Nachweis der amorphen Struktur der Mischoxidpartikel verwendet. Die Messung erfolgte an überkritisch getrockneten Mischoxidpartikeln mit einem Seifert XRD 3003 TT Diffraktometer mit Cu-K<sub>α</sub> Strahlung. Dabei wurden Diffraktionswinkel im Bereich von  $2\theta = 4 - 70^\circ$  eingestellt.

### 3.1.9 Tropfenkonturanalyse

Die Ermittlung der Grenzflächenspannung (Abschnitt 4.3) und die Messung der Kontaktwinkel (Abschnitt 5.4.1) wurden mittels Tropfenkonturanalyse an einem Dataphysics OCA35 mit einer elektrischen Dosiereinheit durchgeführt.

Für die Ermittlung der Grenzflächenspannung wurde die Pendant Drop Methode eingesetzt, bei der die Oberflächenspannung bzw. die Grenzflächenspannung über die charakteristische Tropfenform berechnet wird. (siehe Abschnitt 2.1.2)

Das Benetzungsverhalten von Polystyrolpartikel-Filmen wurde durch die Messung der Kontaktwinkelhysterese charakterisiert. Die dynamischen Fortschritt- und Rückzugswinkel wurden nach einem in der Literatur beschriebenen Verfahren gemessen.<sup>[118]</sup> Als Benetzungsmedium wurde Reinstwasser mit einem Widerstand von 18.2 MΩ cm verwendet. 3 μl eines Tropfens wurden auf der Probenoberfläche platziert, wobei die Nadelspitze innerhalb des Tropfens verblieb. Für eine Messung



wurden dem bestehenden Tropfen 40  $\mu\text{l}$  Wasser hinzudosiert und anschließend mit einer Fließgeschwindigkeit von  $0.05 \mu\text{l s}^{-1}$  aus dem Tröpfchen herausgesogen. Dabei vergrößert und verkleinert sich der Tropfen um ein Vielfaches. Die Fortschreit- und Rückzugswinkel wurden bei Tropfenvolumina zwischen 3 und 10  $\mu\text{l}$  analysiert, da in diesem Bereich die Einflüsse der Schwerkraft und der Verzerrung durch die Nadel vernachlässigbar sind. Jede Probenoberfläche wurde fünfmal analysiert. Zwischen den Messungen wurde die Oberfläche bei Umgebungsbedingungen getrocknet.

### 3.1.10 Rheologie

Alle Viskositätsmessungen erfolgten an einem Anton-Paar-Rheometer (MCR302). Die Viskositätsmessungen der Polystyrollösungen mit unterschiedlichen Polystyrolanteilen (Abschnitt 3.2.5.1 und 4.2.5) wurden unter Verwendung einer Platte-Platte-Geometrie (Plattendurchmesser: 25 mm, Plattenabstand: 0.45 mm) in Rotation mit einer kontrollierten Scherrate von  $100 \text{ s}^{-1}$  durchgeführt. Die Messtemperatur betrug  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ . Jede Messung erfolgte dreimal.

Die Messungen der temperaturabhängigen Viskosität (Abschnitt 3.3.4 und 5.2) wurden mit einer Kegel-Platte-Geometrie (Plattendurchmesser: 25 mm, Kegelwinkel:  $1^\circ$ ) in Rotation mit einer kontrollierten Scherrate von  $100 \text{ s}^{-1}$  durchgeführt. In jeder Messung wurde die Viskosität einer Probe von 100  $\mu\text{l}$  gemessen, während die Temperatur mit einer Heizrate von  $0.5 \text{ K s}^{-1}$  von  $20$  auf  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  anstieg. Jede Messung erfolgte dreimal.

### 3.1.11 Überkritische Trocknung

Für die überkritische Trocknung der Suspensionen wurde ein K850 Critical Point Dryer von Quorum verwendet. Als Probengefäße wurden poröse Probenkapseln verwendet. Die überkritische Trocknung ist ein Verfahren, das zur besonders schonenden Trocknung empfindlicher Strukturen verwendet wird. Dabei wird das in der Probe enthaltene Wasser durch flüssiges  $\text{CO}_2$  ersetzt und dieses in den überkritischen Zustand gebracht. Ein direkter Phasenübergang von flüssig zu gasförmig wird so umgangen und eine Beschädigung der filigranen Strukturen durch das Verdunsten des Lösemittels wird vermieden.

Da Wasser nicht mit flüssigem  $\text{CO}_2$  mischbar ist, wird das in der Probe enthaltene

Wasser zunächst vollständig durch Aceton ersetzt. Der Austausch erfolgt schrittweise durch Aceton-Wasser-Mischungen mit steigendem Aceton-Anteil und schließlich wasserfreiem Aceton. Nach jedem Austausch wird mindestens 2 Stunden gewartet. Die Aceton-Suspension wird daraufhin in eine poröse Probenkapsel gegeben und in den Autoklaven eingebracht. Abbildung 3.1 zeigt das für die überkritische Trocknung mit CO<sub>2</sub> notwendige Druck/Temperatur-Programm. Im Autoklaven wird Probe zunächst auf 10 °C heruntergekühlt und mehrfach mit flüssigem CO<sub>2</sub> gespült, bis sich kein Aceton mehr in der Probe befindet. Durch Erhitzen der Suspension werden daraufhin eine Temperatur von über 31 °C und ein Druck von mindestens 73.8 bar eingestellt. In diesem Druck/Temperatur-Bereich befindet sich das CO<sub>2</sub> im überkritischen Zustand. Durch das Ablassen des Druckes bei gleichbleibender Temperatur geht das überkritische Fluid in den gasförmigen Zustand über und die Probe ist getrocknet.

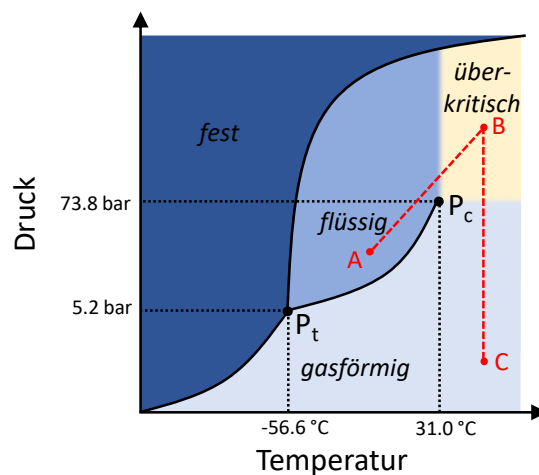


Abbildung 3.1 Phasendiagramm von CO<sub>2</sub> und das für die überkritische Trocknung notwendige Druck/Temperatur-Programm A→B→C.

### 3.2 Methodik zur Untersuchung der Tropfenform

In Kapitel 4 werden Untersuchungen vorgestellt, die das Ziel verfolgten, die Einflüsse verschiedener Parameter auf die Entwicklung der Form eines Emulsions-Tröpfchens aufzuklären. Dafür wurden Injektionsversuche an einer speziell dafür angefertigten optischen Bank durchgeführt, bei denen ein etwa 450 µm großer Öltröpfchen in eine wässrige Phase injiziert und anschließend die Formentwicklung des

Tropfens beobachtet wurde. Dabei wurden in kurzen Zeitabständen digitale Bilder des Tropfens aufgenommen, die anschließend mittels digitaler Bildbearbeitung analysiert wurden.

Im Folgenden werden der Aufbau der optischen Bank, die Durchführung der Injektionsversuche, die Methodik zur Gewinnung der Formparameter mittels digitaler Bildbearbeitung und die Präparationen der unpolaren und der wässrigen Phasen für die Parameterstudien vorgestellt.

### 3.2.1 Aufbau einer optischen Bank

Die Untersuchungen der Tropfenform wurden an einer speziell dafür angefertigten optischen Bank durchgeführt, die dabei als horizontales Lichtmikroskop fungiert. Sie wurde dafür genutzt, um digitale Bilder eines einzelnen Öltropfens aufzunehmen, der von einer wässrigen Phase umgeben ist. Abbildung 3.2 zeigt eine Skizze des Mikroskopaufbaus. Zusätzlich ist in Abbildung A. 1 des Anhangs eine Fotografie der Apparatur abgebildet. Für die Injektionsversuche wurde ein Öltropfen mit einer totvolumenfreien 0.5  $\mu\text{l}$ -Spritze (7000.5 ASRN Hamilton) in die wässrige Phase injiziert und für die gesamte Dauer der Beobachtung an der Spitze der Injektionsnadel hängen gelassen. Die Spritze ist dabei vertikal ausgerichtet und in einem linearen Positionierungssystem montiert (Owis), das in allen drei Raumdimensionen mikrometergenau verstellbar ist.

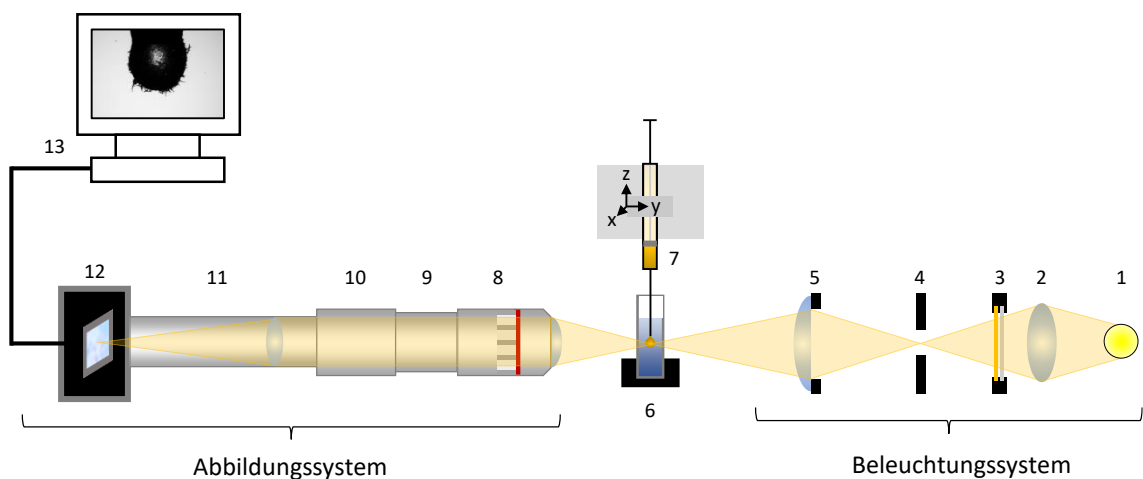


Abbildung 3.2 Skizze des für die Injektionsversuche verwendeten horizontalen Mikroskopaufbaus. 1. Lichtquelle, 2. Sammellinse, 3. Filter, 4. Leuchtfeldblende, 5. Kondensorlinse mit Aperturblende, 6. Küvette mit wässriger Phase, 7. Positioniersystem mit Spritze mit Öl-Phase, 8. 5x Objektiv, 9. Fokus-Modul 10. Zoom-Modul, 11. Tubus, 12. CMOS-Kamera, 13. PC mit TouPView-Software.

Die Injektion erfolgte in einer transparenten Einweg-Polystyrolküvette mit einem Fassungsvermögen von 2.5 – 4.5 ml (VWR). Die Küvette befand sich in einem speziell angefertigten Probenhalter, der mattschwarz lackiert wurde, um Lichtreflexionen zu minimieren. Köhlersche Beleuchtung in der Tröpfchenebene wurde durch ein Beleuchtungssystem erreicht, das eine LED-Lichtquelle mit Fokussiervorsatz (KL 300 LED, Schott), eine Leuchtfeldblende und einen zentrierbaren Kondensator mit Aperturblende kombiniert. Um die Köhlersche Beleuchtung einzustellen, wurden die Abstände so gewählt, dass zum einen ein Bild der Leuchtfeldblende in der Präparatebene erzeugt wird, und zum anderen, dass das Bild der Lichtquelle im Brennpunkt des Kondensators abgebildet wird. Letzteres gewährleistet, dass die Strahlen der Bildpunkte der Lichtquelle nach dem Passieren des Kondensators parallel verlaufen und in der Präparatebene unscharf sind. Hierdurch entsteht eine gleichmäßige Ausleuchtung des Objektes, die verhindert, dass Inhomogenitäten der Lichtquelle in der Präparatebene abgebildet werden.<sup>[119]</sup> Zur weiteren Optimierung der Beleuchtung und der Auflösung wurden außerdem ein Mattglas und ein Gelbfilter zwischen Kollektorlinse und Leuchtfeldblende eingebaut.

Als Objektiv wurde ein 5x Mitutoyo Plan Apo unendlich korrigiertes Objektiv mit großem Arbeitsabstand, einer numerischen Apertur von 0.14 und einer Brennweite von 40 mm verwendet. Mit der beschriebenen Beleuchtung und dem verwendeten Objektiv betrug die maximale Auflösung des Aufbaus 2.6  $\mu\text{m}$ . Das optische System der Bank umfasste außerdem ein Objektivsystem von Optem (70XL lens system), das aus einem Fokus-Modul (objective dual focus module), einem Zoom-Modul (Upper detented Zoom module) und einem Tubus (1.0X TV tube) besteht. Die Bilder wurden mit einer CMOS-Kamera (E3CMOS Series C-mount USB3.0 von ToupTek) aufgenommen, die einen 1/1.8"-Sensor mit einer Hardware-Auflösung von 6.3M umfasst, was einer physikalischen Länge eines Pixels von 2.4 x 2.4  $\mu\text{m}$  entspricht. Bei einer Vergrößerung von 5 entspricht ein Pixel dann 0.48  $\mu\text{m}$ . Die aufgenommenen Bilder haben eine Größe von 3072 x 2048 Pixel. Die Software ToupView wurde für die Bildaufnahme mit einer vordefinierten Belichtungszeit von 94 ms verwendet.

### 3.2.2 Injektionsversuche

Die Injektionsversuche zur Untersuchung der Tropfenform wurden an der in Abschnitt 3.2.1 beschriebenen optischen Bank durchgeführt. Zunächst wurde die transparente Küvette mit 3 ml der wässrigen Phase gefüllt und vorsichtig auf den Tisch geklopft, um kleine Gasblasen von der Küvettenwand zu entfernen. Nach dem Einsetzen der Küvette in den Probenhalter wurde die Spritze mit 0.06  $\mu\text{l}$  der jeweiligen Öl-Phase gefüllt. Die Stahlnadel wurde dann mit einem sauberen Tuch abgewischt, um Benetzung durch die Öl-Phase zu verhindern, welches andernfalls den Tropfen stark verzerren würde. Die Spritze wurde in der untersten Position des Spritzenhalters angebracht, sodass sich die Nadel bereits in der wässrigen Phase befand. Die Position der Nadel wurde dann mit den Mikrometerschrauben des Positionierungssystems so eingestellt, dass sich die Spitze der Nadel am oberen Rand des sichtbaren Feldes und im Fokus befand.

Nach dem Starten der Zeitrafferaufnahme wurde der gesamte Spritzeninhalt langsam in die wässrige Phase injiziert und blieb für die gesamte Dauer der Beobachtung an der Spitze der Injektionsnadel hängen. Der Durchmesser dieses Tropfens („Muttertropfen“) betrug dann etwa 450  $\mu\text{m}$ . Die Aufnahme von digitalen Bildern erfolgte im Abstand von 5 Sekunden. Die Tropfenform wurde über einen Zeitraum von mindestens 30 Minuten beobachtet. Injektionen mit denselben Parametern wurden mindestens dreimal durchgeführt.

### 3.2.3 Digitale Bildbearbeitung für die Gewinnung von Formparametern

Die Zeitrafferaufnahmen aus den Injektionsversuchen erzeugten mehrere hundert Bilder pro Injektion. Mit jedem dieser Bilder wurde eine Reihe von Bildverarbeitungsschritten durchgeführt, um verschiedene Formparameter zu erhalten. Die digitale Bildverarbeitung wurde mit ImageJ durchgeführt.<sup>[117]</sup> Dafür wurde ein ImageJ-Makro mit den für die Bildverarbeitung und die Partikelanalyse erforderlichen Schritten erstellt. Die fraktale Dimension (FD) wurde in einem separaten Schritt mit dem ImageJ-Plugin FracLac<sup>[120]</sup> berechnet. Eine schematische Darstellung der Vorgehensweise ist in Abbildung 3.3 dargestellt. Vor der Ermittlung der Formparameter wurden die Original-Graustufenbilder in folgenden Schritten aufbereitet:

- I. Eine Hintergrundkorrektur des Graustufenbildes wird erzeugt, indem die Grauwerte des Originalbildes durch die Grauwerte eines Hintergrundbildes dividiert werden. Das Hintergrundbild wurde mit der gleichen Beleuchtung durch die wassergefüllte Küvette ohne Tropfen und Injektionsnadel im Sichtfeld aufgenommen.
- II. Das durch Transmission entstehende, hell erscheinende Zentrum der Tröpfchenprojektion wird entfernt, indem der Tropfen künstlich überbelichtet, eine entsprechende ROI (region of interest) geschaffen und dieser Bereich im hintergrundkorrigierten Bild mit schwarzen Pixeln gefüllt wird. Die künstliche Überbelichtung wird durch Weichzeichnen des Bildes („Gaussian blur“-Funktion mit Radius 10) erreicht. Dann werden die Grauwerte des Bildes mit dem Wert 10 multipliziert und eine Segmentierung mittels Schwellenwertverfahren durchgeführt. Dazu wird in ImageJ die „auto threshold“-Funktion mit der „default“-Methode“ verwendet.
- III. Das Bild wird zugeschnitten, um die Spitze der Injektionsnadel aus dem Sichtfeld zu entfernen. Danach wird eine Segmentierung des Bildes mittels Schwellenwertverfahren durchgeführt. Dazu wird die „auto local threshold“-Funktion mit der "Bernsen"-Methode<sup>[117]</sup> mit Radius 20 verwendet. Die dadurch erhaltene Bildmaske wird für die Analyse des Tropfenumfangs und der Tröpfchenzahl weiterverwendet.
- IV. Für die Analyse der fraktalen Dimension wird mit dem Partikelanalysetool von ImageJ eine Maske des Muttertropfens aus der in Schritt III gewonnenen Bildmaske erstellt. Die Partikelanalyse wird unter Ausschluss kleinerer Tröpfchen durchgeführt, indem nur Partikel mit einer Fläche von  $50000 \mu\text{m}^2$  oder größer berücksichtigt werden. Dann wird ein Umriss des Muttertropfens mit der „Outline“-Funktion erstellt. Dieses Vorgehen stellt sicher, dass Löcher im Randbereich der Tropfenprojektion in die Berechnung der fraktalen Dimension miteinbezogen werden.

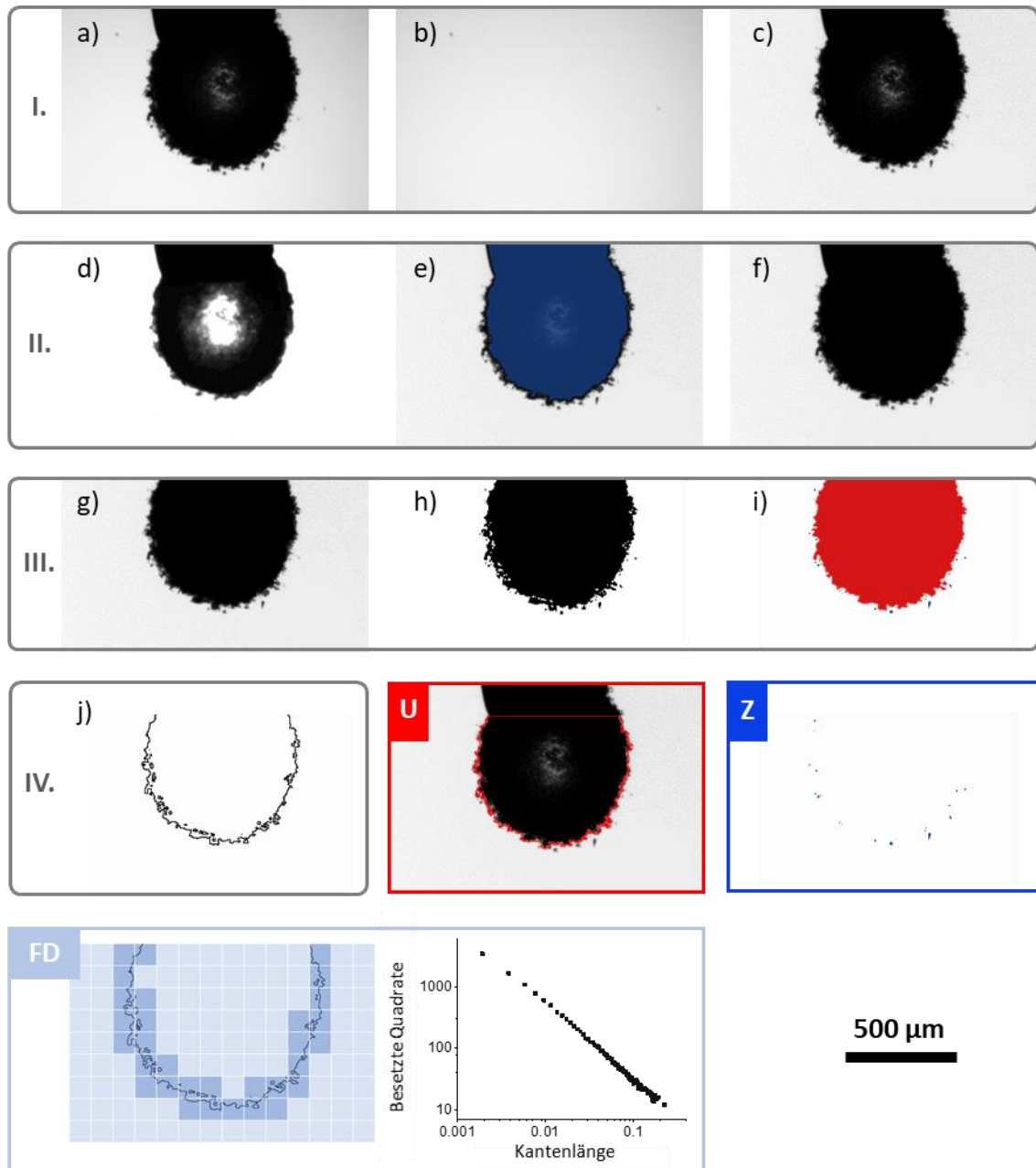


Abbildung 3.3 Schematische Darstellung des Verfahrens zur digitalen Bildanalyse. Schritt I.: a) Original Graustufenbild, b) Hintergrundbild, c) hintergrundkorrigiertes Graustufenbild. Schritt II.: d) Künstlich überbelichtetes Graustufenbild, e) markierte ROI, f) Graustufenbild ohne Transmission. Schritt III.: g) Zugeschnittenes Bild, h) Segmentierung, i) Partikeldetektion. Schritt IV.: j) Umriss des Muttertropfens für die Analyse der fraktalen Dimension. Durch Partikelanalyse gewonnener Umfang (U) und Tröpfchenzahl (Z). FD) Box-Counting-Methode zur Berechnung der fraktalen Dimension des Tropfenumrisses. (Bezeichnung folgt der Beschreibung im Haupttext)

Die so aufbereiteten Bilder wurden dann zur Berechnung der folgenden Formparameter verwendet:

- Umfang (U): Das Partikelanalysetool von ImageJ wird verwendet, um den Umfang des Muttertropfens zu ermitteln. Partikel, mit einer Fläche, die

kleiner ist als  $50000 \mu\text{m}^2$ , werden von der Partikelanalyse ausgeschlossen, um nur den Muttertropfen zu berücksichtigen. Löcher im Randbereich der Tropfenprojektion werden bei der Berechnung des Umfangs nicht berücksichtigt.

- Tröpfchenzahl (Z): Die Anzahl der abgeschiedenen Tröpfchen wird analysiert, indem eine weitere Partikelanalyse für alle Partikel mit einem Durchmesser von mehr als  $3 \mu\text{m}^2$  durchgeführt wird. Partikel, die den Bildrand berühren, also auch der Muttertropfen, werden dabei ausgeschlossen.
- Fraktale Dimension (FD): Der in Punkt IV erzeugte Tropfenumriss wird zur Durchführung einer fraktalen Analyse mit der FracLac Box-Counting-Methode verwendet. Das Box-Counting wird mit Kantenlängen von 3 bis 350 Pixeln mit je 6 Rasterpositionen durchgeführt.

Die fraktale Dimension ist ein mathematisches Konzept, um Objekten mit komplexen Geometrien einen Dimensionswert zuzuweisen. Eine gerade Linie hat eine Dimension von eins und eine flächenfüllende Kurve hat eine Dimension von zwei. Sehr fraktale Linien, deren Länge beim Heranzoomen zunimmt, wie beispielsweise Küstenlinien, haben jedoch Dimensionen zwischen eins und zwei.<sup>[121]</sup> Neben dem Umfang sollte die fraktale Dimension als zweiter Parameter dienen, um den Umriss des Tröpfchens zu beschreiben, mit dem Ziel, zwischen sehr zerfurchten Tropfenoberflächen und Tropfen mit stacheligen Oberflächen zu unterscheiden. Eine der gängigsten Methoden zur Berechnung der fraktalen Dimension aus einem Bild ist die Box-Counting-Methode. Bei dieser Methode wird ein binäres Bild durch ein regelmäßiges Gitter mit Quadraten der Kantenlänge  $r$  abgedeckt, und die Anzahl der Quadrate  $N$ , die Vordergrundpixel (Pixel des Tropfenumrisses) enthalten, wird gezählt. Dieses Verfahren wird mit Quadraten unterschiedlicher Größe wiederholt, um die Funktion  $N(r)$  zu erhalten. Die fraktale Dimension  $FD$  ist dann durch die Steigung der logarithmischen Regressionsgeraden für  $N$  und  $r$  gegeben:<sup>[120, 122]</sup>

$$FD = - \lim_{r \rightarrow 0} \frac{\log(N(r))}{\log(r)} \quad (3.1)$$

Nachdem alle Bilder für eine Injektion wie oben beschrieben analysiert wurden,



wurden die Zeitrafferaufnahmen verwendet, um die zeitliche Entwicklung der Formparameter  $U_{\text{rel}}(t)$ ,  $FD(t)$ , und  $Z(t)$  zu ermitteln. Für die Berechnung des relativen Umfangs  $U_{\text{rel}}$  wurden die Werte für den Umfang  $U$  zunächst durch den Anfangsumfang  $U_0$  dividiert.

Injektionen mit dem gleichen Parametersatz wurden mindestens dreimal durchgeführt. Für die Darstellung in Diagrammform wurden die Kurven der Injektionen mit gleichem Parametersatz für jeden Formparameter gemittelt. Die so erhaltenen Kurven  $\bar{U}(t)$ ,  $\overline{FD}(t)$  und  $\bar{Z}(t)$  sind in den Diagrammen im Ergebnisteil mit einer Schattierung als Standardabweichung dargestellt.

Neben den gemittelten Kurven werden im Ergebnisteil Werte für Maximalwerte von  $U_{\text{rel}}$  und  $FD$  angegeben. Für die Berechnung dieser Werte wurde eine Peakanalyse von  $U_{\text{rel}}(t)$ ,  $FD(t)$  und  $Z(t)$  der Einzelinjektionen durchgeführt und die Werte für Injektionen mit dem gleichen Parametersatz gemittelt, um  $\bar{U}_{\text{max}}$ ,  $\bar{t}_{\text{max,U}}$ ,  $\overline{FD}_{\text{max}}$  und  $\bar{t}_{\text{max,FD}}$  zu erhalten. Die zugehörigen Standardabweichungen werden als  $s(\bar{U}_{\text{max}})$ ,  $s(\bar{t}_{\text{max,U}})$ ,  $s(\overline{FD}_{\text{max}})$  und  $s(\bar{t}_{\text{max,FD}})$  bezeichnet.

Die Wachstumsrate  $w_U$  wurde als durchschnittliche Steigung der Kurve  $U_{\text{rel}}(t)$  vom Startpunkt  $U_{\text{rel}}(t_0) = 1$  bis zum Maximum  $U_{\text{max}}(t_{\text{max}})$  berechnet und wird in [ $\% \text{ min}^{-1}$ ] angegeben:

$$w_U = \frac{U_{\text{max}} - 1}{t_{\text{max}} - t_0} * 100\% \quad (3.2)$$

Auch die Werte von  $w_U$  für Injektionen mit dem gleichen Parametersatz wurden gemittelt, um eine mittlere Wachstumsrate  $\bar{w}_U$  und die zugehörige Standardabweichung  $s(\bar{w}_U)$  zu ermitteln.

### 3.2.4 Verwendete Chemikalien

In Tabelle 3.1 sind die für die Injektionen verwendeten Amphiphile aufgeführt. Die Injektionen wurden mit zwei verschiedenen amphiphilen Spezies in der Öl-beziehungsweise in der wässrigen Phase durchgeführt. Alle Chemikalien wurden ohne weitere Aufreinigung verwendet. Zur Herstellung wässriger Lösungen wurde Reinstwasser mit einem Widerstand von mindestens  $18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$  (Millipore Simplicity) verwendet.

### 3 Experimentalteil

Tabelle 3.1 Verwendete Stoffe, die in der wässrigen beziehungsweise der Öl-Phase gelöst wurden.

Chemikalie	Abkürzung	Formel	CAS-Nr.	Hersteller	Qualität
<i>In wässriger Phase</i>					
Cetyltrimethylammoniumbromid	CTAB	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$	57-09-0	Merck	≥99%
Didodecyldimethylammoniumbromid	DDDAB	$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}]_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$	3282-73-3	Aldrich	98%
Dimethyldioctadecylammoniumbromid	DODAB	$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}]_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$	3700-67-2	Fluka	≥98%
Dodecyltrimethylammoniumbromid	DTAB	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$	1119-94-4	Aldrich	99.0%
Ethylhexadecyldimethylammoniumbromid	ECDAB	$\text{C}_2\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{Br}$	124-03-8	Merck	z. Syn.
Natriumdodecylsulfat	SDS	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$	151-21-3	ITW	>99%
Stearyltrimethylammoniumbromid	STAB	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$	1120-02-1	Alfa	98%
Tetradecyltrimethylammoniumbromid	TTAB	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$	1119-97-7	VWR	>98%
<i>In unpolarer Phase</i>					
Arachidinsäure	AS	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$	506-30-9	Aldrich	>99.0%
Laurinsäure	LS	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	143-07-7	Aldrich	z. Syn.
Myristinsäure	MS	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	544-63-8	Aldrich	≥99%
Octadecylamin	ODA	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NH}_2$	124-30-1	Merck	z. Syn.
Palmitinsäure	PS	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	57-10-3	Merck	99%
Stearinsäure	SS	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	57-11-4	BDH	>97%
Polystyrol	-	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_n$	9003-53-6	Merck	-

Für die unpolare Phase wurde in den allermeisten Fällen Bromcyclohexan (Merck) als Lösemittel verwendet. Darüber hinaus kamen jedoch auch Chlorobenzol (Fluka), Benzol (Merck), Chlorcyclohexan (Merck), Cyclohexan (Merck), Tetrahydronaphthalin (Merck), Chloroform (Alfa Aesar), und Toluol (Aldrich) zum Einsatz.

### 3.2.5 Präparationen für Parameterstudien

#### 3.2.5.1 Präparation der unpolaren Phase

Alle unpolaren Phasen wurden durch vorsichtiges Erhitzen des Lösungsmittels auf etwa 50 °C hergestellt, um den Auflösungsprozess zu erleichtern. Die Lösungen kühlten danach auf Raumtemperatur ab und wurden mindestens 24 Stunden lang gelagert. Innerhalb dieses Zeitraums und danach wurde bei keiner der getesteten

Lösungen eine Kristallisation beobachtet. Für die unpolare Phase wurde, wenn nicht anders angegeben, Bromcyclohexan als Lösemittel verwendet. Für die Konzentrationsstudien wurden Stearinsäurelösungen von 5, 10, 20 und 40 mmol l<sup>-1</sup> in Bromcyclohexan hergestellt. Obwohl der Schmelzpunkt der Stearinsäure oberhalb der Messtemperatur liegt ( $T_{s(ss)} = 69.3 \text{ °C}^{[67]}$ ), findet keine Kristallisation der Stearinsäure in der unpolaren Phase statt, da die Lösung ungesättigt ist.

Für die Parameterstudien mit Variation des pH-Wertes, der Ionenstärke und der Ethanol-Konzentration in der wässrigen Phase wurde eine Lösung von 20 mmol l<sup>-1</sup> Stearinsäure in Bromcyclohexan verwendet. Alle Öl-Phasen, die andere in Tabelle 3.1 aufgeführte amphiphile Spezies enthalten, wurden ebenfalls mit Bromcyclohexan und einer Konzentration von 20 mmol l<sup>-1</sup> hergestellt.

Für die Variation der Scherviskosität wurden 10, 20, 30, 40 oder 50 Gew.-% Polystyrol mit einer molaren Masse von  $\bar{M}_w = 35000 \text{ g mol}^{-1}$  in einer Lösung aus Bromcyclohexan und 20 mmol l<sup>-1</sup> Stearinsäure gelöst. Die Messparameter sind in Abschnitt 3.1.10 aufgeführt

Für die Versuchsreihe zur Variation des Lösemittels wurden Stearinsäurelösungen mit einer Konzentration von 20 mmol l<sup>-1</sup> mit den verschiedenen Lösemitteln hergestellt. Es wurden je 1 ml Lösung hergestellt und zum Lösen der Feststoffe wurde das Lösemittel leicht erwärmt. Die Lösungen wurden am Vortag der Versuchsdurchführung hergestellt.

### 3.2.5.2 Präparation der wässrigen Phase

Für die Herstellung aller wässrigen Lösungen wurde hochreines Wasser mit einem Widerstand von mindestens 18.2 MΩ cm verwendet. Für die Konzentrationsstudien wurden wässrige Lösungen von CTAB mit Konzentrationen von 6.25, 12.5, 25, 50, 100, 200, 500 und 2000 μmol l<sup>-1</sup> verwendet. Sämtliche weiteren Parameterstudien, sowie Injektionen mit anderen Lösemitteln und öllöslichen Tensiden wurden mit CTAB-Lösungen mit einer Konzentration von 50 μmol l<sup>-1</sup> durchgeführt.

Es wurden mehrere Testreihen durchgeführt, um den Einfluss von pH-Wert, Ionenstärke, Ethanolzusatz und Viskosität zu untersuchen. Die wässrige 50 μmol l<sup>-1</sup> CTAB-Lösung hatte einen pH-Wert zwischen 6 und 7, da das zur Herstellung verwendete Reinstwasser leicht sauer ist. Der pH-Wert wurde durch Zugabe von

10 mmol l<sup>-1</sup> oder 100 µmol l<sup>-1</sup> Salzsäure (HCl) auf 2 beziehungsweise 5 oder durch Zugabe der gleichen Mengen Natriumhydroxids (NaOH) auf 12 beziehungsweise 7 eingestellt. Zur Variation der Ionenstärke wurden 1 oder 10 µmol l<sup>-1</sup> Natriumchlorid (NaCl) in der CTAB-Lösung aufgelöst. Wässrige Lösungen mit Ethanol wurden mit 5 und 10 Vol% Ethanol hergestellt.

### 3.3 Präparative Methoden Polymerpartikel

In Kapitel 5 wird eine neue Herstellungsmethode für Polystyrolpartikel vorgestellt, die eine feinstrukturierte Oberfläche aufweisen. Im Folgenden werden die verwendeten Chemikalien, die Versuchsabläufe zur Ermittlung des Einflusses verschiedener Parameter auf die Partikelmorphologie, ein skalierter Versuchsablauf und die Präparation von feinstrukturierten Polystyrolfilmen beschrieben.

#### 3.3.1 Verwendete Chemikalien

In Tabelle 3.2 sind die für die Herstellung feinstrukturierter Polystyrolpartikel verwendeten Chemikalien aufgeführt. Alle Chemikalien wurden, sofern nicht anders angegeben, ohne weitere Aufreinigung verwendet. Zur Herstellung wässriger Lösungen wurde Reinstwasser mit einem Widerstand von mindestens 18.2 MΩ cm (Millipore Simplicity) verwendet. Styrol wurde als Monomer gewählt, da es eine sehr geringe Löslichkeit in Wasser aufweist und seine polymerisierte Form in der Monomerflüssigkeit löslich ist. Dies ist notwendig, um eine Phasentrennung innerhalb eines Tröpfchens zu vermeiden.<sup>[19]</sup>

Tabelle 3.2 Chemikalien für die Herstellung feinstrukturierter Polystyrolpartikel.

Chemikalie	CAS-Nr.	Hersteller	Qualität
Cetyltrimethylammoniumbromid	57-09-0	Aldrich	≥99%
Arachidinsäure	506-30-9	Alfa Aesar	>98.0%
Styrol (stabilisiert)	100-42-5	Merck	Zur Synthese
2,2'-Azobis(2-methylpropionitril)	78-67-1	Fluka	≥ 98.0%

### 3.3.2 Untersuchung der Einflussparameter

Die im Folgenden beschriebenen Versuchsdurchführungen dienen der Untersuchung der Parameter, die Einfluss auf die Partikelmorphologie haben. Es wird zunächst das Standardsystem beschrieben, dessen Prozessparameter danach einzeln variiert werden, um deren Einfluss systematisch zu untersuchen.

#### 3.3.2.1 Partikelsynthese unter Standardbedingungen und Einfluss der Polymerisationsdauer

Zur Vorpolymerisation der Styrolmonomerphase wurde ein Gemisch aus Arachidinsäure (15 mg  $\pm$  1.5 Gew.-%  $\pm$  43.6 mmol l<sup>-1</sup>), AIBN (10 mg  $\pm$  1 Gew.-%  $\pm$  55.4 mmol l<sup>-1</sup>) und Styrol (1 g) bei 70 °C für 40 Minuten in einem Silikonölbad unter kräftigem Rühren behandelt. Danach wurden 0.7 g der heißen, vorbehandelten Monomerphase tröpfchenweise zu heißem Reinstwasser (50 ml, 70 °C) in einen 100-ml-Dreihalskolben gegeben. Im verschlossenen Kolben wurde durch kräftiges Schütteln eine Emulsion hergestellt und der Kolben wurde in ein Silikonölbad gegeben. Die Emulsion wurde daraufhin bei 70 °C und 300 Umdrehungen pro Minute für verschiedene Zeiträume weiterbehandelt. In diesem Schritt polymerisieren die Emulsionströpfchen. Er wird daher als Suspensionspolymerisation bezeichnet. Um feste Polymerpartikel zu erhalten, wurde ein Teil der Suspension entnommen und in einer kalten, wässrigen Lösung des kationischen Tensids Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) abgeschreckt.

Die Polymerisationsdauer setzt sich zusammen aus Vorbehandlungsdauer (40 min) und Suspensionspolymerisationsdauer. Der Einfluss der Polymerisationsdauer wurde untersucht, indem zwischen 100 und 160 min nach Beginn der Vorbehandlung alle 3 Minuten 1 ml der Suspension entnommen und sofort zu einer kalten, wässrigen CTAB-Lösung (1 ml, 2 mmol l<sup>-1</sup>, 20 °C) gegeben wurde. Das hierfür verwendete Schnappdeckelglas (Größe 3 ml) wurde daraufhin zum Abkühlen in ein Wasserbad (20 °C) gestellt und für mehrere Tage ruhen gelassen.

#### 3.3.2.2 Variation der Polymerisationstemperatur und Initiatorkonzentration

Zur Untersuchung der erforderlichen Polymerisationszeiten wurden, gemäß Tabelle 3.3, die Radikalinitiatorkonzentration  $w(\text{AIBN})$  und die

Polymerisationstemperatur variiert. Die Polymerisationszeiten wurden über viele Versuchsreihen so angepasst, dass alle Zeiten, in denen feinstrukturierte Partikel erhalten wurden, in dem Entnahmezeitraum lagen.

Wie beim Standardsystem wurde weiterhin 1 ml der heißen Suspension entnommen und sofort zu kalter CTAB-Lösung gegeben. Jede Bedingung wurde mehrfach, mindestens jedoch 3-mal, getestet, um die erforderlichen Polymerisationsdauern zu identifizieren. Die in Tabelle 3.3 aufgeführte Kondition II entspricht den Standardbedingung aus Abschnitt 3.3.2.1. Nach mehreren Tagen wurden die Partikel lichtmikroskopisch auf ihre Oberflächenstruktur hin untersucht.

Tabelle 3.3 Versuchsbedingungen zur Untersuchung des Einflusses der Polymerisationstemperatur und Initiatorkonzentration

Versuchsdurchlauf	Temperatur [°C]	w(AIBN) <sup>a)</sup> [%]
I	60	1
II	70	1
III	80	1
IV	80	2
V	80	3

#### 3.3.2.3 Variation der Abkühlgeschwindigkeit

Nach Partikelpräparation unter Standardbedingungen wurden anschließend Proben mit einem Volumen von 5 ml anstatt 1 ml aus der heißen Suspension entnommen. Sofort danach wurden die Proben in ein Schnappdeckelglas (Größe 10 ml) mit wässriger CTAB-Lösung (5 ml, 2 mmol l<sup>-1</sup>) gegeben. Vor der Zugabe wurde die CTAB-Lösung auf 20 °C, 15 °C oder 0 °C abgekühlt und während sowie nach der Zugabe der Suspension in einem Wasser- oder Eisbad aufbewahrt. Die Temperatur in der CTAB-Lösung wurde mit einem Thermoelement gemessen.

#### 3.3.3 Skalierung

Es wurde zunächst eine Vorbehandlung und Suspensionspolymerisation unter Standardbedingungen durchgeführt. Nach unterschiedlichen Zeiten wurden dem Reaktionskolben nun anstelle von 1 ml die gesamte Suspension mittels einer 60 ml-

Spritze und einem flexiblen Schlauch aus dem Reaktionsgefäß entnommen und zu einer kalten wässrigen CTAB-Lösung (15 °C, 50 ml, 2 mmol l<sup>-1</sup>) in eine Metallschale gegeben. Um eine schnelle Abkühlung zu gewährleisten, wurde die Metallschale mit flachem Boden (12.5 cm Durchmesser) in das Wasserbad eines Thermostaten gestellt und die Temperatur auf 15 °C reguliert. Nach zwei Stunden wurde die Suspension in ein verschließbares Glasgefäß gefüllt und für mehrere Tage bei 20 °C gelagert.

#### **3.3.4 Präparation für rheologische Untersuchungen**

Ein Gemisch aus Styrol (7 g), AIBN (70 mg) und Arachidinsäure (105 mg) wurde bei 70 °C für 40 Minuten unter kräftigem Rühren in einem Silikonölbad thermisch behandelt. Nach 100, 113, 128, 143 und 160 Minuten wurden Proben von 1 ml aus dem Reaktionsgemisch entnommen, schnell abgekühlt und in Eis gelagert, um eine weitere Polymerisation zu vermeiden. Die Messung der temperaturabhängigen Viskosität wurde am selben Tag durchgeführt. Die Messparameter sind in Abschnitt 3.1.10 aufgeführt.

#### **3.3.5 Präparation für Kontaktwinkelmessungen**

Polymerpartikelfilme wurden erhalten, indem ein Tropfen einer Suspension der gewaschenen Polystyrolpartikel in Ethanol auf einen silanisierten Objektträger gegeben wurde. Nachdem das Lösemittel verdampft war, wurde der Vorgang so lange wiederholt, bis sich eine kontinuierliche Schicht aus Partikeln gebildet hatte. Die Messparameter sind in Abschnitt 3.1.9 aufgeführt.

#### **3.3.6 Polystyrolfilme**

Handelsübliche Petrischalen aus Polystyrol wurden in Quadrate mit einer Kantenlänge von 0.5 cm geschnitten und mit Ethanol und Aceton gereinigt und aufgeraut, um als Substrate zu dienen. Ein Gemisch aus Styrol (2 g), Arachidinsäure (30 mg  $\cong$  1.5 Gew.-%) und AIBN (60 mg  $\cong$  3 Gew.-%) wurde bei 80 °C in einem Silikonölbad unter kräftigem Rühren vorbehandelt. Nach 52, 54, oder 56 min wurden die Polystyrolsubstrate in die heiße Polymerlösung getaucht und anschließend schwimmend auf einer warmen CTAB-Lösung (40 °C, 1 mmol l<sup>-1</sup>)

gelagert. Die CTAB-Lösung wurde danach in einem Wasserbad zügig auf 20 °C abgekühlt.

## 3.4 Präparative Methoden Silizium/Titan-Mischoxidpartikel

In Kapitel 6 wird ein Verfahren für die Herstellung mesostrukturierter anorganischer Partikel aus Si/Ti-Mischoxid vorgestellt. Die Herstellung der Partikel erfolgte über einen Sol-Gel-Ansatz, durch die Erzeugung einer Emulsion. Dabei enthielt die Öl-Phase neben einem unpolaren Lösemittel Metalloxid-Präkursoren, die durch den Kontakt mit Wasser Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen durchlaufen. Das feste Si/Ti-Mischoxid, das sich an der Phasengrenzfläche bildet, wird dabei durch die in Kapitel 4 beschriebene Grenzflächeninstabilität geformt. Im Folgenden wird der Versuchsablauf zur Ermittlung des Einflusses verschiedener Systemzusammensetzungen auf die Partikelmorphologie und Stabilität sowie die Präparationsmethode für diverse materialwissenschaftliche Untersuchungsmethoden beschrieben.

### 3.4.1 Verwendete Chemikalien

In Tabelle 3.4 sind die für die Herstellung mesostrukturierter Si/Ti-Mischoxidpartikel verwendeten Chemikalien aufgeführt. Alle Chemikalien wurden, sofern nicht anders angegeben, ohne weitere Aufreinigung verwendet. Zur Herstellung wässriger Lösungen wurde Reinstwasser mit einem Widerstand von mindestens 18.2 M $\Omega$  cm (Millipore Simplicity) verwendet. Als Lösemittel der unpolaren Phase diente Chlorcyclohexan (Merck).

Tabelle 3.4 Chemikalien für die Herstellung mesostrukturierter Si/Ti-Mischoxidpartikel.

Chemikalie	Abkürzung	CAS-Nr.	Hersteller	Qualität
Cetyltrimethylammoniumbromid	CTAB	57-09-0	Aldrich	≥99%
Arachidinsäure	AS	506-30-9	Alfa Aesar	>98.0%
Tetra-tert-butylorthotitanat	TBOT	3087-39-6	Merck	≥98.0%
Tetraethylorthosilicat	TEOS	78-10-4	Merck	>99.0%
Tetramethylorthosilicat	TMOS	681-84-5	Merck	>98.0%



#### 3.4.2 Systeme mit geringem Präkursorgehalt

Die Herstellung der Si/Ti-Mischoxidpartikel erfolgte über einen Sol-Gel-Ansatz, durch die Erzeugung einer Emulsion. Zur Herstellung der Öl-in-Wasser-Emulsionen wurden 10 Tropfen der Öl-Phase in ein Glasgefäß mit 5 ml der wässrigen Phase gegeben und diese kräftig geschüttelt. Danach wurde die entstandene Emulsion langsam auf 45 ml der gleichen wässrigen Phase in ein 50-ml-Schnappdeckelglas gegeben. Erschütterungen des Gefäßes wurden daraufhin für mindestens 24 Stunden vermieden. Die Synthese und Lagerung fanden bei Raumtemperatur statt.

Im Basissystem war die wässrige Phase eine Lösung des kationische Tensids Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB). Die Öl-Phase bestand aus dem unpolaren Chlorcyclohexan (CCH) und enthielt neben Arachidinsäure (AS) die Metalloxid-Präkursoren Tetramethylorthosilicat (TMOS) zu Gew.-6 % und Tetrabutylorthotitanat (TBOT) zu Gew.-4 %. Chlorcyclohexan wurde als Lösemittel gewählt, weil die Tröpfchen aufgrund der wasserähnlichen Dichte von  $1 \text{ g cm}^{-3}$  in der erzeugten Emulsion nur langsam auf den Gefäßboden herabsinken und sich die Partikelstruktur ungestört entwickeln konnte. Zur Erzeugung der Öl-Phase wurde zunächst die Arachidinsäure durch leichtes Erwärmen in 1 ml CCH gelöst. Nach dem Abkühlen der Lösung auf Raumtemperatur wurden die Metalloxid-Präkursoren hinzugefügt.

Wenn nicht anders angegeben, betrug die AS-Konzentration in der Öl-Phase  $42.2 \text{ mmol l}^{-1}$  und die CTAB-Konzentration in der wässrigen Phase  $1 \text{ mmol l}^{-1}$ . Für die Konzentrationsstudien wurden wässrige Lösungen mit CTAB-Konzentrationen von 0, 0.05, 0.1, 0.5, 1, 5 und  $10 \text{ mmol l}^{-1}$  sowie Öl-Phasen mit AS-Konzentrationen von 0, 5, 10,  $42.2$  und  $100 \text{ mmol l}^{-1}$  verwendet. Für die Variation der Ionenstärke wurden 0, 1, 5, 10 oder  $50 \text{ mmol l}^{-1}$  NaCl in der wässrigen CTAB-Lösung ( $1 \text{ mmol l}^{-1}$ ) gelöst. Bei allen Ansätzen wurden die Suspensionen nach 2, 24 und 48 h lichtmikroskopisch untersucht.

#### 3.4.3 Systeme mit erhöhtem Präkursorgehalt

Die Herstellung der Emulsionen für die Versuchsreihen mit erhöhtem Präkursorgehalt entsprach im Wesentlichen der im vorherigen Abschnitt

beschriebenen Herstellung des Basissystems. Ein Unterschied bestand darin, dass im Gegensatz zu den Versuchen mit geringem Präkursoranteil in den folgenden Versuchsreihen nicht Tetramethoxysilan (TMOS), sondern Tetramethoxysilan (TEOS) als Silikat-Präkursor in der Öl-Phase verwendet wurde. Des Weiteren wurde die Emulsion hergestellt, indem nur 1 Tropfen der Öl-Phase in ein Glasgefäß mit 5 ml der wässrigen Phase gegeben und diese kräftig geschüttelt wurde. Diese Emulsion wurde nicht wie zuvor auf eine größere Menge der wässrigen Phase gegeben.

Für die Versuchsreihen mit erhöhtem Präkursorgehalt betrug, wenn nicht anders angegeben, die AS-Konzentration in der Öl-Phase  $42.2 \text{ mmol l}^{-1}$  und die CTAB-Konzentration in der wässrigen Phase  $1 \text{ mmol l}^{-1}$ . Für die Versuchsreihen mit erhöhtem Präkursorgehalt wurde ausgehend von einem System mit 6 Gew.-% TEOS immer mehr Chlorcyclohexan durch TEOS ersetzt, bis schließlich die gesamte Öl-Phase aus TEOS und TBOT bestand. Es wurden Öl-Phasen mit TEOS-Gehalten von 6, 36, 66 und 96 Gew.-% hergestellt. Der TBOT-Gehalt wurde konstant bei 4 Gew.-% gehalten.

Für die Variation des pH-Wertes wurde die wässrigen CTAB-Lösung durch Zugabe von  $5 \text{ mmol l}^{-1}$  NaOH oder HCl auf pH-Werte von 11 beziehungsweise 3 eingestellt. Für die systematische Untersuchung des Einflusses von stark bis schwach sauren pH-Werten bei einem TEOS-Anteil von 96 % wurde der pH-Wert der wässrigen Lösungen durch Zugabe von HCl auf pH-Werte zwischen 1 und 6 eingestellt. Die HCl-Konzentrationen betragen  $500 \text{ mmol l}^{-1}$  (pH 0-1),  $50 \text{ mmol l}^{-1}$  (pH 2),  $5 \text{ mmol l}^{-1}$  (pH 3),  $0.5 \text{ mmol l}^{-1}$  (pH 5) und  $0.05 \text{ mmol l}^{-1}$  (pH 6).

#### **3.4.4 Skalierung und Präparation**

Für eine mengenmäßig hochskalierte Version der Herstellungsmethode wurde eine wässrige Phase mit  $1 \text{ mmol l}^{-1}$  CTAB und  $0.5 \text{ mmol l}^{-1}$  HCl hergestellt. Für die Öl-Phase wurde zunächst eine Mischung aus 96 Gew.-% TEOS und 4 Gew.-% TBOT hergestellt. Dieser Mischung wurde dann  $42.2 \text{ mmol l}^{-1}$  AS hinzugefügt.

Für die Herstellung der Emulsion wurden  $200 \mu\text{l}$  der Öl-Phase in 40 ml der wässrigen Phase gegeben und das zwei-Phasen-Gemisch mittels eines Heidolph-Dispergierers (SilentCrusher M) für 30 s mit 6000 Umdrehungen pro Minute emulgiert. Danach wurde die Probe für eine Woche ruhig stehengelassen. In

dieser Zeit bildete sich ein weißer Niederschlag am Boden des Probegefäßes.

Nach einer Woche wurde ein Lösemittelaustausch mit Aceton durchgeführt. Dafür wurde die wässrige Phase mittels einer Pasteur-Pipette vorsichtig entnommen und durch eine 1-prozentiges Aceton/Wasser-Gemisch ersetzt. Nach etwa 2 h, wurde dieser Schritt mit Aceton/Wasser-Gemischen von 5%, 10%, 20%, 50%, 70%, 80%, 90%, 95% und anschließend zweifach mit wasserfreiem Aceton wiederholt. Für die überkritische Trocknung wurde das überstehende Aceton entfernt und die Probe in einen porösen Probehälter gegeben. Die überkritische Trocknung erfolgte nach der in Abschnitt 3.1.11 beschriebenen Standardprozedur. Das nach der überkritischen Trocknung erhaltene Pulver wurde für die weitere Charakterisierung mittels Elektronenmikroskopie und FIB-Milling, sowie EDX, FT-IR, XRPD und für die Sorptionsanalyse verwendet.



---

## 4 Optische Untersuchungen der Tropfenform

Das folgende Kapitel beschäftigt sich mit der zeitlichen Entwicklung der Form eines Emulsionstropfens, dessen Oberfläche durch das Einbringen verschiedenartiger Amphiphile in die umgebende wässrige Phase und die Öl-Phase deformiert wird. Zunächst wird gezeigt, dass die entwickelte Methode für die Ermittlung von Formparametern mittels digitaler Bildbearbeitung, zweckmäßig ist, um die Dynamik und die Ausprägung der Formentwicklung zu untersuchen. Mit den gewonnenen Erkenntnissen werden daraufhin die Einflüsse verschiedener Parameter auf die Formentwicklung mit dem Ziel untersucht, Erkenntnisse über den Deformierungsmechanismus zu gewinnen. Es werden außerdem Ergebnisse aus Messungen der Grenzflächenspannung vorgestellt. Die Ergebnisse der Untersuchungen werden separat in Abschnitt 4.4 diskutiert. Die in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse wurden bereits in der Fachliteratur veröffentlicht.<sup>[123]</sup>

### 4.1 Konzeptnachweis

Durch Injektionsversuche an einer optischen Bank und anschließender Analyse von Bildern aus Zeitrafferaufnahmen wurden die quantitativen Formparameter Umfang (U), fraktale Dimension (FD) und Tröpfchenzahl (Z) gewonnen. Um die Zweckmäßigkeit der in Abschnitt 3.2 beschriebenen Methodik im Bezug auf die Unterscheidbarkeit zwischen Injektionen mit verschiedenem zeitlichen Ablauf aufzuzeigen, wird im vorliegenden Abschnitt die zeitliche Entwicklung der Formparameter anhand des Systems Stearinsäure/Bromcyclohexan ( $20 \text{ mmol l}^{-1}$ ) in CTAB/Wasser ( $50 \text{ } \mu\text{mol l}^{-1}$ ) beschrieben.

Abbildung 4.1 zeigt die Entwicklung der Formparameter und das Erscheinungsbild des Tropfens im Verlauf einer 70-minütigen Injektion. Die lichtmikroskopischen Aufnahmen zeigen, dass sich sofort nach Beginn der Injektion stachelförmige Auswüchse an der Tropfenoberfläche ausbilden, die sich nach dem Erreichen einer maximalen Länge zurückbilden und dann langsam als kleine Tröpfchen von der Tropfenoberfläche ablösen. Die Diagramme zeigen, dass sich die Ausbildung der

Stacheln am Anfang der Injektion in einem Anstieg des Tropfenumfangs und der fraktalen Dimension äußert. 6.4 Minuten nach Beginn der Injektion weisen die Graphen außerdem ausgeprägte Maximalwerte für den Tropfenumfang und die fraktale Dimension auf. Bei dem Tropfenumfang handelt es sich dabei um ein globales Maximum, bei der fraktalen Dimension lediglich um ein lokales Maximum. Zu diesem Zeitpunkt haben die Stacheln an der Oberfläche des Tropfens ihre maximale Länge erreicht. Danach beginnen die Stacheln zu kollabieren und der Umfang und die fraktale Dimension nehmen ab. Während der Wert für den Tropfenumfang danach auf einem niedrigen Niveau bleibt, steigt der Wert der fraktalen Dimension nach 25-30 Minuten wieder an. Die Ursache für dieses Verhalten liegt im Vorgehen bei der Präparation der Bilder für die Auswertung der Formparameter. Während für die Berechnung des Umfangs eine Maske verwendet wird, welche die Löcher im Grenzbereich der Tropfenprojektion nicht berücksichtigt, fließen die Löcher in die Berechnung der fraktalen Dimension mit ein. Die Entstehung von Löchern im Grenzbereich führt also zu einer Erhöhung der Fraktalen Dimension, während der berechnete Tropfenumfang unverändert bleibt. Im Gegensatz zum Tropfenumfang und der fraktalen Dimension weist die Entwicklung der Tröpfchenzahl weder ein Maximum noch einen Knickpunkt auf. Die Anzahl der sich ablösenden Tröpfchen nimmt stattdessen von Beginn der Injektion kontinuierlich zu.

Da die Peaks in der Entwicklung des Tropfenumfangs und der fraktalen Dimension stark ausgeprägt sind, sind diese Formparameter ein gutes Maß, um Injektionen mit unterschiedlichen Versuchsbedingungen miteinander zu vergleichen. Obwohl die Tröpfchenzahl keinen Maximalwert aufweist, stellt auch sie eine einfache und sehr direkte Möglichkeit dar, um verschiedene Injektionen miteinander zu vergleichen.

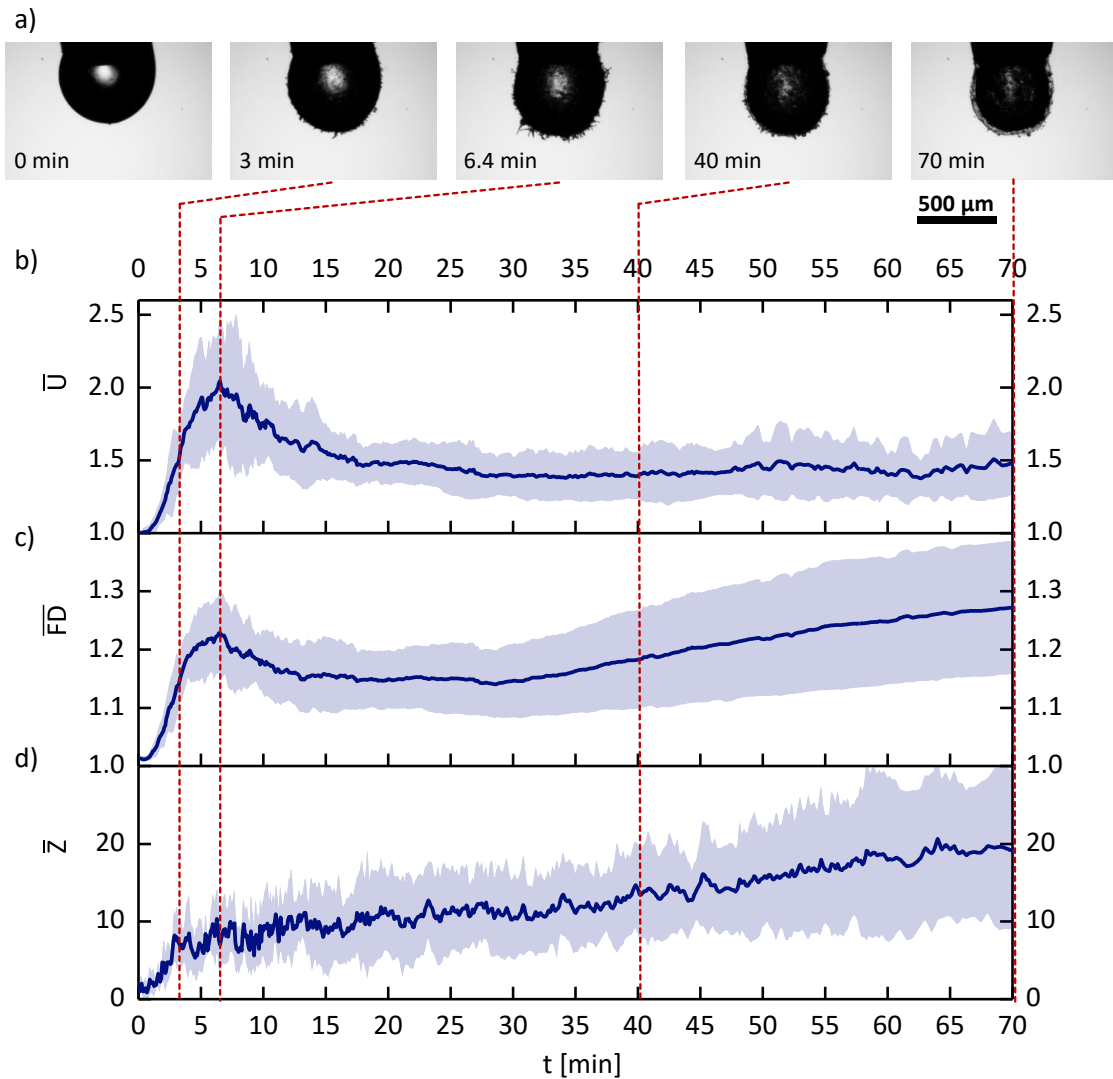


Abbildung 4.1 Formentwicklung eines Tropfens des Systems Stearinsäure/Bromcyclohexan ( $20 \text{ mmol l}^{-1}$ ) in CTAB/Wasser ( $50 \text{ } \mu\text{mol l}^{-1}$ ) im Laufe von 70 Minuten. a) Mikroskopische Aufnahmen des Tropfens einer repräsentativen Injektion zu verschiedenen Zeitpunkten. Zeitliche Entwicklung des Tropfenumfangs  $\bar{U}(t)$  (b), der fraktalen Dimension  $\bar{F}D(t)$  (c) und der Tröpfchenzahl  $\bar{Z}(t)$  (d) (vgl. Abschnitt 3.2.3). Die Diagramme zeigen den Mittelwert von fünf Injektionen mit der Standardabweichung als schraffierte Fläche.

## 4.2 Parameterstudie

Im folgenden Abschnitt wird der Einfluss verschiedener Parameter auf die Entwicklung der Formparameter untersucht.

### 4.2.1 Einfluss der Amphiphil-Konzentrationen

Der Einfluss der Konzentrationen von Stearinsäure  $c(SS)$  und  $c(CTAB)$  auf die

#### 4 Optische Untersuchungen der Tropfenform

Entwicklung der Tropfenform wurde in wiederholten Injektionen getestet. Zunächst sei darauf hingewiesen, dass Injektionssysteme, die nur eine der beiden oberflächenaktiven Substanzen enthalten, in neutralem Wasser keine Stachelbildung aufweisen. Im Folgenden werden daher nur Systeme beschrieben, die beide Substanzen enthalten. Injektionen mit demselben Parametersatz wurden stets mehrfach durchgeführt. Die folgende Diskussion bezieht sich auf den Durchschnitt mehrerer Injektionen.

Tabelle 4.1 Gemittelte Extremwerte der Formparameter für verschiedene Kombinationen der Tensidkonzentrationen  $c(\text{SS})$  und  $c(\text{CTAB})$ .

$c(\text{SS})$ [mmol/l]	$c(\text{CTAB})$ [ $\mu\text{mol/l}$ ]	$\bar{t}_{\text{max,U}}$ [s]	$s(\bar{t}_{\text{max,U}})$ [s]	$\bar{U}_{\text{max}}$	$s(\bar{U}_{\text{max}})$	$\bar{w}_U$ [%/min]	$s(\bar{w}_U)$ [%/min]	$\bar{t}_{\text{max,FD}}$ [s]	$s(\bar{t}_{\text{max,FD}})$ [s]	$\bar{FD}_{\text{max}}$	$s(\bar{FD}_{\text{max}})$
5	6.25	1126	283	1.33	0.01	1.82	0.43	1036	254	1.086	0.005
5	12.5	763	40	1.31	0.09	2.43	0.79	763	40	1.079	0.016
5	25	482	95	1.32	0.05	4.04	0.49	540	153	1.092	0.010
5	50	738	161	1.94	0.25	7.67	1.17	790	205	1.211	0.040
5	100	1359	209	1.37	0.18	1.72	0.94	1408	237	1.108	0.043
10	6.25	1322	69	1.89	0.35	4.01	1.37	1395	125	1.227	0.070
10	12.5	587	99	1.41	0.24	4.10	1.92	597	68	1.103	0.039
10	25	374	28	1.38	0.11	6.01	1.23	361	13	1.102	0.011
10	50	377	88	2.00	0.38	16.13	5.91	352	79	1.222	0.070
10	100	623	461	2.53	0.51	23.52	19.29	545	316	1.323	0.059
20	6.25	1176	283	2.20	0.42	6.02	0.95	1243	381	1.305	0.061
20	12.5	442	117	1.14	0.02	2.00	0.90	442	117	1.048	0.006
20	25	223	20	1.30	0.09	8.04	1.88	208	19	1.095	0.022
20	50	394	127	2.22	0.39	19.93	6.97	341	85	1.243	0.045
20	100	485	169	2.04	0.24	14.79	8.30	555	223	1.238	0.051
40	6.25	1365	611	2.04	0.40	4.72	1.54	1660	689	1.265	0.096
40	12.5	367	80	1.65	0.42	10.39	5.71	383	37	1.155	0.058
40	25	312	98	1.48	0.16	9.24	2.71	338	75	1.112	0.015
40	50	244	77	2.30	0.32	34.42	13.25	242	64	1.271	0.027
40	100	486	173	2.78	0.45	23.72	7.22	539	141	1.306	0.026

Alle Injektionen, die mit CTAB-Konzentrationen bis zu  $100 \mu\text{mol l}^{-1}$  durchgeführt wurden, zeigen einen ähnlichen Verlauf der Tropfenform und weisen einen Peak im zeitlichen Verlauf des Umfangs und der fraktalen Dimension auf. Tabelle 4.1 zeigt die numerischen Werte der gemittelten Extremwerte  $\bar{U}_{\text{max}}$ ,  $\bar{t}_{\text{max,U}}$ ,  $\bar{FD}_{\text{max}}$  und  $\bar{t}_{\text{max,FD}}$



und  $\bar{w}_U$ . In den meisten Fällen werden Maximalwerte  $\bar{U}_{\max}$  und  $\bar{FD}_{\max}$  nahezu gleichzeitig erreicht, was darauf hindeutet, dass beide Werte ein gutes Maß für die größte Strukturausprägung sind.

Ein anschauliches Bild kann über die in Abbildung 4.2 gezeigten Farbdarstellungen gewonnen werden, die  $\bar{U}_{\max}$  und  $\bar{FD}_{\max}$  für verschiedene Kombinationen der Tensidkonzentrationen zeigt. Maximale Werte des Tropfenumfangs und der fraktalen Dimension werden bei CTAB-Konzentrationen von 50 und 100  $\mu\text{mol l}^{-1}$  erreicht, wobei die entwickelten Stacheln im Durchschnitt eine Verdoppelung des Tropfenumfangs bewirken. Hohe Werte wurden auch bei CTAB-Konzentrationen von 6.25  $\mu\text{mol l}^{-1}$  beobachtet. Diese Werte treten jedoch viel später während der Tröpfcheninjektion auf, was zu einer deutlich geringeren Wachstumsrate führt als bei hohen CTAB-Konzentrationen.

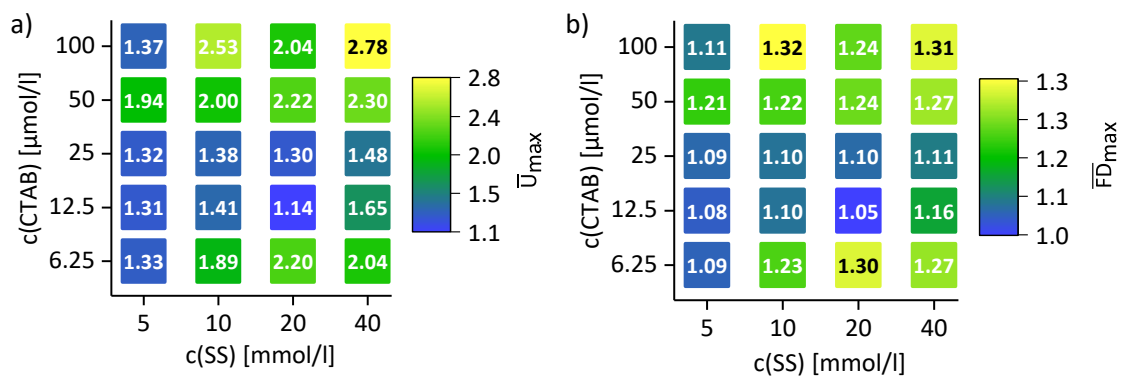


Abbildung 4.2 Maximalwerte des relativen Tropfenumfangs  $\bar{U}_{\max}$  und der fraktalen Dimension  $\bar{FD}_{\max}$  für verschiedene Kombinationen von Tensidkonzentrationen auf einer logarithmischen Skala.

Abbildung 4.3 zeigt die Wachstumsrate  $\bar{w}_U$  für verschiedene Kombinationen der Amphihil-Konzentrationen. Die Konzentrationen beider Tenside haben einen starken Einfluss auf die Wachstumsrate. Tendenziell steigt die Wachstumsrate sowohl mit steigender SS-Konzentration in der Öl-Phase als auch mit steigender CTAB-Konzentration in der wässrigen Phase. Bei einer SS-Konzentration von 40  $\text{mmol l}^{-1}$  und einer CTAB-Konzentration von 50  $\mu\text{mol l}^{-1}$  erreicht  $\bar{w}_U$  den höchsten Wert.

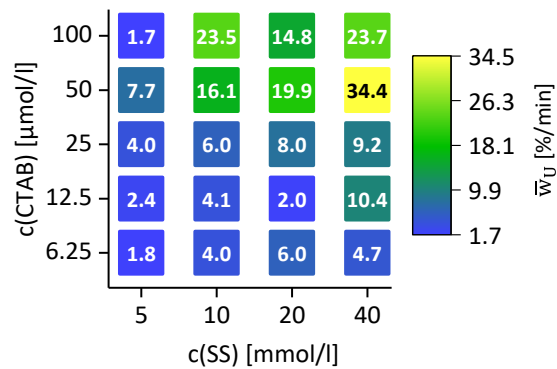


Abbildung 4.3 Wachstumsrate  $\bar{w}_U$  bei Injektionsbeginn für verschiedene Kombinationen von Tensidkonzentrationen auf einer logarithmischen Skala.

Bei höheren Konzentrationen wird die Grenzfläche schneller mit den oberflächenaktiven Molekülen gefüllt. Zum einen liegt dies daran, dass mehr Moleküle in unmittelbarer Nähe zur Phasengrenze zur Verfügung stehen, um in die Grenzfläche eingebaut zu werden. Zum anderen führt aber auch die Dissoziation der SS-Moleküle, deren Kopfgruppen an der Grenzfläche in Kontakt mit Wasser sind, zu einer elektrostatischen Anziehungskraft auf die kationischen CTAB-Moleküle. Letzteres erhöht die Geschwindigkeit, mit der CTAB-Moleküle in die Grenzflächenmembran eingebaut werden.<sup>[124]</sup> Abbildung 4.4 zeigt Tröpfchenmorphologien zum Zeitpunkt  $\bar{t}_{\max,U}$  für verschiedene Kombinationen von Tensidkonzentrationen. Die Bilder wurden zur Veranschaulichung aus einer repräsentativen Injektion von mehreren Injektionen mit demselben Parametersatz ausgewählt. Bei SS-Konzentrationen oberhalb von  $5 \text{ mmol l}^{-1}$  hängt die Morphologie nur geringfügig von der SS-Konzentration, aber stark von der CTAB-Konzentration ab. CTAB-Konzentrationen von  $6.25 \text{ μmol l}^{-1}$  führen zu dicken und gelegentlich sehr langen Stacheln, während CTAB-Konzentrationen von  $50$  und  $100 \text{ μmol l}^{-1}$  dünnere, einheitlichere und gleichmäßig verteilte Stacheln ergeben. Bei mittleren CTAB-Konzentrationen ist die Tröpfchenoberfläche nur spärlich mit kurzen Stacheln bedeckt.

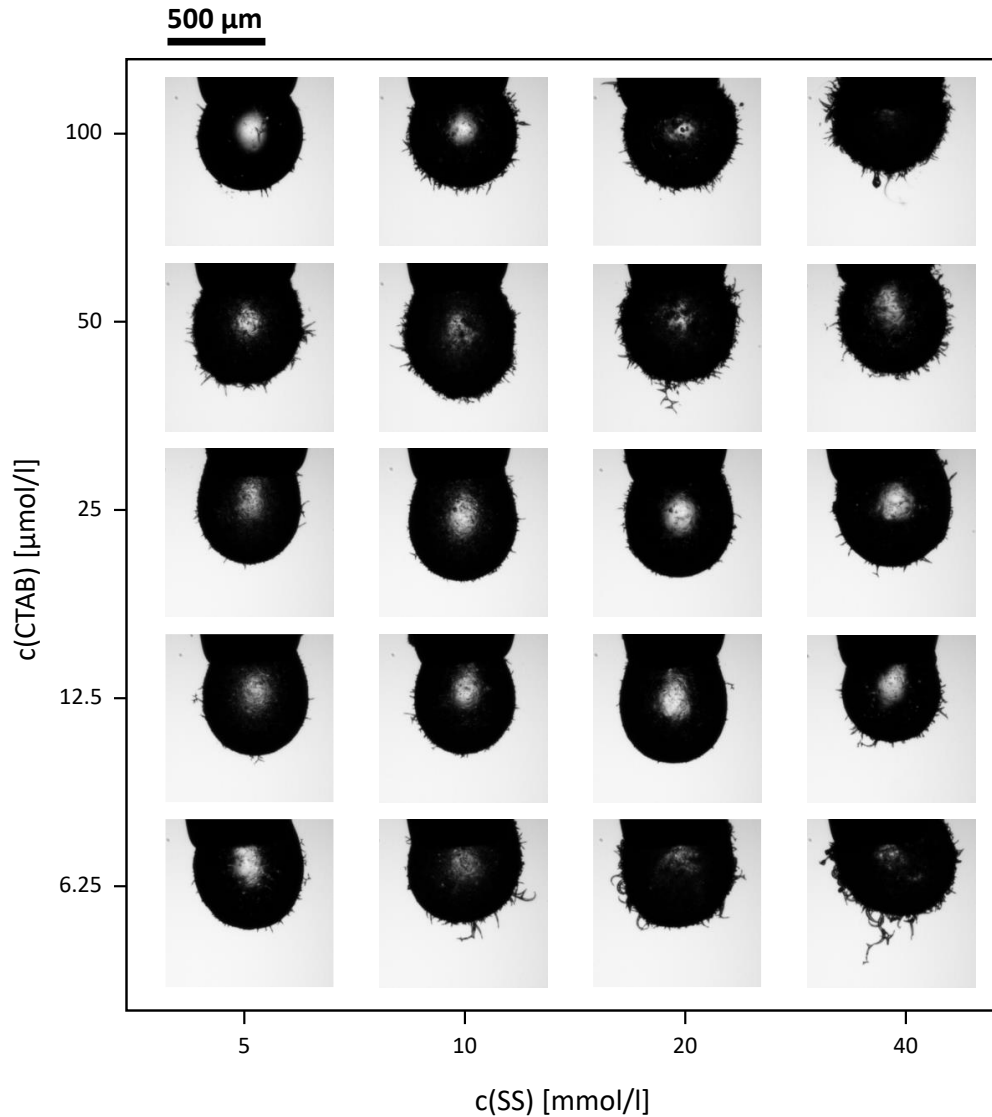


Abbildung 4.4 Repräsentative Tropfenmorphologie zum Zeitpunkt  $\bar{t}_{\text{max,U}}$  für verschiedene Kombinationen von Tensidkonzentrationen  $c(\text{SS})$  und  $c(\text{CTAB})$ .

Eine deutliche Tendenz zeigt auch die, für unterschiedliche Tensidkombinationen gemessene Anzahl der vom Muttertropfen abgelösten Tröpfchen nach 5, 10 und 20 min (Abbildung 4.5 und Tabelle A. 2). Die mittlere Tröpfchenzahl nimmt mit beiden Tensid-Konzentrationen zu und erreicht den höchsten Wert stets bei einer SS-Konzentration von  $40 \text{ mmol l}^{-1}$  und bei einer CTAB-Konzentration von  $100 \mu\text{mol l}^{-1}$ . Tendenziell nimmt die gemessene Tröpfchenzahl bis 20 min mit der Zeit zu.

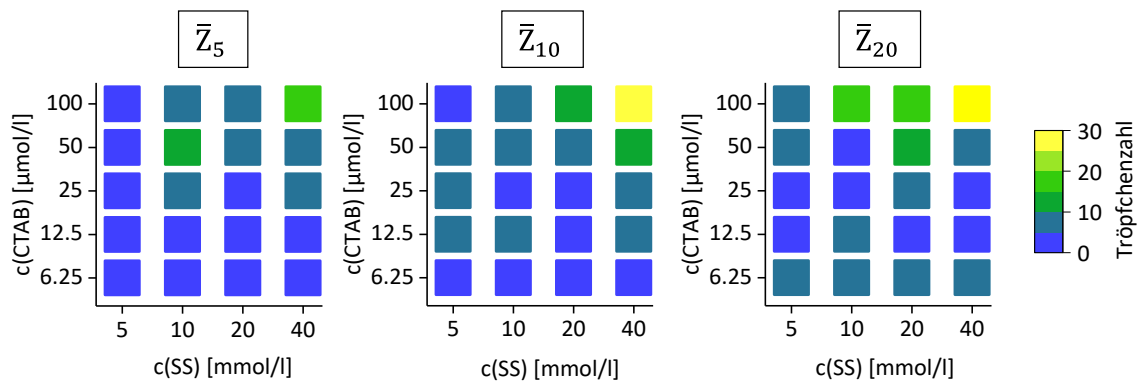


Abbildung 4.5 Grafische Darstellung der mittleren Tröpfchenzahlen nach 5, 10 und 20 min für unterschiedliche Tensidkombinationen.

Bei CTAB-Konzentrationen von mehr als  $100 \mu\text{mol l}^{-1}$  ändert sich die Entwicklung der Tröpfchenmorphologie im Laufe der Zeit deutlich und die Kurven der Formparameter haben einen anderen Verlauf als in den bisherigen Darstellungen gezeigt. Abbildung 4.2 zeigt, dass CTAB-Konzentrationen von 50 und  $100 \mu\text{mol l}^{-1}$  zu hohen Werten für den maximalen Umfang führen. Aus Abbildung 4.6 geht jedoch hervor, dass bei weiterer Erhöhung der CTAB Konzentration der maximale Umfang zunächst bis  $200 \mu\text{mol l}^{-1}$  abnimmt und dann wieder ansteigt. Ein ähnliches Verhalten zeigt sich für den Verlauf der fraktalen Dimension. Die ebenfalls in Abbildung 4.6 dargestellten Tröpfchenzahlen für 500 und  $2000 \mu\text{mol l}^{-1}$  sind um zwei Größenordnungen höher als die für niedrigere CTAB-Konzentrationen. Dieses Verhalten kann auf die Entwicklung unterschiedlicher Morphologien zurückgeführt werden. Die Ausprägung der Stachelbildung nimmt bis zu  $200 \mu\text{mol l}^{-1}$  CTAB ab. Eine Erhöhung der CTAB-Konzentration auf  $500 \mu\text{mol l}^{-1}$  CTAB führt dazu, dass der Tropfen in der Mitte zunehmend weniger durchsichtig wird, was auf eine erhöhte Oberflächenrauheit hindeutet. Bei  $500 \mu\text{mol l}^{-1}$  CTAB dehnt sich der Tropfen stark aus, was den unterschiedlichen Verlauf der Tropfenumfangskurve ohne ausgeprägten Peak erklärt. Bei einer Konzentration von  $2000 \mu\text{mol l}^{-1}$  ist der Tropfen im Zentrum wieder durchscheinend und ist schnell von einer gelartigen Korona aus einem zusammenhängenden Aggregat umgeben. Dieses Aggregat verhindert ein eindeutiges Erkennen der ablösenden Tröpfchen und ein Unterscheiden vom Muttertropfen. Zu Beginn der Injektion führt das sich bildende Aggregat zu einer starken Vergrößerung des Umfangs. Im weiteren Verlauf der Injektion werden die dichteren Bereiche des Aggregats als separate Tröpfchen

erkannt und verursachen einen starken Anstieg der gemessenen Tröpfchenzahl. Die Ursache des beobachteten Aggregates könnte die Bildung von CTAB-Mizellen sein, die sich in wässrigen Lösungen oberhalb einer CTAB-Konzentration von  $0.88 \text{ mmol l}^{-1}$  bilden.<sup>[125]</sup> CTAB-Mizellen in unmittelbarer Nähe der Grenzfläche könnten signifikante Mengen an Öl aufnehmen, und den herrschenden Mechanismus der spontanen Emulgierung gegenüber niedrigeren CTAB-Konzentrationen drastisch verändern. In der Literatur würde man in einem solchen Falle von einem diffusionsgesteuerten Prozess mit lokal übersättigten Bereichen sprechen.<sup>[95]</sup>

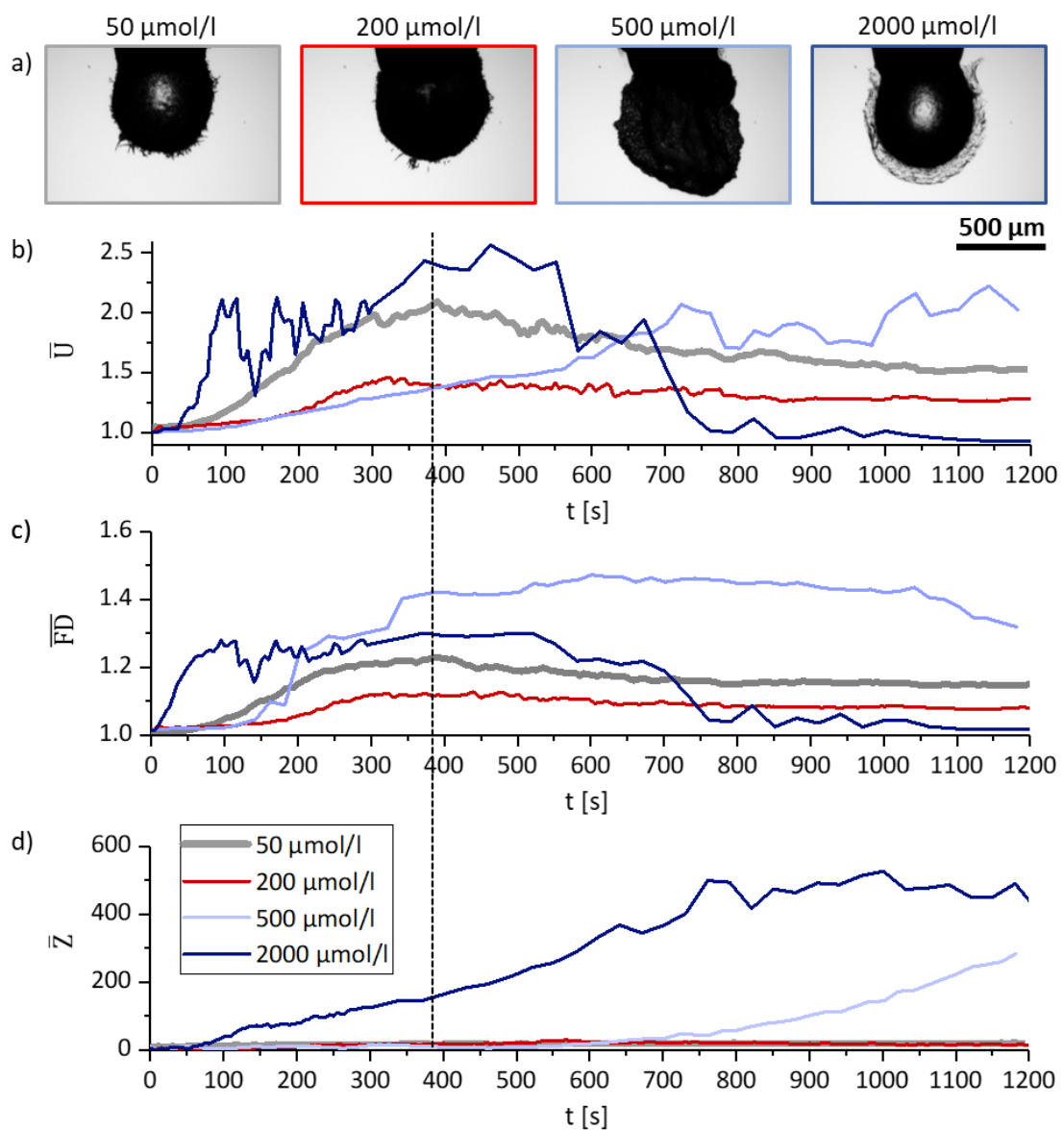


Abbildung 4.6 Injektionen mit  $20 \text{ mmol l}^{-1}$  SS und hohen CTAB-Konzentrationen. a) Mikroskopische Aufnahmen der Tröpfchen nach 380 s. b) zeitliche Entwicklung des Umfangs, c) der fraktalen Dimension und d) der Tröpfchenzahl. (Für Standardabweichungen siehe Abbildung A. 3)

Der starke Einfluss der Tensidkonzentration auf die Wachstumsrate und die Tröpfchenmorphologie zeigt, dass die unterschiedliche Adsorption beider Amphiphile an der Grenzfläche eine entscheidende Rolle beim Deformierungsmechanismus spielt. Wenn Stearinsäure- und CTAB-Moleküle die Oberfläche des Tröpfchens besiedeln, bilden sie eine Grenzflächenmembran, deren Zusammensetzung von der Konzentration und der Adsorptionsdynamik der verschiedenen Amphiphile abhängig ist.<sup>[126]</sup> Es ist bekannt, dass die Zusammensetzung einer Grenzflächenmembran deren viskoelastischen Eigenschaften bestimmt.<sup>[127-129]</sup> Dieser Sachverhalt legt nahe, dass die Viskoelastizität der Grenzflächenmembran der entscheidende Parameter ist, der für die Ausbildung unterschiedlicher Tröpfchenmorphologien verantwortlich ist. Veranschaulicht könnte man sich vorstellen, dass ein erhöhter Anteil an CTAB in der Grenzflächenmembran dazu führt, dass die Grenzfläche sich leichter verformen lässt. Die Ausbildung von Stacheln würde so mit höherer CTAB-Konzentration erleichtert und zu längeren und dünneren Stacheln beziehungsweise zu einer leichteren Ablösung kleinerer Tröpfchen führen. Eine Möglichkeit, diese Hypothese zu verifizieren, wären umfangreiche Messungen der rheologischen Eigenschaften von SS/CTAB-Langmuirschichten an Wasser/Luft-Grenzflächen. Messungen der Scherviskosität von SS/CTAB-Monolagen mit unterschiedlichen Zusammensetzungen könnten so den Einfluss des CTAB-Anteils auf die Grenzflächenviskosität aufklären. Für aussagekräftige Messungen müssten sich die Langmuirschichten dabei im Gleichgewicht befinden. Da bei der Dilatationsrheologie bei der Ausdehnung der Grenzfläche neue CTAB-Moleküle aus der Subphase an der Grenzfläche adsorbieren würden, wären Messungen mittels Scherrheologie für dieses Vorhaben zu bevorzugen.

Aufgrund der gut reproduzierbaren Ergebnisse und der ausgeprägten Stachelbildung des Injektionssystems mit der Zusammensetzung  $50 \mu\text{mol l}^{-1}$  CTAB und  $20 \text{mmol l}^{-1}$  SS wird im Folgenden der Einfluss verschiedener anderer Parameter auf die Formentwicklung ausschließlich dieses Systems vorgestellt.

### 4.2.2 Einfluss des pH-Wertes

In Abschnitt 1.2 wurde erläutert, dass die Entstehung einer Grenzflächeninstabilität

wesentlich davon abhängt, dass oberflächenaktive Moleküle durch chemische Reaktionen unmittelbar an der Phasengrenzfläche entstehen. In dem vorliegenden System wird angenommen, dass die Deprotonierung der Kopfgruppe der Stearinsäuremoleküle, die sich an der Öl-Wasser-Grenzfläche befinden, die Ursache für die Instabilität und die Stachelbildung ist. Stearinsäure hat eine geringe Löslichkeit in Wasser<sup>[130]</sup> und eine geringe Tendenz, den Öltropfen oder die Grenzfläche zu verlassen. Der Deprotonierungsgrad von aliphatischen Carbonsäuren in Monolagen hängt vom pH-Wert ab und wird durch den  $pK_S$ -Wert der Säure bestimmt (vgl. Abschnitt 2.1.3.4). Für Stearinsäure wurden in der Literatur  $pK_S$ -Werte zwischen 8.0 und 10.15 angegeben. [64, 75, 78-80]

Der Einfluss des pH-Wertes auf die Entwicklung der Zusammensetzung  $50 \mu\text{mol l}^{-1}$  CTAB und  $20 \text{ mmol l}^{-1}$  Stearinsäure wird im Folgenden untersucht. Abbildung 4.7 zeigt Tropfen des Injektionssystems bei pH 2 und pH 12. In einer sauren wässrigen Phase (pH 2) ist keine Deformierung der Grenzfläche zu beobachten. In basischen wässrigen Lösungen (pH 12) zerfällt der Injektionstropfen sofort in eine Vielzahl winziger Tröpfchen, ohne dass sich zuvor stachelige Auswüchse an der Tropfenoberfläche herausbilden. Der Tropfen verhält sich bei beiden pH-Werten genauso, wenn keinerlei CTAB in der wässrigen Phase vorhanden ist. CTAB hat demnach im stark sauren und stark basischen Milieu keinen Einfluss auf den Deformierungsmechanismus.

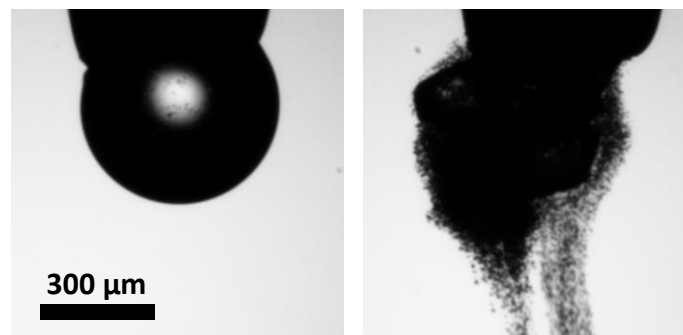


Abbildung 4.7 Mikroskopische Aufnahmen von Tröpfchen des Injektionssystems  $20 \text{ mmol l}^{-1}$  SS in  $50 \mu\text{mol l}^{-1}$  CTAB bei pH 2 (links) und pH 12 (rechts).

In einer stark sauren Umgebung findet keine Deprotonierung der Stearinsäuremoleküle statt, sodass die oberflächenaktive Spezies nicht direkt an der Grenzfläche erzeugt wird sondern die Fettsäuremoleküle lediglich an der Grenzfläche adsorbieren. In diesem Fall wird keine Grenzflächeninstabilität

ausgelöst. Dieses Verhalten ist unabhängig davon, ob CTAB-Moleküle in der wässrigen Phase vorhanden sind oder nicht.

In stark basischen wässrigen Lösungen zerfällt der Muttertropfen schnell in eine Vielzahl winziger Tröpfchen. Dies ist auch der Fall, wenn kein CTAB in der wässrigen Phase vorhanden ist. Dieses Phänomen ist typisch für Fettsäuren und wurde erstmals von Johannes Gad bei einem Laurinsäurehaltigen Öl-Tropfen in basischer Umgebung beobachtet.<sup>[20, 131-132]</sup> Für diesen Fall der spontanen Emulgierung werden in der Fachliteratur abwechselnd Grenzflächenturbulenzen, oder negative Grenzflächenspannungen, oder beides verantwortlich gemacht.<sup>[91, 95, 133]</sup> Wie in Abschnitt 2.1.5 erläutert, werden grenzflächennahe Turbulenzen durch lokale Gradienten der Grenzflächenspannung erzeugt. Diese wiederum werden für den vorliegenden Fall durch die Dissoziation der Stearinsäuremoleküle verursacht, welche die Grenzflächenaktivität der Stearinsäure plötzlich stark erhöht. Die nun negativ geladenen Carboxylatanionen führen außerdem zu einer elektrostatischen Abstoßung und somit zu einer Erhöhung des Oberflächendrucks, welcher eine Ausdehnung der Grenzfläche begünstigt.<sup>[124]</sup> In der Literatur wurde für den Fall von pH-Werten oberhalb des  $pK_s$  der Fettsäure ebenfalls ein diffusionsgesteuerter Prozess nach dem „*diffusion and stranding*“-Mechanismus vorgeschlagen, da die Wasserlöslichkeit der Stearinsäure durch die Dissoziation steigt und die Moleküle die Grenzfläche leichter in Richtung der wässrigen Phase verlassen könnten.<sup>[95]</sup> So könnte es dort zu übersättigten Bereichen kommen, die in der wässrigen Phase zur Kondensation von Öl-Tröpfchen führen.

Die Präsenz von CTAB in der wässrigen Phase hat in stark saurer oder basischer Umgebung, wie oben beschrieben, keinen Einfluss auf die Strukturierung der Grenzfläche. Die Dissoziation der Stearinsäure ist eine Voraussetzung für die hydrodynamische Instabilität an der Grenzfläche, eine vollständige Dissoziation der Stearinsäuremoleküle verhindert jedoch die Ausbildung von Stacheln.

Im Folgenden soll untersucht werden, wie sich unterschiedliche Dissoziationsgrade auf die Strukturierung der Grenzfläche auswirken. Abbildung 4.8 veranschaulicht, dass in einem Injektionssystem mit der Zusammensetzung  $50 \mu\text{mol l}^{-1}$  CTAB und  $20 \text{mmol l}^{-1}$  Stearinsäure schon kleine Änderungen des pH-Wertes die Formentwicklung des Tropfens drastisch beeinflussen. Bei einem pH-Wert von 7



bilden sich an der Tropfenoberfläche kleine ölgefüllte Tröpfchen, die größer werden und sich schnell von der Grenzfläche ablösen, was zu einem drastischen Anstieg der Tröpfchenzahl führt. In diesem Fall ähnelt die Form der Oberflächenverformungen eher Kugeln als Stacheln. Dies erklärt, warum bei 900 s der Umfang ähnlich und gleichzeitig die fraktale Dimension deutlich höher ist als bei den Tröpfchen bei pH 6. Eine Instabilität wird auch bei einem pH-Wert von 5 beobachtet, allerdings geschieht dies mit einer geringeren Geschwindigkeit und es werden nur wenige Stacheln beobachtet, was sich in niedrigeren Werten der fraktalen Dimension und des Umfangs äußert. Wenn man davon ausgeht, dass der  $pK_s$ -Wert von Stearinsäure in einer Monolage zwischen 8.0 und 10.15 liegt, bedeutet dies, dass in den vorliegenden Fällen zunächst nur eine Minderheit der Stearinsäuremoleküle dissoziiert vorliegt. Es ist jedoch wahrscheinlich, dass sich der Einbau von  $CTA^+$ -Kationen in die Grenzflächenmembran auf den  $pK_s$ -Wert der Stearinsäure auswirkt, und damit den vorliegenden Ionisierungszustand verändert.<sup>[73]</sup>

Es ist bekannt, dass sich der Deprotonierungsgrad der Stearinsäuremoleküle auf die Struktur und die Eigenschaften einer Fettsäure Monoschicht auswirkt.<sup>[134-136]</sup> Ein hoher Deprotonierungsgrad bewirkt, dass sich die Carboxylatanionen gegenseitig abstoßen und die Moleküle an der Grenzfläche weniger dicht gepackt sind. Liegt der pH-Wert nahe dem  $pK_s$ -Wert, sind etwa 50 % der Säuregruppen im adsorbierten Film protoniert. Die zusätzliche Ion-Dipol-Wechselwirkung zwischen den ionisierten und nicht-ionisierten Säuregruppen sorgt dafür, dass die Moleküle näher aneinanderrücken.<sup>[71]</sup> Tatsächlich konnte gezeigt werden, dass Moleküle einer Fettsäure-Monolage am dichtesten gepackt sind, wenn der pH-Wert der Lösung nahe dem  $pK_s$ -Wert der Fettsäure liegt. Mit einer dichtgepackten Monolage geht zudem eine erhöhte Grenzflächenviskosität einher.<sup>[71]</sup> Demzufolge kann man davon ausgehen, dass die viskoelastischen Eigenschaften der Grenzflächenmembran vom pH-Wert der wässrigen Phase abhängig sind.<sup>[137-138]</sup> Die veränderte Tropfenmorphologie bei einem pH-Wert von 7, welcher näher am  $pK_s$ -Wert der Stearinsäure liegt, könnte somit ein Anzeichen für eine größere Grenzflächenviskosität sein, sodass sich statt feiner Stacheln eher kugelförmige Tröpfchen an der Oberfläche bilden.

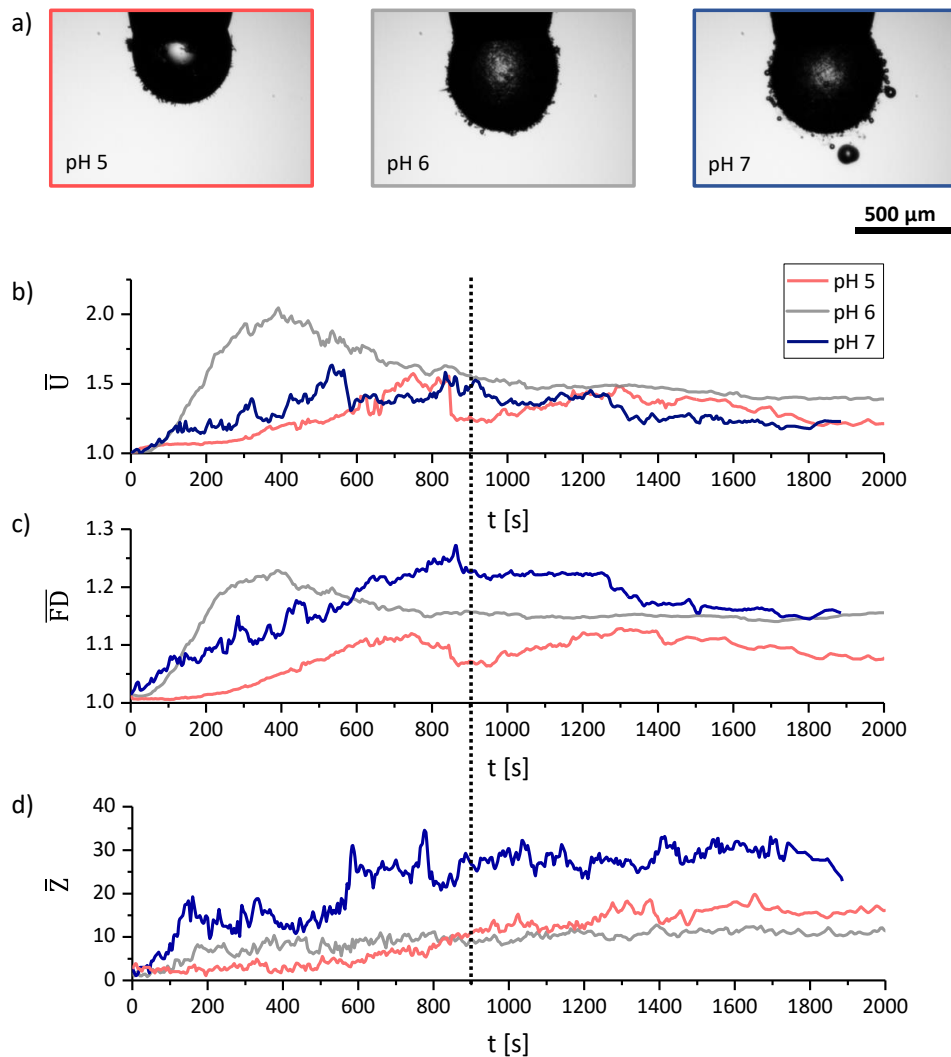


Abbildung 4.8 Morphologieentwicklung eines Injektionssystems mit der Zusammensetzung  $50 \mu\text{mol l}^{-1}$  CTAB und  $20 \text{mmol l}^{-1}$  Stearinsäure bei verschiedenen pH-Werten. a) Mikroskopische Aufnahmen von repräsentativen Tröpfchen nach 900 Sekunden. b) Relativer Umfang, c) fraktale Dimension und d) Tröpfchenzahl. (Zur besseren Lesbarkeit ist die Standardabweichung in Abbildung A. 4 des Anhangs dargestellt)

### 4.2.3 Einfluss der Ionenstärke

Abbildung 4.9 zeigt die Entwicklung des Tropfenumfangs, wenn der wässrigen Phase Natriumchlorid zugesetzt wird. Geringe Salzzugaben reichen aus, um die Entwicklung der Tropfenmorphologie signifikant zu verändern. Die Salzzugabe führt zu einem Formverlauf mit weniger ausgeprägten Stacheln, was zu einer Reduzierung des Umfangs und der fraktalen Dimension im Laufe der Injektion führt. Ein signifikanter Unterschied in der Tröpfchenzahl ist dabei nicht zu beobachten. Mit zunehmendem Salzgehalt wird die Morphologie der Tröpfchen weniger stachelig und in der Mitte weniger durchscheinend, was ein Zeichen für eine

Oberfläche mit einer Rauigkeit auf einer kleineren Größenskala ist.

Man könnte annehmen, dass Na-Kationen die Ladung der Stearat-Anionen an der Grenzfläche ausgleichen und dadurch mit CTA<sup>+</sup>-Ionen in Konkurrenz treten, was sich vermindern auf die Stachelbildung auswirken könnte. Jedoch weisen einwertige Natriumionen eine geringe Tendenz zur Komplexbildung mit Carboxylaten auf und haben dementsprechend einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Monolagenstruktur.<sup>[139]</sup> Zudem ist die elektrostatische Wechselwirkung zwischen Stearat-Anionen und CTA<sup>+</sup>-Kationen nicht die Ursache für die Adsorption von oberflächenaktiven CTAB-Molekülen, sondern unterstützt diese nur.

Ein Aspekt, der für die Tropfenmorphologie eine wichtigere Rolle spielt, ist der Aussalzeffekt der CTAB-Moleküle durch Elektrolytzugabe. In wässrigen Lösungen eines kationischen Tensids, wie CTAB, erhöht die Zugabe von Salz die Adsorption von Tensidmolekülen an hydrophoben Oberflächen.<sup>[57, 59]</sup> So führt beispielsweise die Zugabe von Salz zu einer Erhöhung der Adsorptionsaktivität von CTAB in Arachidinsäure-Monoschichten in einer Langmuir-Filmwaage.<sup>[124]</sup> Dies liegt daran, dass das Salz den Entropieverlust bei der Adsorption der CTAB-Moleküle an der Grenzfläche verringert, weil sich mehr Tensidmoleküle zur Grenzfläche bewegen können, ohne dass Bereiche in der Lösung entstehen, die eine geringere Salzkonzentration aufweisen. Dieser Sachverhalt legt nahe, dass sich die Salzzugabe ähnlich auf die Morphologieentwicklung auswirkt, wie eine Erhöhung der CTAB-Konzentration. Tatsächlich erkennt man beim Vergleich mit CTAB-Konzentrationen von 200 und 500  $\mu\text{mol l}^{-1}$  gewisse Parallelen, zum Beispiel in der Abnahme der Stachelausprägung und der erhöhten Rauigkeit. Die Zugabe von Salz bewirkt also eine Änderung der Zusammensetzung der kationischen Grenzflächenmembran die einer Erhöhung der CTAB-Konzentration gleichkommt.

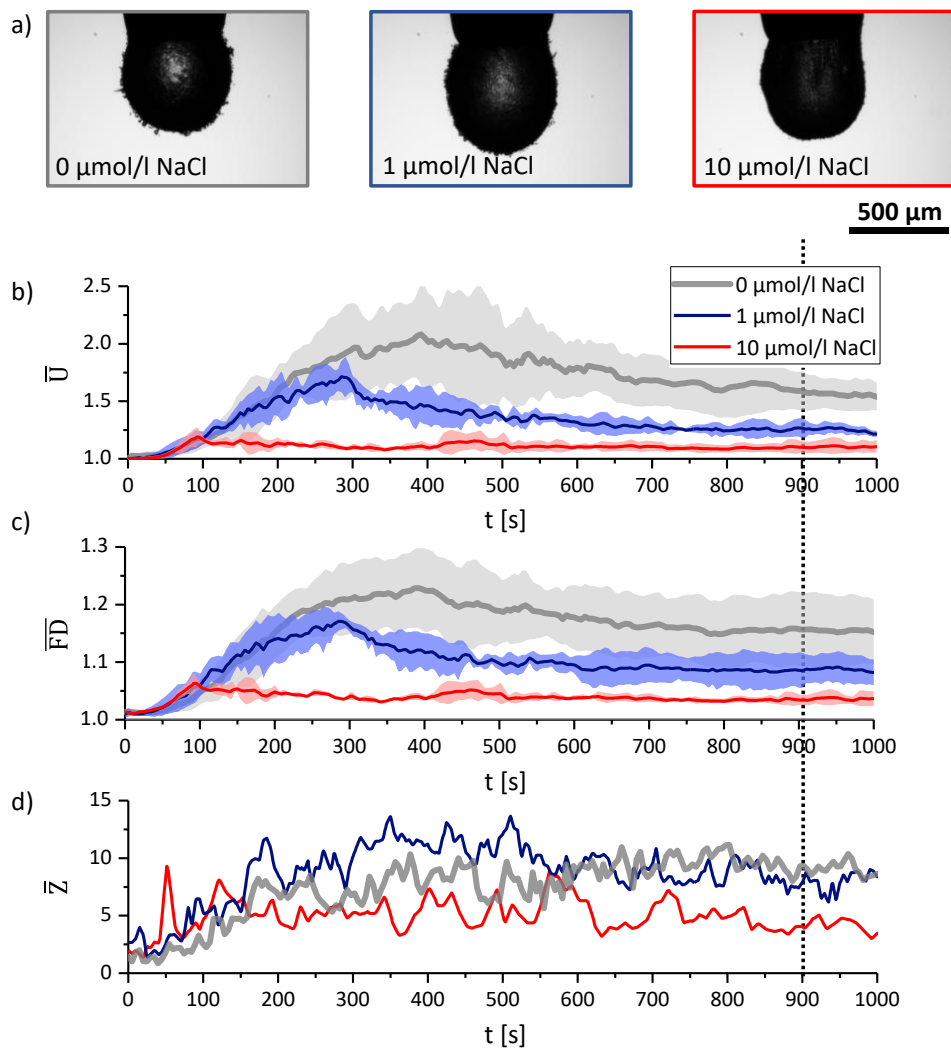


Abbildung 4.9 Einfluss der Zugabe von Natriumchlorid auf die Formparameter eines Tropfens mit  $20 \text{ mmol l}^{-1}$  Stearinsäure in einer  $50 \text{ µmol l}^{-1}$  CTAB-Lösung. a) Darstellung des Tropfens nach 900 s. b) Relativer Umfang, c) fraktale Dimension und d) Tröpfchenzahl (Standardabweichung in Abbildung A. 5).

### 4.2.4 Einfluss von Ethanol

Abbildung 4.10 zeigt den Einfluss eines kurzkettigen Alkohols (Ethanol) in der wässrigen Phase auf die Formentwicklung eines Tropfens mit der Zusammensetzung  $20 \text{ mmol l}^{-1}$  Stearinsäure in  $50 \text{ µmol l}^{-1}$  CTAB. Auch in diesem Fall zeigt sich die eindeutige Tendenz, dass eine Erhöhung des Ethanolgehaltes zwischen 0 und 10 % die Bildung von langen Stacheln reduziert, was zu einer Reduzierung des Umfangs und der fraktalen Dimension im Laufe der Injektion führt. Ein signifikanter Unterschied in der Tröpfchenzahl ist auch hier nicht zu beobachten. Im Gegensatz zu einer Erhöhung der Salzkonzentration oder der CTAB-

Konzentration führt die Zugabe von Ethanol nicht zu einer Verringerung der Lichtdurchlässigkeit, was darauf hindeutet, dass sich die Rauigkeit der Oberfläche nicht vergrößert. Ethanolkonzentrationen von über 10 % verhindern die Ausbildung eines stabilen Tropfens, sodass keine Injektionsexperimente mit höheren Ethanolgehalten durchgeführt werden konnten. Ethanol wirkt als Co-Lösungsmittel und erhöht die Löslichkeit von Bromcyclohexan in Wasser.<sup>[140]</sup> Die Stearinsäure kann dadurch in die wässrige Phase übergehen und den Muttertropfen verlassen. Die Ausbildung von langen stachelartigen Auswüchsen an der Tropfenoberfläche wird dadurch erschwert.

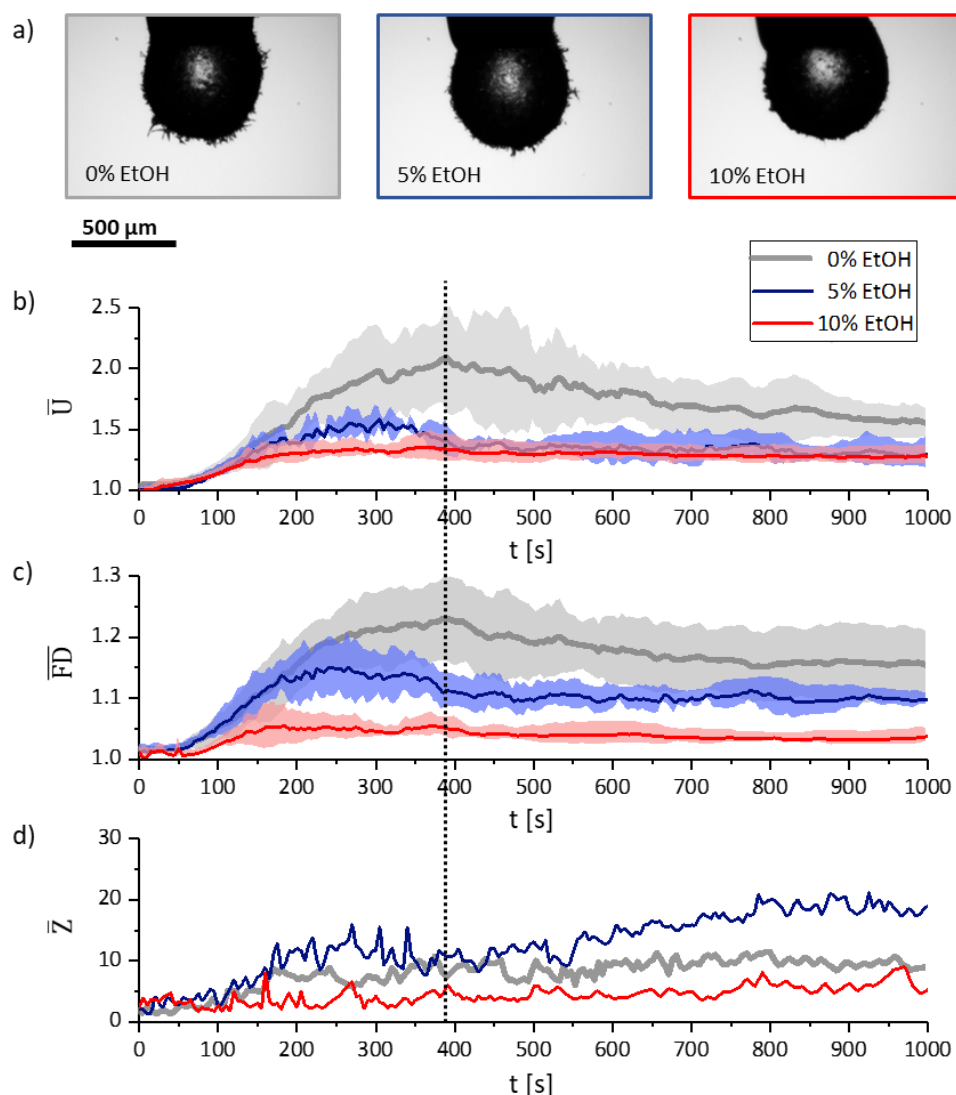


Abbildung 4.10 Einfluss der Zugabe von verschiedenen Mengen Ethanol auf a) die Morphologie nach 380 s, b) den Umfang, c) die fraktale Dimension und d) die Tröpfchenzahl eines Injektionssystems mit  $20 \text{ mmol l}^{-1}$  Stearinsäure und  $50 \text{ } \mu\text{mol l}^{-1}$  CTAB. (Standardabweichung der Tröpfchenzahl in Abbildung A. 6)

### 4.2.5 Einfluss der Viskosität

Bei der Mehrzahl der bisher beschriebenen Prozessparameter, nämlich dem pH-Wert, der Salz- und der Ethanolkonzentration, wurde die wässrige Phase des Injektionssystems verändert. Ein weiterer wichtiger Parameter, der den Grad der Stachelbildung beeinflusst, ist die Scherviskosität der unpolaren Phase. Die Scherviskosität wurde durch Auflösen verschiedener Mengen von Polystyrol (PS) in Bromcyclohexan mit  $20 \text{ mmol l}^{-1}$  Stearinsäure eingestellt. Polystyrol wurde gewählt, weil es in einer vorangegangenen Studie erfolgreich zur Beeinflussung der Partikelmorphologie eingesetzt wurde.<sup>[42]</sup> Abbildung 4.11 zeigt die Viskosität der PS-haltigen organischen Phase und die Entwicklung des Tropfenumfangs bei Injektionen mit derselben organischen Phase in  $50 \text{ } \mu\text{mol l}^{-1}$  CTAB-Lösung. Dabei ist zu beobachten, dass eine erhöhte Scherviskosität zu einem geringeren maximalen Tropfenumfang und zu einer insgesamt geringeren Strukturausprägung führt.

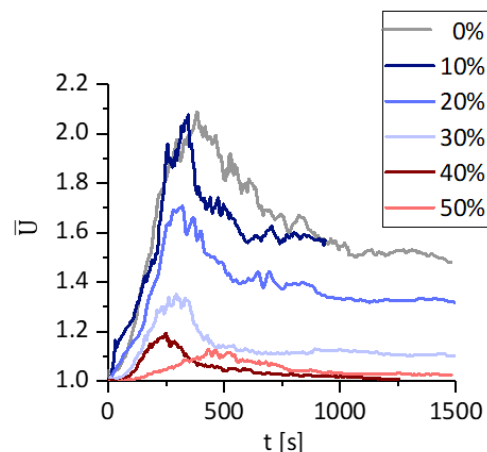


Abbildung 4.11 Entwicklung des relativen Tropfenumfangs in Abhängigkeit vom PS-Gehalt. (Standardabweichungen in Abbildung A. 7)

Der geringere Tropfenumfang geht mit einer verminderten Wachstumsrate einher (Vgl. Tabelle 4.2). Die Messungen zeigen, dass die Viskosität der unpolaren Phase einen starken Einfluss auf die Grenzflächenverformungen hat.

Auch bei diesem Verhalten liegt eine Erklärung mithilfe der Deformationseigenschaften der Grenzfläche nahe, welche stark von der Viskosität der Öl-Phase beeinflusst werden.<sup>[30, 86, 141]</sup> Bei Messungen der viskoelastischen Eigenschaften einer Grenzfläche müssen daher üblicherweise von der Messgeometrie abhängige Korrekturrechnungen durchgeführt werden, um den

Einfluss der angrenzenden Phasen herauszurechnen.<sup>[142]</sup> Mit höherer Viskosität der Öl-Phase nimmt der Widerstand der Grenzfläche gegenüber einer Verformung zu, was die Ausbildung von längeren Stacheln behindert.

Tabelle 4.2 Wachstumsrate und Scherviskosität in Abhängigkeit des PS-Gehaltes in der organischen Phase bei Injektionen im System 20 mmol l<sup>-1</sup> Stearinsäure und 50 μmol l<sup>-1</sup> CTAB.

PS-Gehalt [%]	$\bar{w}_U$ [%/min]	$s(\bar{w}_U)$ [%/min]	Viskosität [mPas]	$s(\text{Viskosität})$ [mPas]
0	19.93	6.97	2.63	0.03
10	28.28	9.27	13.66	0.03
20	16.75	4.96	32.38	0.02
30	7.51	3.20	242.80	0.92
40	5.60	1.75	851.97	2.03
50	2.07	0.78	4455.33	18.77

#### 4.2.6 Variation der Amphiphile und des Lösemittels

In diesem Abschnitt soll untersucht werden, wie flexibel das Injektionssystem gegenüber geringfügigen Änderungen der Amphiphilgeometrie und des Lösemittels ist. Dazu wurde eine Auswahl an Fettsäuren und kationischen Tensiden getroffen, die in ihrer Kohlenstoffkettenlänge variieren. Es wurde außerdem eine Reihe von Tensiden untersucht, die sich in ihrem Aufbau stärker von dem zuvor verwendeten CTAB unterscheiden. So haben zum Beispiel DODAB und DDDAB zwei hydrophobe Kohlenwasserstoffreste anstatt einem, ODA ist keine Fettsäure, sondern ein Öl-lösliches Tensid und SDS hat eine negative Kopfgruppenladung.

Die Ausbildung von stachelförmigen Morphologien wird für eine Vielzahl an Fettsäuren und kationischen Tensiden beobachtet. Tabelle 4.3 gibt einen Überblick über verschiedene Kombinationen von Fettsäuren und kationischen quartären Ammoniumtensiden; der Tabelle ist zu entnehmen, ob Tröpfcheninjektionen eine Grenzflächeninstabilität mit der Besonderheit einer Stachelbildung aufweisen. Eine Stachelbildung wird nur bei kationischen Tensiden mit einer Kettenlänge von über 12 Kohlenstoffatomen, und bei Fettsäuren mit einer Kettenlänge von über 14 Kohlenstoffatomen beobachtet. Bei kationischen Tensiden mit Kettenlängen von mehr als 12 Kohlenstoffatomen nimmt die Wachstumsrate mit abnehmender

#### 4 Optische Untersuchungen der Tropfenform

Kohlenstoffkettenlänge zu, was wahrscheinlich auf die schnellere Diffusion zurückzuführen ist. Die schnellste Wachstumsrate und die längsten Stacheln wurden für Stearinsäure beobachtet. Die Wahl der Fettsäure hat einen größeren Einfluss auf den maximalen Umfang als die Wahl des kationischen Tensids. Der Einfluss der Fettsäure auf die Wachstumsrate und  $\bar{t}_{\max,U}$  ist weniger ausgeprägt als der des kationischen Tensids.

Tabelle 4.3 Stachelbildung verschiedener Kombinationen von Fettsäuren und Tensiden

Stoff A <sup>a)</sup>	Kettenlänge A	Stoff B <sup>b)</sup>	Kettenlänge B	Stachelbildung	$\bar{U}_{\max}$	$s(\bar{U}_{\max})$	$\bar{t}_{\max,U}$ [s]	$s(\bar{t}_{\max,U})$ [s]	$\bar{w}_U$ [%/min]	$s(\bar{w}_U)$ [%/min]
<i>Variation des kationischen Tensids</i>										
SS	18	STAB	18	Ja	1.98	0.31	503	129	12.63	6.90
SS	18	CTAB	16	Ja	2.22	0.39	394	127	19.93	6.97
SS	18	TTAB	14	Ja	2.14	0.72	214	30	32.74	23.46
SS	18	DTAB	12	Nein	-	-	-	-	-	-
<i>Variation der Fettsäure</i>										
AS	20	CTAB	16	Ja	1.85	0.22	434	25	11.72	2.73
SS	18	CTAB	16	Ja	2.22	0.39	394	127	19.93	6.97
PS	16	CTAB	16	Ja	1.62	0.36	291	106	12.23	2.85
MS	14	CTAB	16	Nein	-	-	-	-	-	-
LS	12	CTAB	16	Nein	-	-	-	-	-	-
<i>Andere Tenside</i>										
SS	18	DODAB	[18] <sub>2</sub>	Nein	-	-	-	-	-	-
SS	18	DDDAB	[12] <sub>2</sub>	Nein	-	-	-	-	-	-
SS	18	ECDAB	16	Ja	2.06	0.31	309	23	20.38	5.30
ODA	18	SDS	12	Ja	1.13	0.01	127	33	6.52	1.24

a) Konzentration von 20 mmol l<sup>-1</sup> in BCH; b) Konzentration von 50 μmol l<sup>-1</sup> in Wasser

Die beiden kationischen Tenside DODAB und DDDAB besitzen je eine quartäre Ammoniumgruppen und je zwei hydrophobe Kohlenwasserstoffreste mit 18 beziehungsweise 12 Kohlenstoffatomen. Tenside mit zwei Kohlenwasserstoffresten weisen aufgrund dieser Molekülstruktur andere Eigenschaften bei der Selbstorganisation an Grenzflächen und in Mizellen auf. Eine anschauliche Erklärung hierfür liefern geometrische Betrachtungen, in denen die Molekülform vereinfacht als Kegel angenommen wird.<sup>[58, 143]</sup> Je nach Kegelwinkel lassen sich die Moleküle unterschiedlich gut nebeneinander packen, sodass sich bei der Aggregation dieses Moleküls verschiedene Formen, wie sphärische Mizellen,



Stäbchenmizellen oder Vesikeln ausbilden. Zur Beschreibung des Kegels wird dabei der Packungsparameter herangezogen, der das Verhältnis zwischen der Fläche der hydrophoben Gruppe und der Fläche des hydrophilen Kopfes darstellt. Die veränderte Molekülgeometrie von DODAB und DDDAB im Vergleich zu kationischen Tensiden mit nur einem Kohlenwasserstoffrest könnte der Grund dafür sein, dass bei Injektionen mit diesen Tensiden keine Stachelbildung beobachtet werden kann. Eine besondere Bedeutung für die Stachelbildung scheint der Löslichkeit des in der unpolaren Phase gelösten Amphiphils in Wasser zuzukommen. Eine Stachelbildung wird nur bei Fettsäuren beobachtet, die eine Kettenlänge von mehr als 14 haben. Die Löslichkeit dieser Fettsäuren in Wasser ist sehr gering und mit abnehmender Kettenlänge nimmt die Löslichkeit der Fettsäuren zu (siehe Tabelle 4.4).

Tabelle 4.4 Löslichkeiten der verwendeten Stoffe und Lösemittel in Wasser

Substanz (Kettenlänge) oder Lösemittel	Löslichkeit in Wasser [mg/l]
AS (20)	unlöslich <sup>a)</sup> [67]
SS (18)	2.9 <sup>a)</sup> [67]
PS (16)	7.2 <sup>a)</sup> [67]
MS (14)	20 <sup>a)</sup> [67]
LS (12)	55 <sup>a)</sup> [67]
ODA (18)	unlöslich <sup>a)</sup> [67]
Chloroform	7950 <sup>b)</sup> [144]
Benzol	1780 <sup>b)</sup> [144]
Toluol	515 <sup>b)</sup> [144]
Chlorbenzol	472 <sup>b)</sup> [144]
Tetrahydronaphthalin	149 <sup>a)</sup> [145]
Chlorcyclohexan	123 <sup>a)</sup> [145]
Bromcyclohexan	82 <sup>a)</sup> [145]
Cyclohexan	55 <sup>b)</sup> [146]

a) bei 20 °C; b) bei 25 °C

Eine geringe Löslichkeit der Fettsäuren in Wasser ist nötig, damit diese die Phasengrenzfläche nicht in Richtung der wässrigen Phase verlassen. Auch die Löslichkeit des verwendeten Lösemittels scheint eine entscheidende Rolle zu spielen. Eine Grenzflächeninstabilität mit Stachelbildung kann auch beobachtet werden, wenn statt Bromcyclohexan andere Lösemittel für das Ansetzen der organischen Phase verwendet werden. Alle verwendeten Öl-Phasen sind nicht mit Wasser mischbar, haben jedoch unterschiedliche Löslichkeiten in Wasser. Eine

Voraussetzung dafür, ob eine Stachelbildung stattfindet oder nicht, scheint eine möglichst geringe Löslichkeit in Wasser zu sein. Bei einem System aus  $20 \text{ mmol l}^{-1}$  SS und  $50 \text{ } \mu\text{mol l}^{-1}$  CTAB wurde die Stachelbildung bei Chlorbenzol, Chlorcyclohexan, Cyclohexan, Benzol und Toluol beobachtet, nicht aber bei Chloroform, welches eine deutlich höhere Löslichkeit in Wasser aufweist.

### 4.3 Grenzflächenspannung

Die Grenzflächenspannung zwischen Bromcyclohexan und Wasser mit unterschiedlichen Konzentrationen von Stearinsäure in Bromcyclohexan und CTAB in Wasser wurde mittels der Pendant-Drop-Methode gemessen. Bei dieser Methode hängt ein Tropfen an der Spitze einer Injektionsnadel und durch die gravimetrische Verzerrung des Tropfens und die Dichtedifferenz der Phasen wird die Grenzflächenspannung ermittelt (siehe Abschnitt 2.1.2). Dabei kann auch die zeitliche Änderung der Grenzflächenspannung gemessen werden, die bei der Adsorption oberflächenaktiver Substanzen auftritt.

Zunächst wurde die dynamische Grenzflächenspannung des Systems BCH/Wasser ohne oder mit nur einem Amphiphil in der Öl- oder der Wasserphase ermittelt (Abbildung 4.12). Bei allen Messungen reduziert sich die gemessene Grenzflächenspannung zu Beginn. Nach der Erzeugung des Tropfens dauert es eine gewisse Zeit, bis der Tropfen einen Gleichgewichtszustand erreicht.

Im System BCH/Wasser wird nach 1500 s eine stabile Grenzflächenspannung von  $30.75 \text{ mN m}^{-1}$  erreicht. Sowohl Stearinsäure in BCH als auch CTAB im Wasser reduzieren die Grenzflächenspannung signifikant. CTAB ist grenzflächenaktiver und hat trotz geringerer Konzentration einen größeren Effekt auf die Grenzflächenspannung als Stearinsäure. Nach einer Messzeit von 2000 s reduziert sich die Grenzflächenspannung im System SS-BCH/Wasser weiterhin, es wurde somit nach dieser Zeit noch kein Gleichgewicht erreicht. Man kann jedoch beobachten, dass die Entwicklung der Grenzflächenspannung für  $20 \text{ mmol l}^{-1}$  und für  $40 \text{ mmol l}^{-1}$  sich nicht signifikant voneinander unterscheidet, also eine weitere Erhöhung der Konzentration über  $20 \text{ mmol l}^{-1}$  keine Verringerung der Grenzflächenspannung zur Folge hat. Dies könnte ein Hinweis darauf sein, dass

zwischen 20 und 40 eine Sättigungskonzentration von Stearinsäure in BCH erreicht ist. CTAB-Konzentrationen von 12.5 beziehungsweise 25  $\mu\text{mol l}^{-1}$  reduzieren die Grenzflächenspannung auf 15.0 beziehungsweise 13.7  $\text{mN m}^{-1}$ .

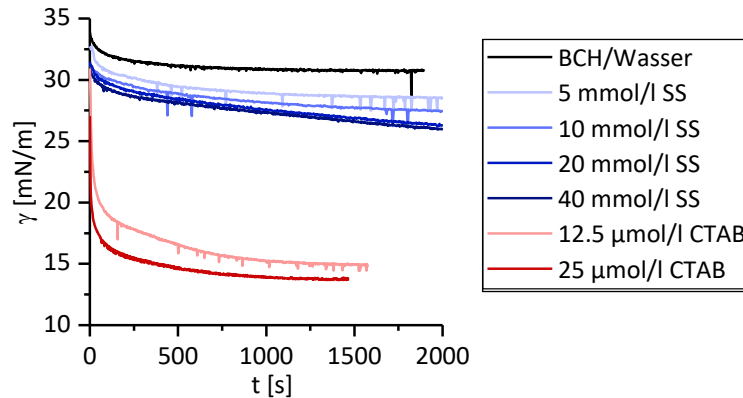


Abbildung 4.12 Dynamische Grenzflächenspannung von SS-haltigem BCH in Reinstwasser (blau) und reinem BCH in wässriger CTAB-Lösung (rot) mit unterschiedlichen Konzentrationen.

Die Unterschiede zwischen SS und CTAB beruhen auf der Tatsache, dass CTAB ein permanent ionisches Tensid ist, das in wässriger Lösung als Ionenpaar vorliegt. SS ist dagegen ein ungeladenes Molekül, das nur in Gegenwart einer Hilfsbase dissoziiert und ein grenzflächenaktives Stearatanion bildet. In Reinstwasser ist diese Dissoziation unvollständig.

Es wurden zusätzlich Messungen der Grenzflächenspannung durchgeführt, die sowohl SS in der organischen Phase, als auch CTAB in der wässrigen Phase enthielten, Systeme also, die den zuvor durchgeführten Injektionsexperimenten mit Auswertung der Tropfenform entsprechen. Bei diesen Systemen verringert sich die Grenzflächenspannung deutlich stärker und schneller als bei den Systemen mit nur einem Amphiphil. Tatsächlich verringert sich die Grenzflächenspannung so sehr, dass die erzeugten Tropfen nach nur wenigen Sekunden hinabfallen.

Abbildung 4.13 zeigt die dynamische Grenzflächenspannung in einem System mit 20  $\text{mmol l}^{-1}$  SS in BCH und 25  $\mu\text{mol l}^{-1}$  CTAB in der wässrigen Phase bei einem Tropfenvolumen von 2  $\mu\text{l}$ . Die anfängliche Grenzflächenspannung von etwa 25.7  $\text{mN m}^{-1}$  reduziert sich innerhalb von 40 s auf 5  $\text{mN m}^{-1}$ . Bei diesem Wert kann die Grenzflächenspannung die Tropfenmasse nicht mehr halten und der Tropfen beginnt sich abzuschnüren und fällt herunter. Danach bildet sich sofort ein neuer

Tropfen an der Kanüle und der Prozess beginnt von neuem.

Während sich der Tropfen abschnürt, weicht die tatsächliche Tropfenkontur immer stärker von der für die jeweilige Grenzflächenspannung modellierten Tropfenkontur ab. Die in Abbildung 4.13 rot markierten Bereiche kennzeichnen Messungen, bei denen das Berechnungsprogramm eine Abweichung von der Laplace-Form des Tropfens von mehr als 1% angibt. In diesen Bereichen kann die Grenzflächenspannung vom Programm nicht zuverlässig ermittelt werden.

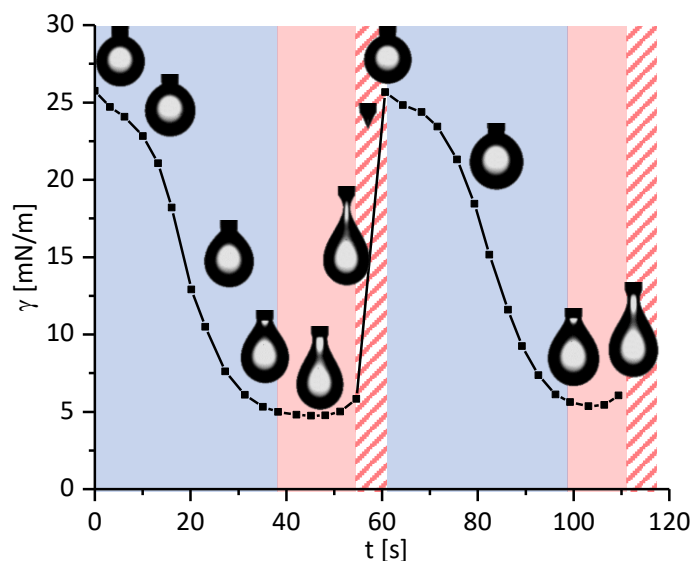


Abbildung 4.13 Dynamische Grenzflächenspannung in einem System mit  $20 \text{ mmol l}^{-1}$  SS in BCH und  $25 \text{ } \mu\text{mol l}^{-1}$  CTAB in der wässrigen Phase bei einem Tropfenvolumen von  $2 \text{ } \mu\text{l}$ . Die farblich markierten Bereiche kennzeichnen Messungen, mit einem erhöhten Fehler (rot), zuverlässige Messungen (blau) und die Bereiche in denen der Tropfen herunterfällt (rot schraffiert).

Bei der Pendant-Drop-Methode wird die Grenzflächenspannung aus der Verzerrung eines Tropfens im Gravitationsfeld der Erde berechnet. Wird der Tropfen dabei zu groß und damit zu schwer, kann die Grenzflächenspannung den Tropfen nicht mehr halten und er fällt hinab. Im Umkehrschluss bedeutet dies, dass sich mit kleineren Tropfenvolumina auch kleinere Grenzflächenspannungen ermitteln lassen.

Um sich der tatsächlichen Gleichgewichts-Grenzflächenspannung des Systems SS/BCH in CTAB/Wasser anzunähern, wurde die dynamische Grenzflächenspannung eines Tropfens mit  $20 \text{ mmol l}^{-1}$  SS und unterschiedlichen CTAB-Konzentrationen bei unterschiedlichen Tropfenvolumina gemessen. Abbildung 4.14 zeigt den zeitlichen Verlauf der Grenzflächenspannung für Tropfenvolumina von  $5, 3, 1$  und  $0.3 \text{ } \mu\text{l}$ . Bei allen Messungen fällt der Tropfen im rot

markierten Bereich herunter, es konnte also keine Gleichgewichtsgrenzflächenspannung ermittelt werden. Die niedrigste gemessene Grenzflächenspannung ist nur abhängig vom Tropfenvolumen. Die CTAB-Konzentration beeinflusst hingegen die Adsorptionsrate. Je höher die CTAB-Konzentration ist desto schneller füllt sich die Grenzfläche und desto schneller reduziert sich die Grenzflächenspannung. Die Grenzflächenspannung verringert sich außerdem schneller, je kleiner der Tropfen ist, da insgesamt weniger Grenzfläche mit Amphiphilen gefüllt werden muss.

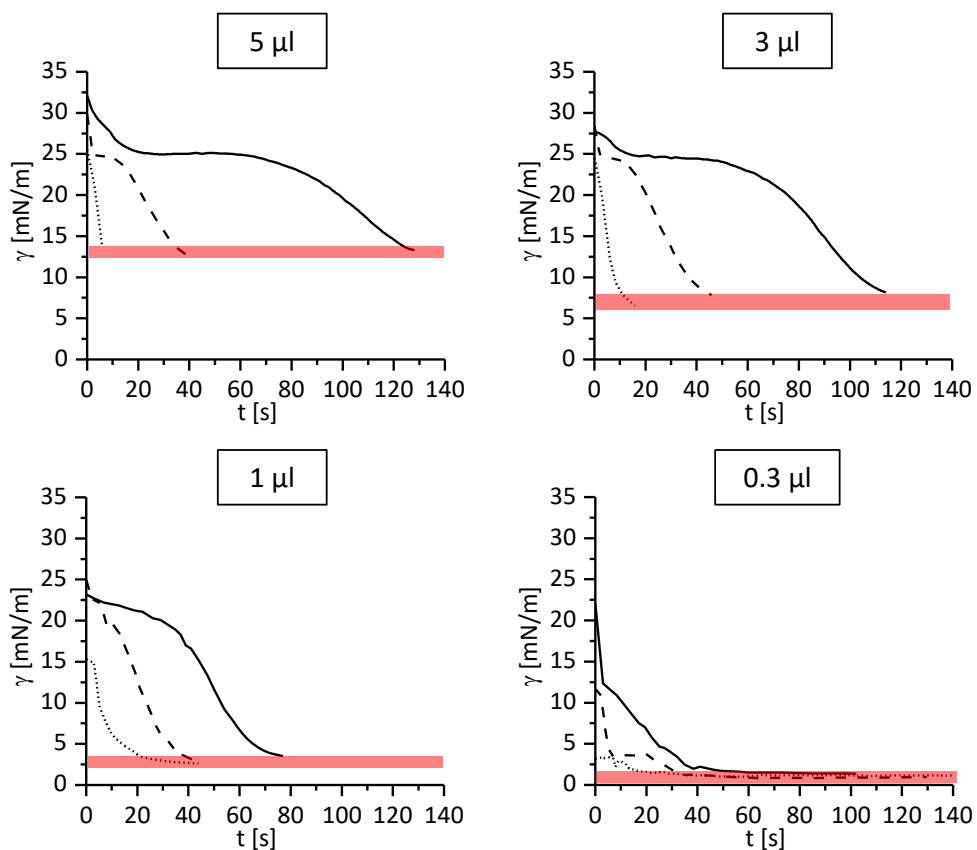


Abbildung 4.14 Dynamische Grenzflächenspannung  $\gamma$  für unterschiedliche Tropfengröße für einen BCH-Tropfen mit  $20 \text{ mmol l}^{-1}$  SS in wässriger CTAB-Lösung mit  $12.5 \mu\text{mol l}^{-1}$  (—),  $25 \mu\text{mol l}^{-1}$  (---) und  $50 \mu\text{mol l}^{-1}$  (⋯). Der rote Balken kennzeichnet den Bereich der Grenzflächenspannung beim Abfallen des Tropfens.

Die niedrigsten Werte für die Grenzflächenspannung für alle untersuchten CTAB-Konzentrationen wurden bei einem Tropfenvolumen von  $0.3 \mu\text{l}$  gemessen und liegen bei  $0.87$  bis  $1.36 \text{ mN m}^{-1}$ . Es ist nicht auszuschließen, dass bei kleineren Tropfenvolumina noch niedrigere Werte erreicht würden. In der Literatur wurden mittels „Micropipette-Tensiometry“ ähnlich niedrige Werte für die

Grenzflächenspannung an Emulsionstropfen gemessen, die amphiphile Block-Copolymere enthielten und ähnliche Instabilitäten wie das hier behandelte System aufweisen.<sup>[43]</sup> Die Autoren gehen davon aus, dass die Grenzflächeninstabilität einsetzt, wenn die Grenzflächenspannung sich dem Wert 0 annähert.

Auch im hier präsentierten System liegt die Vermutung nahe, dass die Grenzflächeninstabilität einsetzt, wenn sich die Grenzflächenspannung dem Wert 0 nähert. In keiner der beschriebenen Messungen mittels Pendant-Drop-Methode wurde eine stachelbildende Instabilität an der Grenzfläche festgestellt, da der Tropfen herabfällt, bevor sich die Grenzflächenspannung dem Wert 0 nähert. Wenn der Tropfen noch kleiner als  $0.3 \mu\text{l}$  ist, wie im Falle der Injektionsexperimente, können niedrigere Grenzflächenspannungen als in den beschriebenen Messungen auftreten, ohne dass der Tropfen aufgrund seiner Masse herunterfällt.

Der Aufbau der Messapparatur für die Ermittlung der Grenzflächenspannung mittels der Pendant-Drop-Methode und der Aufbau der optischen Bank für die zuvor durchgeführten Injektionsexperimente sind sehr ähnlich. Der Unterschied in der Versuchsdurchführung ist der, dass die Tropfen für die Ermittlung der Grenzflächenspannung mittels der Pendant-Drop-Methode sehr viel größer sein müssen, um Verzerrungen durch die Kanüle zu minimieren. Nur so kann sichergestellt werden, dass die Tropfenkontur der Young-Laplace-Gleichung entsprechend numerisch angepasst werden und eine Grenzflächenspannung berechnet werden kann. Bei den Injektionsexperimenten beträgt das Tropfenvolumen etwa  $0.06 \mu\text{l}$  und ist damit um ein 10- bis 20-faches kleiner. Die kleineren Tropfen fallen nicht mehr ab, und können trotz geringer Grenzflächenspannung über einen längeren Zeitraum beobachtet werden.

### 4.4 Diskussion

Die durchgeführten Untersuchungen haben gezeigt, dass es möglich ist, Veränderungen in der Morphologieentwicklung aufgrund veränderter Systemzusammensetzung durch die vorgestellten Formparameter darzustellen. Insbesondere die ausgeprägten Maxima des Tropfenumfangs und der fraktalen Dimension ermöglichen eine systematische Analyse des Einflusses der

Konzentrationen der Amphiphile und verschiedener Additive.

Anhand der Formparameter und der dynamischen Grenzflächenspannung bei unterschiedlichen Konzentrationen konnte gezeigt werden, dass die Adsorption der Amphiphile an der Grenzfläche die Wachstumsgeschwindigkeit der Stacheln und die Tröpfchenmorphologie entscheidend beeinflusst. Man kann davon ausgehen, dass die Zusammensetzung der Amphiphile an der Grenzfläche von der Konzentration und der Adsorptionsdynamik der verschiedenen Amphiphile abhängig ist, da die Amphiphile aus unterschiedlichen Phasen an die Grenzfläche adsorbieren.<sup>[126]</sup>

Die Messungen der dynamischen Grenzflächenspannung und eine Literaturrecherche haben gezeigt, dass eine Kombination aus CTAB und bestimmten Fettsäuren zu extrem niedrigen Grenzflächenspannungen führt.<sup>[128]</sup> Grenzflächenspannungen nahe Null mögen das Zerfallen eines Tropfens in viele kleine Tröpfchen erklären, jedoch nicht die Ausbildung der beobachteten Stachelstrukturen. Als zweiten Faktor, der für die Ausbildung dendritischer Strukturen gegeben sein muss, wird hier eine viskoelastische Grenzflächenmembran angenommen, die durch die Adsorptionsdynamik der ungleichen Amphiphile in ihren Eigenschaften beeinflusst wird. Es ist bekannt, dass sich bei einer dichten Besetzung der Grenzfläche durch Stearinsäure- und CTAB-Moleküle eine Grenzflächenmembran bildet, deren viskoelastische Eigenschaften von der Zusammensetzung abhängig sind.<sup>[127-129]</sup> Es ist wahrscheinlich, dass große Unterschiede in der Viskoelastizität der Grenzflächenmembran verschiedene Tröpfchenmorphologien verursachen. Die weiteren untersuchten Parameter, nämlich der pH-Wert, die Ionenstärke und die Viskosität, beeinflussen letztendlich die Viskoelastizität der Grenzfläche direkt oder indirekt über die Zusammensetzung der Grenzflächenmembran, also das Verhältnis von SS zu CTAB, und das Verhältnis von dissoziierter zu nicht-dissoziierter Stearinsäure.

Veranschaulicht könnte man sich die Entwicklung unterschiedlicher Morphologien bei Variation der Prozessparameter folgendermaßen vorstellen: Wenn kein CTAB im Wasser vorhanden ist, so bildet sich eine dicht gepackte Grenzflächenmembran aus Stearinsäuremolekülen deren Kopfgruppen in Kontakt mit Wasser zum Teil deprotonieren.<sup>[134]</sup> Obwohl in diesem Fall grenzflächenaktive Moleküle direkt an der Grenzfläche entstehen, kommt es aufgrund der weiterhin relativ hohen

Grenzflächenspannung zu keiner Stachelbildung. Eine Grenzflächeninstabilität in Form von sich ablösenden Tröpfchen wird zwar bei hohen pH-Werten aufgrund der vollständigen Dissoziation der SS-Moleküle beobachtet, die Ausbildung von Stacheln jedoch nicht. Eine Stachelbildung wird erst beobachtet, wenn dem System CTAB hinzugefügt wird.

Die Adsorption von  $\text{CTA}^+$  wird durch die elektrostatische Anziehungskraft zwischen deprotonierten SS-Anionen verstärkt.<sup>[124]</sup> Es ist außerdem denkbar, dass sich durch die Anreicherung von CTAB an der Grenzfläche der  $\text{pK}_s$ -Wert der Stearinsäure zu niedrigeren Werten verschiebt, sodass sich die gebundenen Protonen in CTAB-reicher Umgebung leichter lösen.<sup>[73]</sup> Infolge der Adsorption an der Grenzfläche und der Dissoziation der SS-Moleküle passieren zwei Dinge: Erstens, eine extreme Verringerung der Grenzflächenspannung auf Werte nahe Null und zweitens, ein Anstieg des Oberflächendrucks. In Kombination führen diese beiden Sachverhalte dazu, dass sich die Grenzfläche ausdehnt. Die Gestalt und die Dynamik der Verformung, die die Grenzfläche daraufhin durchläuft wird dabei von den rheologischen Eigenschaften der Grenzflächenmembran bestimmt. Je nachdem welche Zusammensetzung und damit rheologischen Eigenschaften die Grenzflächenmembran zu diesem Zeitpunkt hat, entstehen bei der Ausdehnung der Grenzfläche Tröpfchen, dickere oder dünnere Stacheln oder feine Härchen. Dabei verändern sich die Grenzflächeneigenschaften laufend. Die Stacheln sind zu keinem Zeitpunkt stabil, sondern der Prozess schreitet fort, bis sich ein neues Gleichgewicht eingestellt hat. Dies ist erreicht, wenn sich die Zusammensetzung der Grenzfläche nicht mehr ändert. Dann haben die abgelösten submikroskopischen Tröpfchen wieder eine Kugelform.

Der pH-Wert beeinflusst den Dissoziationsgrad der Stearinsäuremoleküle an der Grenzfläche. Da in stark saurer wässriger Lösung keinerlei Stachelbildung stattfindet, kann davon ausgegangen werden, dass ein gewisser Dissoziationsgrad der Stearinsäure für die Ausbildung von Stacheln notwendig ist. Der Dissoziationsgrad der Stearinsäure hat einen direkten Einfluss auf die Viskosität der Grenzflächenmembran. Bei einem pH-Wert nahe dem  $\text{pK}_s$  der Stearinsäure besitzt die Grenzflächenmembran eine besonders hohe Viskosität, da die ionisierten und unionisierten Säuregruppen aufgrund von Wasserstoffbrückenbindungen



besonders nah zusammenrücken.<sup>[71, 82]</sup> Je alkalischer die wässrige Lösung ist, desto mehr Kopfgruppen sind deprotoniert und die Moleküle an der Grenzfläche rücken auseinander. Durch die Ladung der Grenzfläche verändert sich auch das Adsorptionsverhalten der CTAB-Moleküle<sup>[124]</sup> und die Viskoelastizität der Grenzflächenmembran. Je mehr SS-Moleküle deprotoniert sind, desto leichter lösen sich kleine Tröpfchen von der Tropfenoberfläche ab. Die Zugabe von Salz führt dazu, dass die CTAB-Moleküle stärker an der Grenzfläche adsorbieren und die Grenzflächenmembran ähnlich verändert wird wie bei einer Erhöhung der CTAB-Konzentration. Die Tropfenoberfläche entwickelt in dem Fall eine Rauigkeit auf kleineren Größenskala und die Stachelbildung geht zurück. Die Erhöhung der Viskosität des Tropfenmaterials bewirkt einen erhöhten Widerstand der Grenzfläche gegenüber Verformungen und damit eine Verringerung der Stachelbildung. Zusätze zum Injektionssystem, die die Löslichkeit der Phasen ineinander oder die Löslichkeit der Stearinsäure in der wässrigen Phase erhöhen, wirken sich nachteilig auf die Stachelbildung aus. So verhindern hohe Anteile von Ethanol in der wässrigen Phase, und Chloroform als Lösemittel der Tropfen-Phase die Stachelbildung an der Tropfenoberfläche vollständig und geringe Mengen an Ethanol reduzieren diese signifikant.

Die obige Diskussion erlaubt eine Einordnung der beobachteten Phänomene in die in Abschnitt 2.1.5 vorgestellten literaturbekannten Mechanismen der spontanen Emulgierung. Das betrachtete System weist eine gut zu beobachtende langsame und stetige Auffaltung der Grenzfläche auf. Diese mechanische Verformung der Grenzfläche deutet daraufhin, dass es sich entweder um grenzflächennahe Turbulenzen oder um ultraniedrige Grenzflächenspannungen handelt. Diffusionsgesteuerte Prozesse mit der lokalen Ausbildung übersättigter Bereiche weisen normalerweise keine Veränderung der Grenzflächenkrümmung auf.

Bei grenzflächennahen Turbulenzen kommt es zu einer mechanischen Verformung der Grenzfläche, diese tritt jedoch sehr plötzlich auf, wenn das Öl mit dem Wasser in Kontakt kommt, sodass Tröpfchen aus dem Öl herausgeschossen werden. Dieses Verhalten ist bei hohen pH-Werten zu beobachten, jedoch nicht für den Fall, dass sich Stacheln auf der Oberfläche bilden. Im Falle von pH-Werten oberhalb des  $pK_s$  der Stearinsäure ist ein diffusionsgesteuerter Prozess nach dem „*diffusion and*

*stranding*“-Mechanismus ebenfalls möglich, da die Wasserlöslichkeit der Stearinsäure durch die Dissoziation steigt und die Moleküle die Grenzfläche leichter in Richtung der wässrigen Phase verlassen könnten.<sup>[95]</sup> Für das Phänomen der Stachelausbildung ist der Mechanismus der ultraniedrigen Grenzflächenspannungen als Ursache für die spontane Emulgierung jedoch am wahrscheinlichsten. In Kombination mit einem durch die Adsorption von CTAB verursachten erhöhten Spreizdruck und der Veränderung der Grenzflächenviskosität lässt sich die Entstehung der Stacheln erklären.

### 4.5 Fazit

In Kapitel 4 wurde die Analyse einer stachelbildenden Grenzflächeninstabilität durch digitale Bildanalyse einer zweidimensionalen Projektion eines Injektionstropfens vorgestellt. Mit diesem Verfahren ist es gelungen, die Tropfenform mit drei Formparametern quantitativ zu beschreiben und den Einfluss verschiedener Injektionsparameter auf die zeitliche Formentwicklung zu untersuchen. Dieser Ansatz ist neu in der Untersuchung von Flüssig-Flüssig-Grenzflächen und speziell auf die Morphologieentwicklung des beschriebenen Systems zugeschnitten.

Die Grenze des vorgestellten Ansatzes der digitalen Bildanalyse liegt darin, dass er stark von der Auflösung des Bildgebungssystems abhängt. Wenn die Merkmale zu klein sind, um vom Mikroskop aufgelöst zu werden, können sie nicht zur berechneten Umfangsvergrößerung, zur fraktalen Dimension oder zur Anzahl der ausgestoßenen Tropfen beitragen. Bei hohen CTAB-Konzentrationen konnte daher allein aufgrund der Entwicklung der Formparameter keine Aussage über die Morphologieentwicklung getroffen werden, sondern es mussten die mikroskopischen Bilder der Tropfen zusätzlich herangezogen werden. Nichtsdestotrotz gewähren die durchgeführten Untersuchungen neue Einblicke in den Charakter der stachelbildenden Grenzflächeninstabilität, die es ermöglichen können, die Oberflächenmorphologie von Feststoffpartikeln, die mit diesem dynamischen System erzeugt werden können, gezielt zu beeinflussen.

Es konnte gezeigt werden, dass die Tensidkonzentrationen, der pH-Wert, die

Salzzugabe, die Ethanolkonzentration und die Viskosität einen starken Einfluss auf die Tropfenmorphologie haben. Es wurde argumentiert, dass die Ursache für die Entwicklung unterschiedlicher Tropfenmorphologien in der Veränderung der viskoelastischen Eigenschaften der Grenzflächenmembran liegt, die sich aus der veränderten Adsorption der beteiligten amphiphilen Spezies ergibt. Um diese Hypothese bestätigen zu können, müssten Messungen der rheologischen Grenzflächeneigenschaften durchgeführt werden. Die viskoelastischen Eigenschaften von Grenzflächen gemischter Tenside werden üblicherweise mit Hilfe der oszillierenden Tropfentensiometrie gemessen.<sup>[87]</sup> Diese Methode setzt jedoch voraus, dass der Tropfen eine glatte Grenzfläche aufweist, und erfordert zudem größere Tropfen, die an einer Kapillare hängen bleiben. Beide Voraussetzungen sind für das vorgestellte System nicht gegeben. Weitere Methoden um die rheologischen Eigenschaften der Grenzfläche zu untersuchen werden üblicherweise bei konstanter Grenzfläche durchgeführt und Konzentrationsgradienten der grenzflächenaktiven Substanzen werden vernachlässigt, weshalb sie ebenfalls ungeeignet sind.<sup>[86]</sup> Eine Möglichkeit um dennoch Messungen der rheologischen Eigenschaften durchzuführen, wäre, das vorhandene System anzunähern, indem man SS/CTAB-Langmuirschichten mit unterschiedlichen Zusammensetzungen an Wasser/Luft-Grenzflächen erzeugt. Im Umfang dieser Arbeit konnten diese Messungen jedoch nicht mehr durchgeführt werden.

Stattdessen wurde der Fokus auf die Entwicklung neuer Herstellungsmethoden gelegt, um das dynamische System für die Erzeugung oberflächenstrukturierter Feststoffpartikel zu nutzen. Im folgenden Kapitel wird das System Arachidinsäure/CTAB dafür verwendet, Polystyrolpartikel mit außergewöhnlichen Oberflächenstrukturen zu erzeugen.



---

## 5 Herstellung strukturierter Polymerpartikel

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Methode entwickelt, um die Grenzflächenverformung an Emulsionströpfchen des speziellen Systems Arachidinsäure und CTAB einzufrieren. Auf diese Weise sollen Polymerpartikel mit neuartigen Oberflächenstrukturen und Eigenschaften entstehen, die für vielfältige Zwecke eingesetzt werden können. In diesem Kapitel werden die Herstellungsmethode detailliert beschrieben und die für den Prozess wichtigen Parameter analysiert. Dabei wird herausgestellt, welchen Einfluss die Prozessparameter auf die Entwicklung der Oberflächenmorphologie haben. Im weiteren Verlauf des Kapitels wird die Skalierung zu größeren Produktionsvolumina thematisiert und vielversprechende Materialeigenschaften der so hergestellten Partikeln vorgestellt. Das Kapitel basiert weitgehend auf zuvor veröffentlichten Ergebnissen.<sup>[42]</sup>

### 5.1 Herstellungsprozess für raue Polymerpartikel

Die Grenzflächeninstabilität eines fettsäurehaltigen Öltröpfchens in einer CTAB Lösung wurde bereits im vorherigen Kapitel detailliert vorgestellt. Um die Verformung der Grenzfläche zu bewahren, wird in einer neuentwickelten Methode die Instabilität an vorpolymerisierten Emulsions-Tröpfchen induziert. Der Herstellungsprozess verläuft folgendermaßen: Zunächst wird die unpolare Phase, bestehend aus Styrolmonomer, dem radikalischen Initiator Azobisisobutyronitril (AIBN) und Arachidinsäure, nach einer thermischen Vorbehandlung in hochreinem, 70 °C heißem Wasser emulgiert. Bei dieser Temperatur findet in den dispergierten Monomer-Tröpfchen eine radikalische Polymerisation statt, die deshalb als Suspensionpolymerisation bezeichnet wird. Nach einer vordefinierten Polymerisationszeit, nach der sich die vorpolymerisierten Tröpfchen noch im flüssigen Zustand befinden, wird die Emulsion einer kalten CTAB-Lösung zugesetzt. Die plötzliche Anwesenheit der CTAB-Moleküle löst die Grenzflächeninstabilität an der Oberfläche der Tröpfchen aus. Gleichzeitig erhöht sich durch die schnelle Abkühlung der Emulsion die Viskosität der unpolaren Phase, wodurch das System

kinetisch in der komplexen Nicht-Gleichgewichtsstruktur gefangen wird. Abbildung 5.1 stellt den Prozessverlauf schematisch dar.

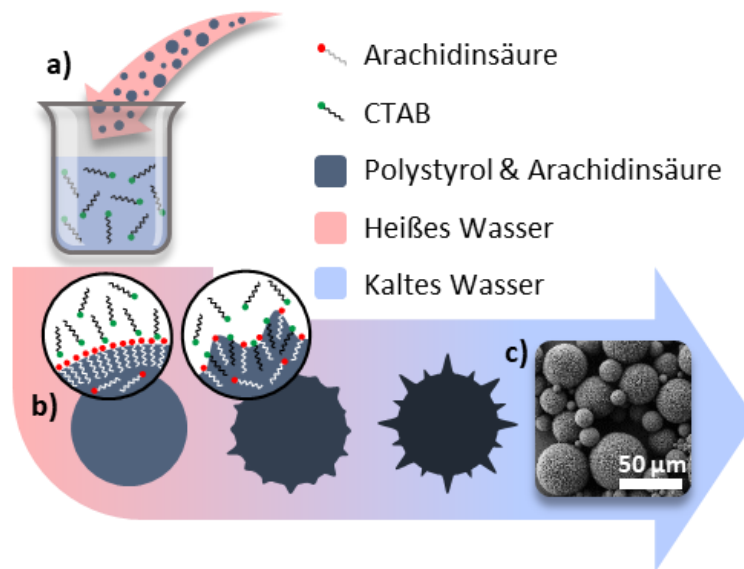


Abbildung 5.1 a) Die Zugabe der 70 °C heißen Emulsion zu kalter CTAB-Lösung initiiert die Grenzflächeninstabilität. b) Kationische CTAB-Moleküle werden in die Arachidinsäure-gesättigte Grenzfläche eingebaut und verformen die Grenzfläche. Durch Abkühlung der Emulsion erstarren die Tropfen in ihrer Nicht-Gleichgewichtsform. c) Die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme zeigt polydisperse, oberflächenstrukturierte Polystyrolpartikel.

## 5.2 Einflussfaktoren auf die Partikelmorphologie

Im Folgenden werden die wichtigsten Parameter vorgestellt, die einen direkten Einfluss auf die Morphologie der entstehenden Partikel haben.

### 5.2.1 Zeitpunkt der Initialisierung

Der Zeitpunkt der Zugabe der heißen Emulsion zur kalten CTAB-Lösung hat einen signifikanten Einfluss auf die entstehende Partikelmorphologie. Verschiedene Mikrostrukturen auf der Partikeloberfläche werden erreicht, wenn man bei gleichbleibender Konzentration und Temperatur die Dauer der Polymerisation variiert. Bei Standardbedingungen (siehe Abschnitt 3.3.2.1) entstehen strukturierte Polystyrol-Partikel wenn die Emulsion nach 112 bis 144 Minuten im CTAB-Wasser abgekühlt wird. Abbildung 5.2 zeigt lichtmikroskopische und rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Partikeln mit unterschiedlichen Morphologien. Die Partikelmorphologien wurden in verschiedene Kategorien

eingeteilt, die im Folgenden als Kategorie 0 beziehungsweise A bis E bezeichnet werden. Partikel der Kategorie 0 wurden nach einer Polymerisationsdauer von 104 Minuten abgekühlt und weisen keine Oberflächenrauigkeit auf. Erst ab 112 Minuten entstehen die ersten Partikel mit ausgeprägter Oberflächenmorphologie. Abbildung 5.2 zeigt, dass die Oberflächentextur mit zunehmender Vorbehandlungszeit feiner wird. Der geschätzte Wert für den Abstand der entstandenen Vorsprünge liegt zwischen 2 und 3  $\mu\text{m}$  für Kategorie A und nimmt mit zunehmender Polymerisationszeit allmählich auf etwa 0.3  $\mu\text{m}$  für Kategorie E ab. Aufgrund der Lichtstreuung erscheinen Polystyrolpartikel mit einer sehr rauen Oberfläche unter dem Lichtmikroskop schwarz, Partikel mit einer glatteren Oberflächenstruktur sind dagegen transluzent. Des Weiteren sind in Abbildung 5.2 die Partikelgrößenverteilungen der jeweiligen Kategorie aufgeführt. Bei allen Polymerisationsdauern haben die meisten Partikel einen Durchmesser von 2 bis 4  $\mu\text{m}$ . Suspensionspolymerisation führt im Allgemeinen zu einer breiten Partikelgrößenverteilung mit einer durchschnittlichen Größe zwischen 10 und 100  $\mu\text{m}$ .<sup>[103]</sup> Die lichtmikroskopischen Aufnahmen in Abbildung 5.2 zeigen, dass die resultierende Oberflächenmorphologie weitgehend unabhängig von der Partikelgröße ist.

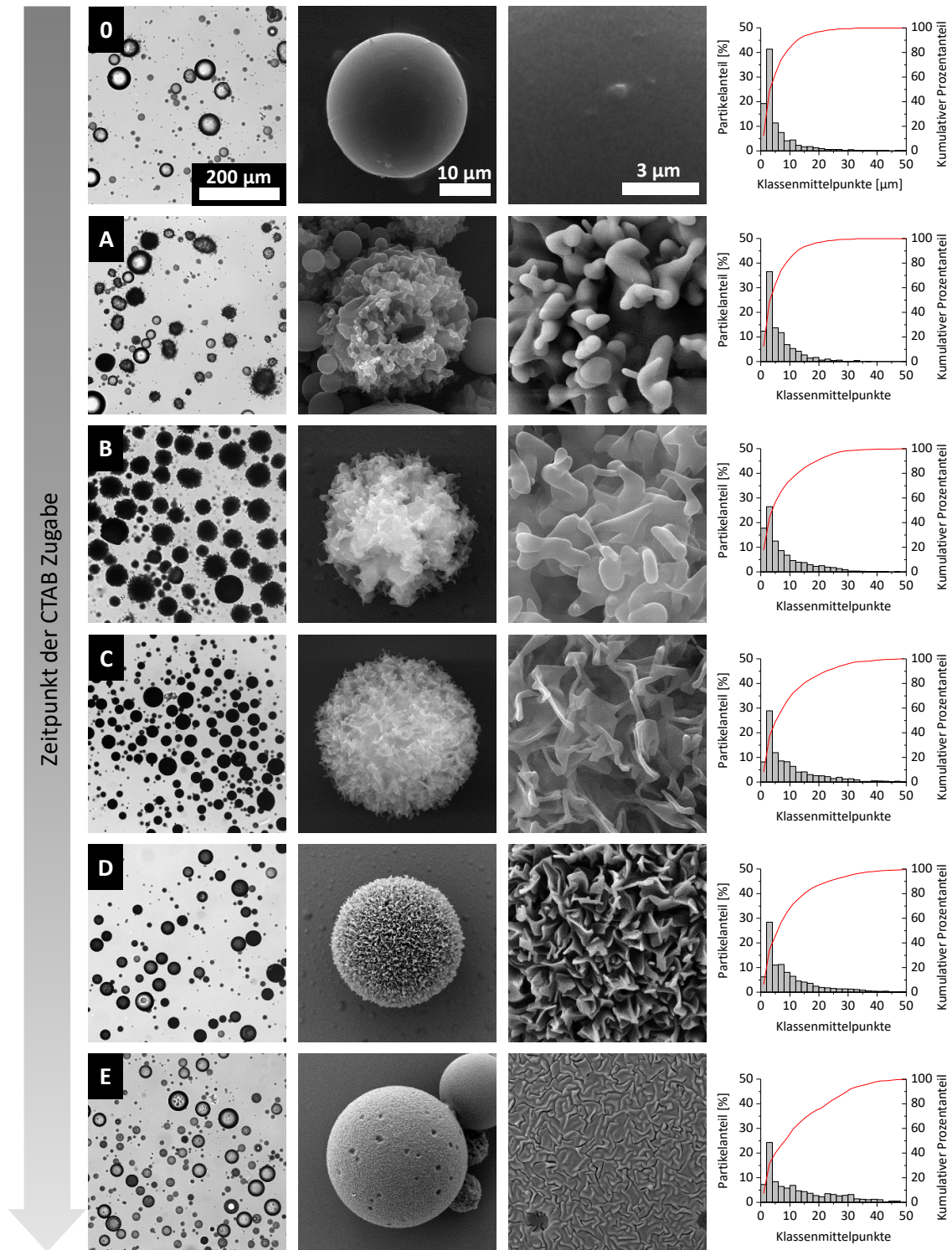


Abbildung 5.2 Polystyrolpartikel, die durch Suspensionspolymerisation bei 70 °C und einer Initiatorkonzentration von 1 Gew.-% hergestellt wurden (Standardbedingungen). Die Mikrostruktur an der Oberfläche hängt von der Vorpolymerisationsdauer zum Zeitpunkt der CTAB-Zugabe ab. Die Reihen von oben nach unten mit zunehmender Polymerisationsdauer vor der CTAB-Zugabe: 0) 104 min, A) 112 min, B) 120 min, C) 128 min, D) 136 min und E) 144 min. Von links nach rechts: Lichtmikroskopische Aufnahmen; rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Einzelpartikeln; Nahaufnahme der Partikeloberfläche; Histogramm der Partikelgrößenverteilung. Die Maßstabsbalken gelten je für die gesamte Spalte.



Abbildung 5.3 zeigt die Perzentile der Partikelgrößenverteilungen und veranschaulicht, dass die durchschnittliche Partikelgröße mit zunehmender Polymerisationsdauer tendenziell zunimmt. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass die Bestimmung der Partikelgrößenverteilung über die Bildanalyse lichtmikroskopischer Aufnahmen erfolgt ist. Partikel, die kleiner als die Auflösungsgrenze des Mikroskops sind, werden dabei nicht berücksichtigt.

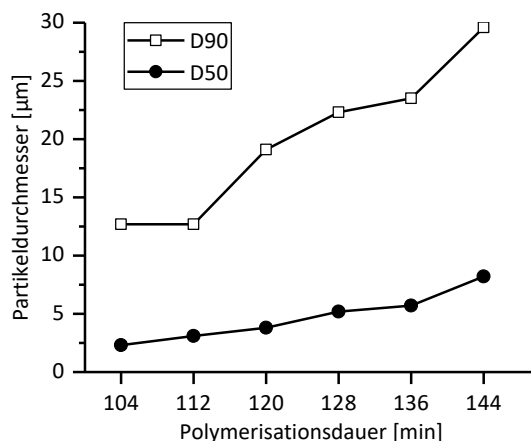


Abbildung 5.3 Perzentile der Partikelgrößenverteilung nach unterschiedlichen Polymerisationsdauern.

Um Erkenntnisse über die innere Struktur der Polystyrol-Partikel zu gewinnen, wurden Partikel der verschiedenen Morphologien mittels eines fokussierten Ionenstrahls aufgeschnitten. Abbildung 5.4 zeigt Pseudofarbdarstellungen von rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der Partikelquerschnitte der verschiedenen Kategorien. Sie zeigen, dass sich die Mikrostruktur bei den Partikeln der Kategorie D und E auf die Partikeloberfläche beschränkt und der Kern des Partikels keine Hohlräume aufweist. Bei den Partikeln der Kategorien A, B und C reichen die Faltungen bis tief in das Zentrum der Partikel hinein.

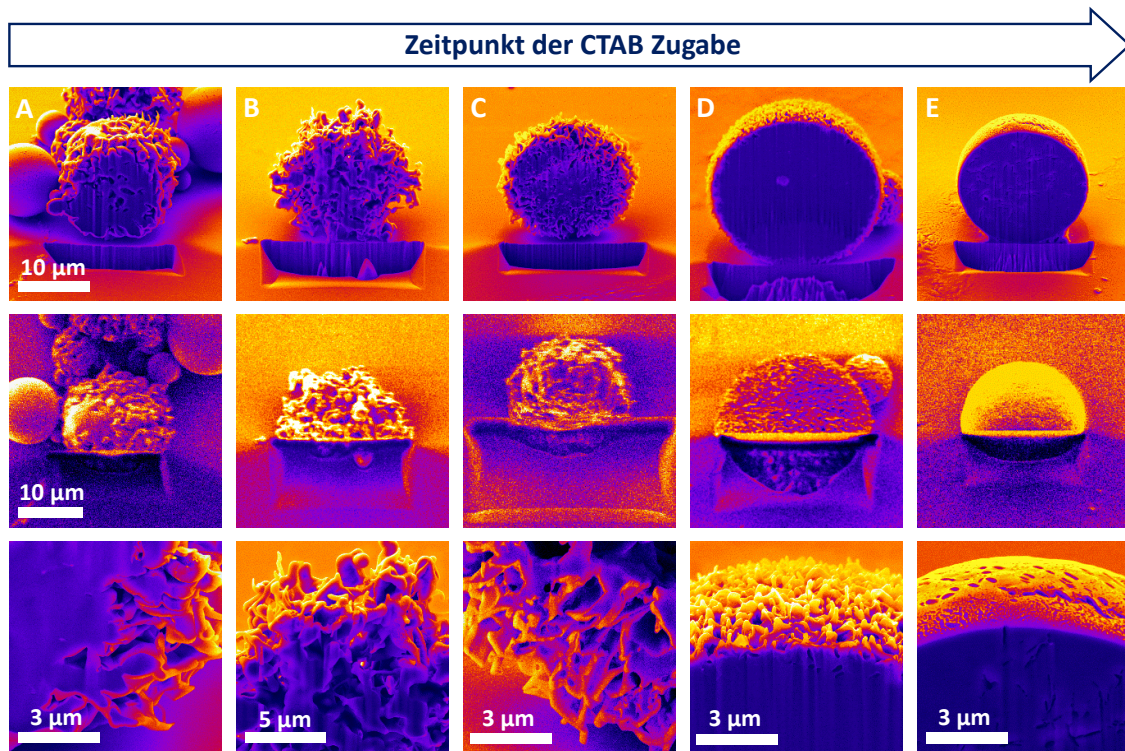


Abbildung 5.4 Pseudofarbdarstellungen rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen von FIB-gefrästen Querschnitten repräsentativer Partikel der Kategorien A bis E in Spalten von links nach rechts. Suspensionspolymerisation bei 70 °C und einer Initiatorkonzentration von 1 Gew.-% (Standardbedingungen). Erste Reihe: Sekundärelektronenbild des Partikelquerschnitts aus einem Winkel von 54°. Zweite Reihe: FIB-Aufnahme von oben. Dritte Reihe: Nahaufnahme. Die Maßstabsbalken gelten für die gesamte Reihe, sofern nicht anders angegeben.

Der starke Einfluss der Polymerisationsdauer deutet darauf hin, dass es eine starke Korrelation zwischen der erhaltenen Partikelmorphologie und dem Monomerumsatz in der Polymerlösung gibt. Im Verlauf der Polymerisation nimmt sowohl die Anzahl der Polymerketten als auch deren Länge zu.<sup>[147]</sup> Es ist bekannt, dass mit zunehmendem Polymerisationsgrad und zunehmender Anzahl von Polystyrolmolekülen in einem Lösemittel, Styrol in diesem Fall, die Viskosität einer Polymerlösung zunimmt.<sup>[148-149]</sup> Außerdem hat die Temperatur einen starken Einfluss auf die Viskosität einer konzentrierten Polymerlösung, der mit zunehmender Polymerkonzentration ausgeprägter wird.<sup>[150]</sup> Aus Abschnitt 4.2.5 ist bekannt, dass die Viskosität des Tropfenmaterials einen Einfluss auf die Verformung der Grenzfläche hat. Das unterschiedliche Verhalten der Viskosität der Polymerphase beim Abkühlen könnte daher für die Entwicklung der verschiedenen Partikelmorphologien und Oberflächentexturen verantwortlich sein. Um den Zusammenhang zwischen Viskosität, Polymerisationsdauer und

Partikelmorphologie zu veranschaulichen, ist in Abbildung 5.5 die Temperaturabhängigkeit der Viskosität von Polymerlösungen dargestellt, die bei 70 °C für unterschiedliche Zeiträume vorbehandelt wurden (Bedingung II in Tabelle 3.3). Die Viskosität aller Polymerlösungen nimmt mit abnehmender Temperatur stark zu.

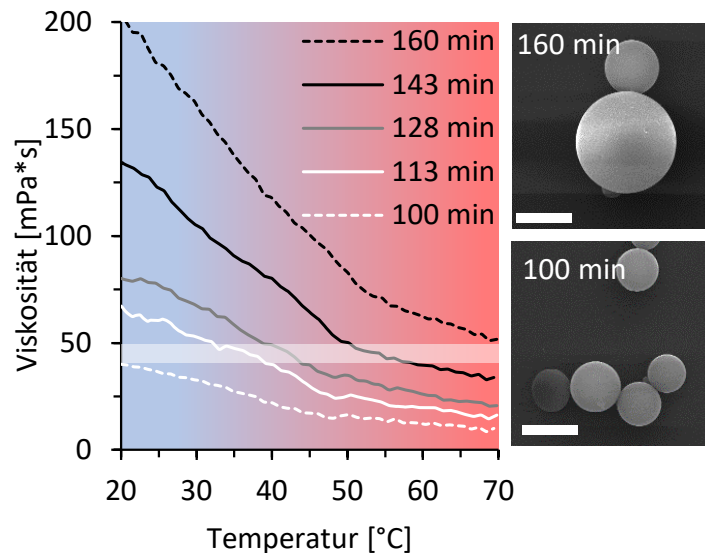


Abbildung 5.5 Temperaturabhängigkeit der Scherviskosität von Polymerlösungen, die durch Polymerisation bei 70 °C für verschiedene Zeiten hergestellt wurden. Die durchgezogenen Linien stellen Bedingungen dar, bei denen die Herstellung von rauhen Partikeln möglich ist. Gestrichelte Linien stellen Ansätze dar, die zu glatten Partikeln ohne Oberflächenstruktur führen.

Das Auftreten unterschiedlicher Oberflächentexturen bei Variation der Polymerisationszeit lässt sich durch einen zunehmenden Polymerisationsgrad und das damit verbundene Viskositätsverhalten beim Abkühlen erklären. Der Viskositätsanstieg der Polymerphase beim Abkühlen bestimmt, ob und wie weit die spontane Emulgierung fortschreiten kann, bevor die Verformung so stark verlangsamt wird, dass eine Veränderung der Morphologie in den relevanten Zeiträumen nicht mehr beobachtet werden kann. Raue Partikel werden nur dann erhalten, wenn die Viskosität beim Abkühlen Werte von 40 bis 50 mPas überschreitet. Bei höheren Viskositätswerten reichen die Kräfte aus der spontanen Emulgierung, die auf die Grenzfläche wirken, nicht aus, um in dem betrachteten Zeitintervall signifikante Verformungen zu verursachen. Bei einer Polymerisationszeit von 143 min wird diese Schwellenviskosität bei Temperaturen von 50 bis 60 °C und damit schnell nach Beginn der Oberflächenverformung

erreicht. In diesem Fall weisen die Partikel feinere Oberflächenstrukturen auf, die die beginnende Bildung von Oberflächenunebenheiten darstellen, welche sich auf die Partikeloberfläche beschränken. Im Gegensatz dazu erreicht die Viskosität bei einer Polymerisationsdauer von 113 min den Schwellenwert bei Temperaturen zwischen 30 und 40 °C. Hierbei entstehen gröbere Strukturen, die ein späteres Stadium der spontanen Emulgierung darstellen. Bei Polymerisationszeiten von 100 min und darunter bleibt die Viskosität beim Abkühlen unter dem Schwellenwert und die Emulsionströpfchen können sich ungehindert durch spontane Emulgierung zersetzen. In diesem Fall lösen sich submikroskopische Tröpfchen von der Grenzfläche ab und die Grenzfläche kann ihre glatte, kugelförmige Gleichgewichtsform wieder einnehmen. Dieses Verhalten führt zu einer durchschnittlich geringeren Partikelgröße. Im Gegensatz dazu behindert eine Viskosität, die diesen Wert bereits vor dem Abkühlen überschreitet, die spontane Emulgierung und es wird keine Oberflächenstrukturierung beobachtet (160 min).

### **5.2.2 Einfluss der Polymerisationstemperatur und der Initiatorkonzentration**

In Kapitel 5.2.1 wurde dargelegt, wie sich die Polymerisationsdauer auf die Partikelmorphologie auswirkt und es wurde gezeigt, dass nur in einem bestimmten Bereich der Polymerisationsdauer raue Partikel entstehen. Bei einer Polymerisationstemperatur von 70 °C und einer Konzentration des radikalischen Initiators AIBN von 1 Gew.-% werden raue Partikel nach Polymerisationsdauern von etwa 113 bis 143 Minuten erhalten. Da sich die Temperatur und die Initiatorkonzentration ebenso wie die Polymerisationsdauer auf den Monomerumsatz während der Polymerisation auswirken, ist anzunehmen, dass sich die für raue Partikel erforderliche Polymerisationszeit ändert.

Der Einfluss dieser Parameter auf die erforderliche Polymerisationsdauer wurde unter den in Tabelle 5.1 aufgeführten Bedingungen getestet. Zu diesem Zweck wurden Testproben nach bestimmten Zeitintervallen aus der laufenden Suspensionspolymerisation entnommen und in die wässrige CTAB-Lösung gegeben. Die erhaltenen Partikel wurden mittels Lichtmikroskopie bewertet. Die Polymerisationsdauern, die zu strukturierten Partikeln führen, werden in Form von

Startpunkt ( $t_{\text{Start}}$ ) und Zeitspanne ( $\Delta t$ ) angegeben.

Steigende Polymerisationstemperaturen (Bedingungen I bis III) sowie steigende Initiatorkonzentrationen (Bedingungen III bis V) führen zu einem früheren Beginn und einer kürzeren Zeitspanne, um strukturierte Partikel zu erhalten. Die Unsicherheiten zeigen, dass es dabei zu starken Abweichungen kommt.

Tabelle 5.1 Einfluss der Polymerisationstemperatur und der Initiatorkonzentration  $w(\text{AIBN})$  auf die erforderliche Polymerisationsdauer, die zu strukturierten Partikeln führen.

Bedingung	Temperatur [°C]	$w(\text{AIBN})^{\text{a)}$ [%]	$t_{\text{Start}}^{\text{b)}$ [min]	$\Delta t$ [min]
I	60	1	$174 \pm 7$	$61 \pm 15$
II	70	1	$113 \pm 4$	$30 \pm 5$
III	80	1	$90 \pm 5$	$9 \pm 4$
IV	80	2	$75 \pm 2$	$6 \pm 3$
V	80	3	$67 \pm 4$	$5 \pm 2$

a) In Gew.-% bezogen auf die Monomerphase. b) Mindest-Polymerisationsdauer, um strukturierte Partikel zu erhalten.

Auch in diesem Verhalten spiegelt sich der Einfluss des Monomerumsatzes auf die Viskosität und damit die erzeugte Partikelmorphologie wider. Mit steigenden Polymerisationstemperaturen und Initiatorkonzentrationen beschleunigt sich die Polymerisation und es sind kürzere Polymerisationszeiten erforderlich, um eine Polymerlösung zu erhalten, die beim Abkühlen die Grenzviskosität überschreitet. Abbildung 5.6 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Scherviskositäten von Polystyrollösungen, die durch unvollständige Massenpolymerisation hergestellt wurden. Die Prozessparameter der Lösungen unterscheiden sich in Polymerisationsdauer, Temperatur und Initiatorkonzentration und veranschaulichen den Einfluss dieser Parameter auf die Scherviskosität und deren Verhalten beim Abkühlen. Polymerlösungen, die beim Abkühlen Viskositäten von 40 bis 50 mPas durchlaufen, führen im Herstellungsprozess zu strukturierten Partikeln.

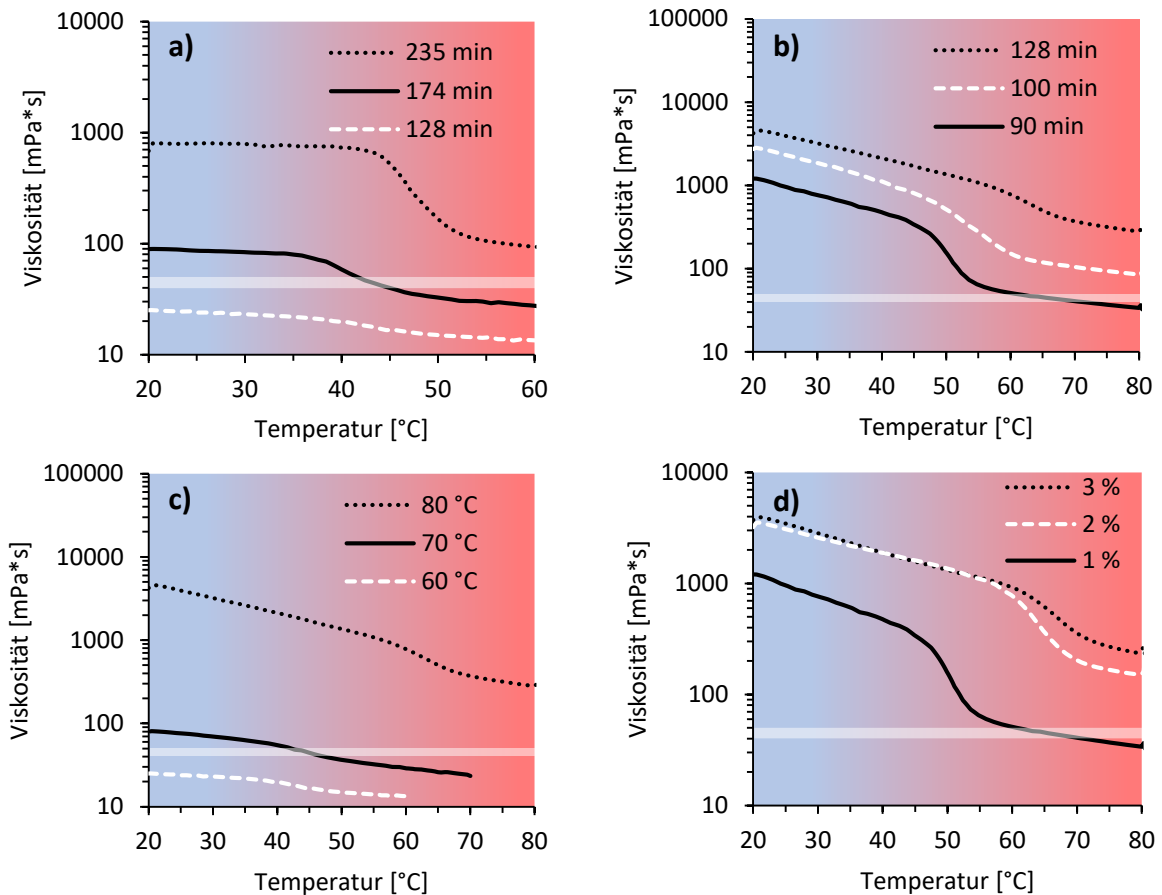


Abbildung 5.6 Temperaturabhängigkeit der Scherviskositäten von Polystyrollösungen, die mit den unterschiedlichen Parametern Polymerisationsdauer ( $t_{\text{Poly}}$ ), Polymerisationstemperatur ( $T$ ) und Initiatorkonzentration ( $w_{\text{AIBN}}$ ) vorbehandelt wurden. Durchgehende Kurven kennzeichnen Bedingungen, die im Herstellungsprozess zu strukturierten Partikeln führen. a)  $T = 60^{\circ}\text{C}$ ,  $w_{\text{AIBN}} = 1\%$ . b)  $T = 80^{\circ}\text{C}$ ,  $w_{\text{AIBN}} = 1\%$ . c)  $t_{\text{Poly}} = 128 \text{ min}$ ,  $w_{\text{AIBN}} = 1\%$ . d)  $t_{\text{Poly}} = 90 \text{ min}$ ,  $T = 80^{\circ}\text{C}$ .

### 5.2.3 Einfluss der Abkühlgeschwindigkeit

Der in den Kapiteln 5.2.1 und 5.2.2 dargelegte Einfluss der Temperatur auf die Viskosität der Polymerlösung legt nahe, dass die Abkühlgeschwindigkeit ein weiterer wichtiger Faktor ist, der sich auf die Partikelmorphologie auswirkt.

Da die Grenzflächeninstabilität und der Abkühlvorgang der Suspension gleichzeitig beginnen, hängt es von den jeweiligen Geschwindigkeiten ab, wie weit die Verformung fortschreitet, bevor die Form der Tröpfchen aufgrund der hohen Viskosität einfriert. Erfolgt die Abkühlung schnell im Gegensatz zur Ausbildung der Oberflächenstruktur wird diese in einem früheren Stadium eingefroren. Erfolgt sie langsam, so kann der Prozess der spontanen Emulgierung verhältnismäßig länger ablaufen.

Der Einfluss unterschiedlicher Abkühlraten auf die Partikelmorphologie ist in Abbildung 5.7 dargestellt. Es ist zu beachten, dass die Temperatur in der kontinuierlichen Phase gemessen wurde und deshalb nicht die genaue Temperatur im Inneren der Tröpfchen widerspiegelt, die höher ist. Unterschiedliche Abkühlbedingungen wurden erreicht, indem die heiße Emulsion direkt zu einer 15 °C kalten CTAB-Lösungen gegeben wurde und anschließend entweder an Luft auf Raumtemperatur, in einem 15 °C kalten Wasserbad oder in einem Eisbad gelagert wurde. Es sei darauf hingewiesen, dass in dieser Versuchsreihe im Vergleich zum Standardverfahren eine größere Menge heißer Emulsion abgekühlt wurde, weshalb die Abkühlung deutlich langsamer erfolgt (Kapitel 3.3.2.3).

Bei einer kurzen Polymerisationsdauer von 124 min ist ein deutlicher Unterschied zwischen den verschiedenen Abkühlbedingungen zu erkennen. Bei schnellem Abkühlen im Eisbad sind mehr Partikel strukturiert und die stachelige Morphologie wird dichter. Langsames Abkühlen an Luft führt hingegen zu weniger strukturierten Partikeln oder trüben Suspensionen mit abgelösten submikroskopischen Tröpfchen. Dies steht in qualitativer Übereinstimmung mit der morphologischen Entwicklung bei abnehmender Polymerisationszeit. Durch hohe Abkühlgeschwindigkeiten steigt die Viskosität der Tröpfchen schneller an und der Prozess der spontanen Emulgierung wird früher beendet beziehungsweise stark verlangsamt. Bei niedrigen Abkühlraten nimmt die Viskosität der Tropfen dagegen langsamer zu, so dass die Partikel in einem späteren Stadium der spontanen Emulgierung eingefroren werden. Dazu gehören auch trübe Suspensionen, bei denen sich submikroskopische Tröpfchen bereits von den Muttertröpfchen abgelöst haben.

Mit zunehmenden Polymerisierungsdauern nimmt der Einfluss der Abkühlgeschwindigkeit ab, sodass bei einer Polymerisationsdauer von mehr als 138 min kein Unterschied zwischen den Partikelmorphologien beobachtet werden kann. Dies wird verständlich, wenn man bedenkt, dass bei längeren Polymerisierungsdauern die Grenzviskosität von etwa 50 mPa s bei 40 °C bereits überschritten ist und diese 40 °C bei allen gezeigten Abkühlbedingungen bereits kurz nach der Zugabe der Emulsion zur kalten CTAB-Lösung erreicht werden.

Flüssigkeitsvolumen und Gefäßgeometrien haben einen großen Einfluss auf den



Wärmestrom, weshalb die Steuerung der Kühlrate für die Skalierbarkeit des Prozesses entscheidend ist. In Kapitel 5.3 wird die Abkühlgeschwindigkeit im mengen-skalierten Prozess genauer betrachtet.

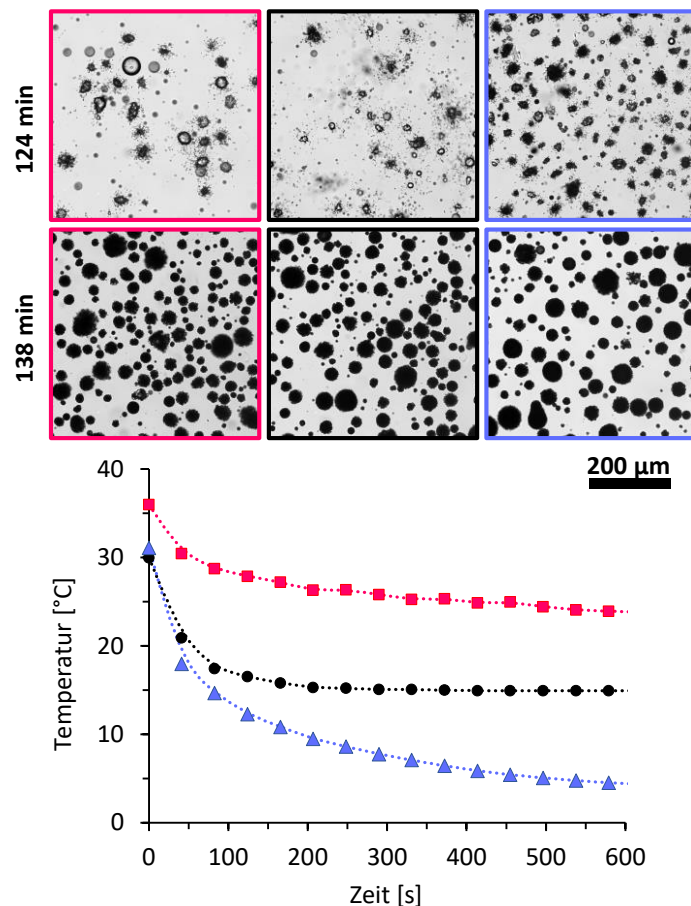


Abbildung 5.7 Einfluss der Abkühlbedingungen auf die Partikelmorphologie. Die Kurven zeigen den Temperaturverlauf beim Abkühlen an Luft bei Raumtemperatur (rot), beim Abkühlen im Wasserbad auf 15 °C (schwarz) und beim Abkühlen im Eisbad (blau). Die lichtmikroskopischen Aufnahmen zeigen Partikel, die durch Zugabe von CTAB nach 124 beziehungsweise nach 138 min Polymerisation bei 70 °C und den verschiedenen Abkühlbedingungen erhalten wurden.

### 5.3 Skalierung

Neben der lichtmikroskopischen und elektronenmikroskopischen Analyse der Partikelmorphologie und deren Abhängigkeit von der Viskosität sollten auch weitere Eigenschaften der Partikel untersucht werden. Von besonderem Interesse sind hier die Benetzungseigenschaften und die spezifische Oberfläche der Partikel, welche in großem Maße von der Oberflächenstruktur und der Porosität abhängen. Um diese Untersuchungen durchführen zu können, war es zunächst notwendig



genügend Material für die Messungen zu sammeln. Bevor die Partikeleigenschaften im nächsten Kapitel präsentiert werden, wird daher kurz die maßstäbliche Vergrößerung des Herstellungsprozesses beschrieben.

Der zuvor beschriebene Standardversuch ergab Proben von 2 ml Suspension, deren Partikelgehalt bei weniger als 0.5 mg liegt. Die Ausbeute genügt für mikroskopische Untersuchungen, ist aber nicht ausreichend für die Messung der spezifischen Oberfläche oder um Partikelschichten für Kontaktwinkelmessungen herzustellen.

Im Standardversuch wurde 1 ml Monomerlösung für 40 min vorbehandelt, und davon 50 Tropfen auf 50 ml Suspension gegeben. Anschließend wurde der Dreihalskolben mit der Suspension händisch geschüttelt um die Emulsion herzustellen. Danach wurden mit einer Eppendorf-Pipette ein Milliliter Probe entnommen und zu einem Milliliter gekühlter CTAB-Lösung gegeben.

Um eine größere Ausbeute zu erreichen, wurden dem Reaktionskolben nun statt einem, die gesamten 50 ml Suspension mittels einer 60 ml-Spritze und einem Schlauch entnommen und zu 50 ml kalter CTAB-Lösung gegeben. Die Abkühlkinetik ist stark von der Gefäßgeometrie und dem Volumen abhängig. Eine schnelle und gleichmäßige Abkühlung der Suspension ist jedoch die Voraussetzung für die Erzeugung homogener Partikelmorphologien. Der Einfluss der Abkühlbedingungen wurde bereits in Kapitel 5.2.2 erläutert. Abbildung 5.8 zeigt die Temperaturverläufe beim Abkühlen verschiedener Probenvolumina in unterschiedlichen Behältern. Durch die Verwendung einer Metallschale mit einem Durchmesser von 12 cm, die in einem Wasserbad von 20 °C schwimmend gelagert ist, ist es möglich, ähnliche Abkühlbedingungen wie in einem 3 ml Probebehälter zu erzeugen. Die Ausbeute beim skalierten Versuch beträgt etwa 7 mg.

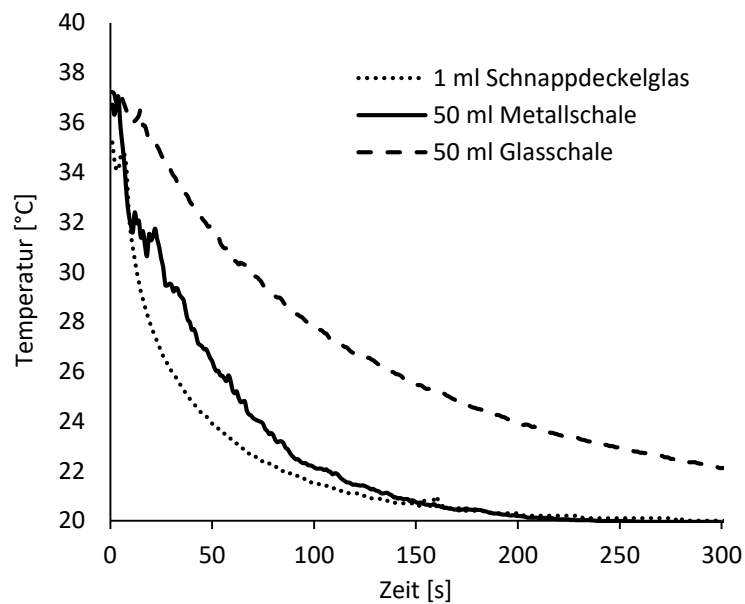


Abbildung 5.8 Temperaturverläufe nach der Zugabe von 1 ml oder 50 ml heißer Suspension in das gleiche Volumen 20 °C kalter CTAB-Lösung und anschließender Aufbewahrung im 20 °C kaltem Wasserbad. (...) 3 ml Schnappdeckelglas; (—) Metallschale Ø 120 mm; (---) Glasschale Ø 115 mm.

Die beschriebene Herangehensweise erlaubt es, genügend Material herzustellen, um Kontaktwinkelmessungen, Messungen der spezifischen Oberfläche und thermoanalytische Messungen an verschiedenen Kategorien der Partikelmorphologien herzustellen. Für zukünftige Anwendungen wäre es jedoch notwendig, Materialmengen in der Größenordnung von mindestens mehreren Gramm herzustellen. Der beschriebene labormaßstäbliche Ansatz eignet sich aus mehreren Gründen nicht für die weitere Hochskalierung. Zum einen müsste bei der Verwendung von größeren Gefäßen weiterhin darauf geachtet werden, dass sich die Abkühlgeschwindigkeit nicht verlangsamt, was bei der Verwendung einer einfachen Schale als Abkühlgefäß einen immer größeren Durchmesser erfordern würde. Dies würde eine homogene Durchmischung der heißen Suspension mit der CTAB-Lösung erschweren. Stattdessen wäre es besser, die beiden Flüssigkeiten über ein Schlauchsystem zusammenzuführen und abzukühlen.

Zum anderen ist das Emulgieren durch manuelles Schütteln zwar praktisch, aber für Ansätze ab einer gewissen Kolbengröße nicht mehr anwendbar, und das nicht nur aus sicherheitstechnischen Gründen, sondern auch, weil die Reproduzierbarkeit der Partikelgrößenverteilungen nicht sichergestellt wäre. Glücklicherweise ist die Auswahl an verschiedenen, kommerziell erhältlichen Laborrührgeräten sehr groß. Erste Versuche haben jedoch ergeben, dass sich die Partikelgrößenverteilung bei

Verwendung eines KPG-Rührers oder eines Heidolph-Dispergierers zu deutlich kleineren Werten verschiebt. Dabei erhöht sich zum einen die absolute Grenzfläche im System und zum anderen das Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis der einzelnen Tropfen. Beides wirkt sich auf die CTAB- und Arachidinsäure-Konzentration an der Phasengrenze aus und führt dazu, dass die Emulsionströpfchen nicht mehr stabil sind und sich Flocken bilden.

Neben der Vergrößerung der Gefäßgeometrien würde auch eine Erhöhung des Phasenvolumenverhältnisses, also der Menge der dispersen Öl-Phase, die Ausbeute vergrößern. Doch auch die Vergrößerung des Phasenvolumenverhältnisses führt ohne die Anpassung weiterer Parameter nicht zu einer erfolgreichen Herstellung strukturierter Partikel.

### **5.4 Eigenschaften der hergestellten Partikel**

Die im vorherigen Kapitel beschriebene erfolgreiche Skalierung des Herstellungsprozesses hat es ermöglicht, genügend Material für die weitere Charakterisierung der Polystyrolpartikel zu sammeln. Neben den Benetzungseigenschaften und der spezifischen Oberfläche der Partikel, werden in diesem Kapitel Ergebnisse thermoanalytischer Messungen präsentiert.

#### **5.4.1 Benetzungseigenschaften**

Für die Untersuchung der Benetzungseigenschaften wurden mit Polystyrolpartikeln der morphologischen Kategorien A bis E durch Eintrocknen auf einem Glassubstrat Filme von etwa 1 cm x 1 cm hergestellt. Bei feinstrukturierten Oberflächen ist es zweckmäßig, anstelle des statischen Kontaktwinkels die Kontaktwinkelhysterese zu messen. Die Kontaktwinkelhysterese gibt den Unterschied zwischen dem sich vergrößernden und dem sich verkleinernden Kontaktwinkel an, der sich entwickelt, wenn das Volumen eines auf der Probenoberfläche sitzenden Tröpfchens eines Prüfmediums vergrößert und verkleinert wird. Die Kontaktwinkelhysterese auf rauen Proben entsteht durch das Feststecken der Kontaktlinie des Tropfens an Oberflächenunebenheiten. Große Hysteresewerte entstehen, wenn ein Tropfen auf einer rauen Oberfläche aufgesetzt wird und die Unebenheiten vollständig von der

Flüssigkeit verschluckt werden, der so genannte Wenzel-Zustand. Im Gegensatz dazu weist ein Tropfen im Cassie-Baxter-Zustand, der auf den Unebenheiten sitzt und Lufttaschen zwischen dem Tropfen und der festen Oberfläche einschließt, große Kontaktwinkel, aber eine kleine Hysterese auf. Eine niedrige Kontaktwinkelhysterese gepaart mit einer niedrigen Oberflächenenergie kennzeichnet sehr mobile Tröpfchen und ist typisch für superhydrophobe Materialien mit selbstreinigenden Eigenschaften, wie beispielsweise dem Lotusblatt.<sup>[151-152]</sup>

Die Messungen zeigen, dass das dynamische Benetzungsverhalten zwischen den unterschiedlichen Partikelmorphologien stark variiert. Abbildung 5.9 zeigt die Kontaktwinkelhysterese der verschiedenen Partikelmorphologien in Form des Fortschreit- und des Rückzugswinkels.

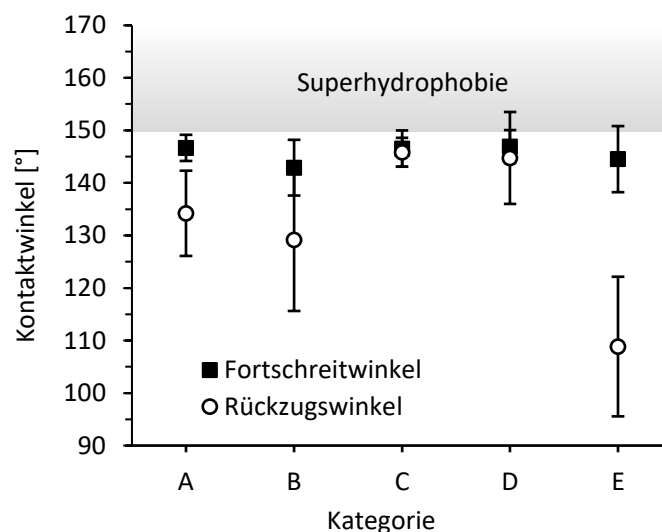


Abbildung 5.9 Fortschreitwinkel und Rückzugswinkel von Partikelfilmen, die aus Partikeln mit unterschiedlichen Oberflächentexturen hergestellt wurden. Der graue Bereich zeigt die Region der Superhydrophobie, die bei etwa 150° beginnt.

Der Fortschreitwinkel ändert sich bei den verschiedenen Oberflächentexturen kaum und liegt zwischen 143° und 147°. Signifikante Änderungen des Rückzugswinkels führen jedoch zu einer sehr geringen Kontaktwinkelhysterese bei den Morphologien der Kategorie C und D. Tropfen auf diesen Proben sind extrem beweglich und rollen leicht ab, wenn die Oberfläche gekippt wird. Dieses Verhalten ähnelt qualitativ superhydrophoben Materialien mit selbstreinigenden Eigenschaften und wird einem Cassie-Baxter-Zustand zugeordnet, bei dem ein Tropfen nur mit der Spitze der Unebenheiten in Kontakt kommt und Luft darunter

einschließt.<sup>[151-152]</sup> Alle anderen Kategorien (A, B und E) weisen eine erhebliche Kontaktwinkelhysterese auf. Hier ist die Kontaktfläche zwischen den Partikelfilmen und dem Wasser größer als im vorherigen Fall, was zu einer höheren Tropfenhaftung führt.

#### 5.4.2 Spezifische Oberfläche

Die Partikel aus mehreren skalierten Versuchen wurden nach optischer Analyse im Lichtmikroskop in die in Abbildung 5.2 dargestellten Kategorien eingeteilt. Nach der Aufbereitung und Trocknung wurde eine BET-Messung durchgeführt um die spezifische Oberfläche der Partikel zu bestimmen. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 5.2 aufgeführt. Die spezifische Oberfläche von feinstrukturierten Partikeln der Kategorie D ist etwa doppelt so groß wie für Partikel der Kategorie A. Von Partikeln der Kategorie E konnte nicht genügend Material für eine Messung gesammelt werden. Die gemessene spezifische Oberfläche der Kategorien A bis D würde sphärischen Polystyrol Partikeln mit Durchmessern zwischen 1 und 3  $\mu\text{m}$  entsprechen. Anders ausgedrückt: Glatte, kugelförmige Polystyrol Partikel mit Durchmessern von 5  $\mu\text{m}$  und größer, also in der Größenordnung der hergestellten Partikel, hätten eine spezifische Oberfläche von etwa  $1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Die Zerrfurchung der Oberfläche führt also zu einem signifikanten Anstieg der spezifischen Oberfläche.

Tabelle 5.2 BET-Ergebnisse nach dem 3-Punkt-Verfahren

Kategorie	spezifische Oberfläche [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]
A	2.34
B	2.43
C	4.78
D	4.76

#### 5.4.3 Thermoanalyse

Um Rückschlüsse auf die Beschaffenheit des Polymers ziehen zu können, wurden die thermischen Eigenschaften mittels Thermogravimetrie und Differenzkalorimetrie untersucht. Die thermogravimetrische Analyse (Abbildung 5.10) von strukturierten Polystyrolpartikeln, die bei  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  für 65 min mittels

Suspensionspolymerisation polymerisiert und danach für eine Woche gelagert wurden, zeigt eine für Polystyrol übliche, vollständige Zersetzung zwischen 350 und 450 °C. Monomeres Styrol hat einen Siedepunkt von 145 °C<sup>[67]</sup>. Da bei dieser Temperatur kein signifikanter Gewichtsverlust gemessen wird, kann davon ausgegangen werden, dass sich kein Monomer in der Probe befindet. Wie die Differenzkalorimetrie zeigen wird, bedeutet dies nicht, dass die Probe vollständig polymerisiert ist. Weitere Zersetzungs- oder Verdampfungsreaktionen wurden nicht detektiert.

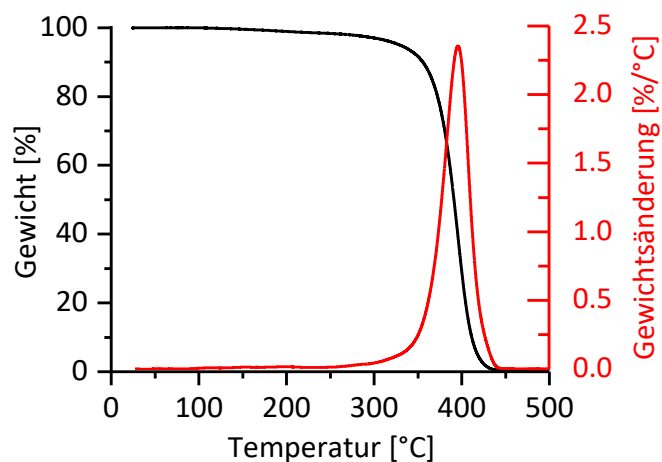


Abbildung 5.10 TGA-Kurve der Polystyrolpartikel.

Im Gegensatz zur Thermogravimetrie lassen sich aus der Differenzkalorimetrie der gleichen Probe mehr Informationen gewinnen (Abbildung 5.11). Beim ersten Aufheizen zeigt die Wärmestrom-Kurve einen ausgeprägten exothermen Peak bei 150 °C. Beim zweiten Aufheizen ist dieser Peak hingegen verschwunden. Der exotherme Peak kann eine Polymerisation oder eine Kristallisation bedeuten. Eine Kristallisation würde sich aber bei einem erneuten Aufheizen wieder in einem exothermen Peak äußern. Teilkristallines isotaktisches und syndiontaktisches Polystyrol kristallisieren bei 240 beziehungsweise 270 °C.<sup>[153]</sup> Da bei diesen Temperaturen keine exothermen Reaktionen registriert werden, kann man davon ausgehen, dass es sich um ataktisches, amorphes Polystyrol handelt. Der ausgeprägte exotherme Peak bei etwa 150 °C deutet darauf hin, dass die Probe zum Zeitpunkt der Messung noch nicht vollständig polymerisiert ist und erst während des ersten Aufheizvorgangs durchpolymerisiert. Beim erneuten Aufheizen ist dieser

exotherme Peak verschwunden, was auf eine vollendete Polymerisation hindeutet. Des Weiteren beobachtet man bei 100 °C einen für Polystyrol charakteristischen Glasübergang,<sup>[154]</sup> der von einem endothermen Peak überlagert wird. Dieser Peak wird durch mechanische Spannungen verursacht, die bei einer Polymerisation unterhalb der Glasübergangstemperatur entstehen. Beim Aufheizen und Durchschreiten der Glasübergangstemperatur können sich diese Spannungen endotherm abbauen.<sup>[155]</sup>

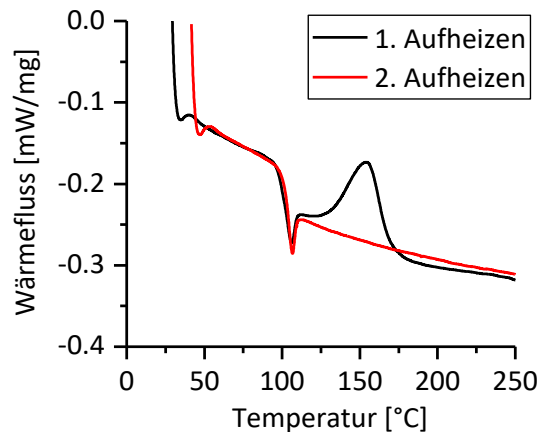


Abbildung 5.11 DSC-Kurve der Polystyrolpartikel. Exotherme Reaktionen zeigen einen Peak nach oben.

Abbildung 5.12 zeigt das Wärmeflussdiagramm der Öl-Phase, wenn diese direkt in der DSC unterhalb der Glasübergangstemperatur bei 60, 70 oder 80 °C isotherm polymerisiert wird. Der exotherme Peak stellt die Polymerisations-Reaktion dar. Wenn man diese Kurven mit den Polymerisationszeiten vergleicht, die nötig sind um strukturierte Polystyrolpartikel bei den verschiedenen Temperaturen herzustellen (Tabelle 5.1), so fällt auf, dass die Proben zum Zeitpunkt der Entnahme aus der Emulsion von einer vollständigen Polymerisation noch weit entfernt sind. Werden die isotherm behandelten Proben aus Abbildung 5.12 a), anschließend erhitzt, so kann eine nicht vollständig polymerisierte Probe durch einen exothermen Peak nachgewiesen werden. Dies ist bei Polymerisations-Temperaturen von 60 und 70 °C der Fall. Bei einer Polymerisation bei 80 °C ist nach einer Polymerisationsdauer von 6 h bei der dynamischen Messung kein exothermer Peak mehr zu beobachten. In dem Herstellungsprozess der feinstrukturierten Polystyrolpartikel werden bei einer Polymerisations-Temperatur von 80 °C strukturierte Partikel jedoch bereits

nach 90 bis 100 min beobachtet. Alle Proben werden nach der Suspensionspolymerisation anschließend bei Raumtemperatur gelagert und polymerisieren dabei langsam weiter. Aufgrund der niedrigen Temperatur kann man davon ausgehen, dass auch hier keine vollständige Polymerisation erreicht wird, wie bereits durch Abbildung 5.11 gezeigt werden konnte.

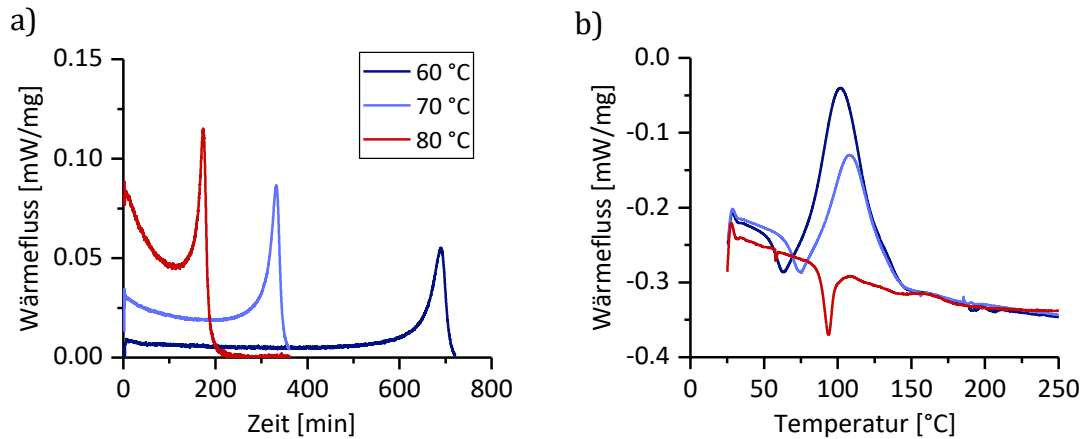


Abbildung 5.12 a) Wärmefluss während der isothermen Polymerisation der Monomerphase bei unterschiedlichen Temperaturen. b) Wärmefluss beim anschließenden Erhitzen auf 250 °C.

### 5.5 Herstellung von Polystyrolfilmen

In den vorherigen Abschnitten wurde die neuartige Herstellung feinstrukturierter Partikel beschrieben, deren potenzielle Anwendungsbereiche beispielsweise im Bereich der Katalyse, Stoffauftrennung oder der medizinischen Wirkstoffverabreichung liegen. Obwohl das Herstellungsprinzip neu ist, so gibt es doch bereits viele Beispiele poröser Polymerpartikel, mit ähnlichen Anwendungsgebieten. Um die Vielseitigkeit des vorgestellten Ansatzes zu demonstrieren und um die Anwendungsmöglichkeiten zu erweitern, wird in diesem Kapitel beschrieben, wie das Verformungsprinzip auf einen flachen Flüssigkeitsfilm übertragen werden kann, um feinstrukturierte Beschichtungen oder Membranen zu erhalten.

Zu diesem Zweck wurde ein quadratisches, 0,5 cm breites, flaches Polystyrol Substrat durch Tauchbeschichtung mit einer dünnen Schicht vorpolymerisiertem Monomer beschichtet und anschließend schwimmend auf der Oberfläche einer wässrigen 40 °C warmen CTAB-Lösung gelagert. Die CTAB-Lösung wurde danach



zügig auf 20 °C abgekühlt. Auf diese Weise wird die Grenzflächeninstabilität an der Filmoberfläche ausgelöst und anschließend eingefroren. Die zuvor untersuchten Einflüsse verschiedener Parameter sind aufgrund der Ähnlichkeit zur Herstellung von Partikeln gleich. So lassen sich durch unterschiedliche Polymerisationsdauern verschiedene Feinstrukturen erzeugen. Das Resultat der beschriebenen Prozedur sind die in Abbildung 5.13 gezeigten feinstrukturierten Polystyrol-Oberflächen mit Abmessungen von mehreren hundert Mikrometern. Dies zeigt auch, dass der Verformungsmechanismus auch an ebenen und nicht nur an gekrümmten Flächen funktioniert.

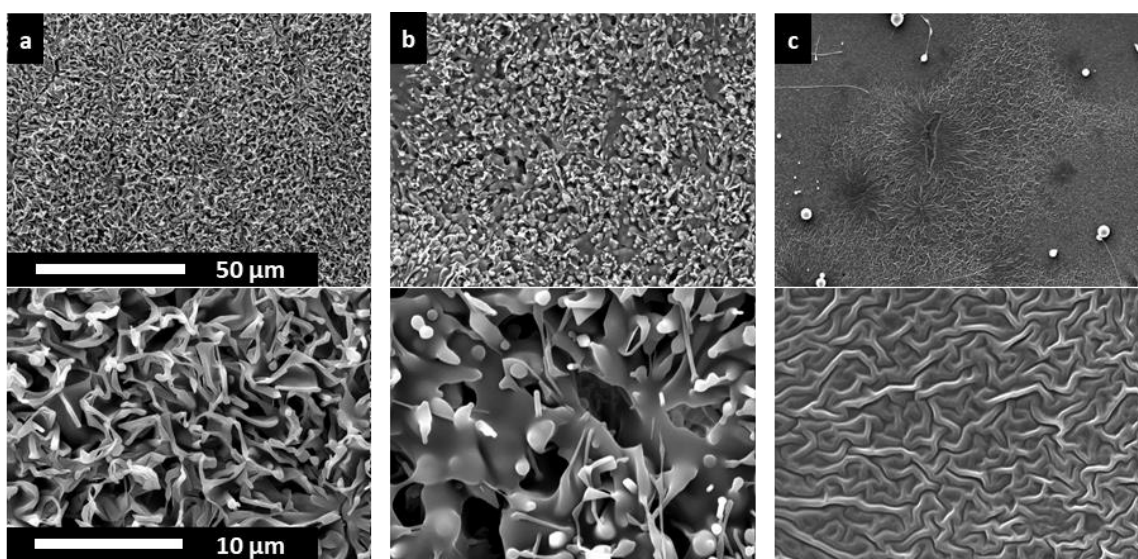


Abbildung 5.13 Elektronenmikroskopische Aufnahmen feinstrukturierter Polystyrolfilme nach unterschiedlichen Vorbehandlungszeiten: a) 52 min, b) 54 min und 56 min. Die Maßstabsbalken gelten für die gesamte Reihe.

Ein Problem des Dip-Coating-Verfahrens ist, dass es bei der Verwendung von hochviskosen Flüssigkeiten zu ungleichmäßigen Schichtdicken kommt, die das gleichmäßige Abkühlen erschweren. Eine Alternative zum Dip-Coating-Verfahren ist das Spin-Coating-Verfahren, welches eine gleichmäßige Benetzung und eine gleichmäßige Filmdicke von flachen Substraten gewährleistet. Für das Erzeugen gleichmäßiger Filme durch Spin-Coating ist die Viskosität der Beschichtungsflüssigkeit von entscheidender Bedeutung.<sup>[156]</sup> Beim Spin-Coaten von Polymeren wird das betreffende Polymer daher normalerweise in einem Lösemittel gelöst bis die gewünschte Viskosität erreicht ist.<sup>[157]</sup> Nach dem Beschichten verdampft das Lösemittel und hinterlässt einen gleichmäßigen Dünnsfilm auf dem

Substrat. Erste Versuche, in denen die vorbehandelte Polymerlösung in Toluol gelöst wurde und ein Glassubstrat durch Spin-Coating beschichtet wurde, ergaben gleichmäßige Dünnschichten. Ein anschließendes Aufheizen der Substrate und die Lagerung in CTAB-Lösung haben jedoch bis zum Ende der Laufzeit dieser Arbeit nicht zu einer erfolgreichen Herstellung von feinstrukturierten Dünnschichten geführt. Der Grund dafür ist wahrscheinlich, dass sich nach der Beschichtung nicht nur das Toluol, sondern auch das Styrol verflüchtigt, sodass die Viskosität durch die anschließende Erwärmung nicht genau eingestellt werden kann. Die Kontrolle der Viskosität über den gesamten Herstellungsprozess ist bei diesen Ansätzen entscheidend. Hierfür sind weitere Parameterstudien erforderlich, zum Beispiel die Anpassung des Polystyrol Gehaltes im Lösemittel oder die Dauer und Temperatur der Wärmebehandlung der Substrate.

### 5.6 Fazit

In Kapitel 5 wurde eine neue Herstellungsmethode für feinstrukturierte Polystyrolpartikel vorgestellt, die auf dem Einfrieren deformierter Emulsionströpfchen beruht. Die Deformation der Emulsionströpfchen wird durch eine amphiphilinduzierte Grenzflächeninstabilität hervorgerufen. Die resultierenden Polymerpartikel stellen dabei eine Nicht-Gleichgewichtsform der Emulsionströpfchen dar. Durch mehrere Parameterstudien konnte die Viskosität als Schlüsselparameter identifiziert werden, dessen Steuerung über die Initiatorkonzentration, die Temperatur, die Polymerisationszeit und die Abkühlgeschwindigkeit die Herstellung verschiedener Partikelmorphologien ermöglicht. Es ist außerdem gelungen den Verformungsmechanismus, der an der Partikelgrenzfläche auftritt, auf Polymerfilme zu übertragen. Obwohl sich dieser Teil der experimentellen Arbeit noch im Anfangsstadium befindet, konnten schon vielversprechende vorläufige Ergebnisse erzielt werden.

Der einfache Partikel-Herstellungsprozess in Verbindung mit dem interessanten Benetzungsverhalten der Partikel eröffnet Möglichkeiten für Anwendungen, bei denen große Mengen benötigt werden und Polydispersität akzeptabel ist.

Ein solcher Bereich könnte das Tissue Engineering sein. Eine feinstrukturierte

Oberfläche kann die Haftung zwischen lebendigen Zellen und Implantatmaterialien im gewünschten Fall stark verbessern.<sup>[15-16]</sup> Ein aktuelles Forschungsgebiet ist daher die Untersuchung des Wachstumsverhaltens von Zellen auf Materialien mit verschiedenen Oberflächentexturen.<sup>[7]</sup> In diesem Zusammenhang könnte auch die medizinische Wirkstoffverabreichung ein potenzielles Anwendungsgebiet sein, da durch das Einbauen von Wirkstoffen in Substrate mit ausgeprägter Oberflächentextur Zersetzungsraten gesteuert werden könnten, um die Wirkstoffe nach und nach freizusetzen, oder um bestimmte Zelltypen oder Gewebetypen bevorzugt den Wirkstoffen auszusetzen.<sup>[15-16]</sup>

Heterogene Katalyse ist ein Anwendungsfeld, das häufig in Zusammenhang mit einer großen spezifischen Oberfläche genannt wird. Obwohl die gemessene spezifische Oberfläche der hergestellten Polystyrolpartikel im Vergleich zu anderen Katalysatormaterialien viel kleiner ist, bieten sie sich hier als Substratmaterialien mit einer leicht zugänglichen Oberfläche an. Dies könnte für die heterogene Katalyse in flüssigen Medien von Vorteil sein. Würden beispielsweise photokatalytisch aktive Titandioxid Nanopartikel auf die Oberfläche aufgebracht, wären diese zum einen fixiert und wären dadurch besser handhabbar. Zum anderen können durch die zerfurchte Oberfläche mehr Nanopartikel aufgebracht werden, und dennoch kann die Flüssigkeit die relevanten Stoffe weiterhin gut zur Oberfläche an- und abtransportieren.<sup>[158-159]</sup> Die Wirksamkeit des Katalysators könnte dadurch verbessert werden. Polymerpartikel wurden in der Fachliteratur bereits vielfach als Substratmaterialien für Katalysatoren, insbesondere für  $\text{TiO}_2$ -Partikel vorgeschlagen, da sie chemisch inert sind, eine hohe mechanische Stabilität aufweisen und kostengünstig sind. Durch ihre hydrophobe Natur können Polymere organische Verunreinigungen im Wasser an ihrer Oberfläche konzentrieren, und so zu einer höheren Effizienz beitragen. Durch die geringe Dichte und den damit verbundenen Auftrieb können Polymerpartikel gut als schwimmende Katalysatorsubstrate verwendet werden, die sich hervorragend für Photokatalysatoren eignen.<sup>[158, 160]</sup>

Die Voraussetzung für alle potenziellen Anwendungen ist die weitere Hochskalierung des Prozesses, sodass große Materialmengen mit reproduzierbarer Morphologie hergestellt werden können. Die durchgeführten Untersuchungen zu

den Einflüssen der verschiedenen Prozessparameter liefern hierfür die Grundlage. Grundsätzlich bietet das Verfahren großes Potenzial für die Skalierung, da es auf Suspensionspolymerisation basiert, einem Produktionsverfahren, welches im industriellen Maßstab für die Herstellung von Polymerpartikeln verwendet wird.<sup>[103]</sup>

Um das Anwendungspotenzial der Partikel voll auszuschöpfen, könnten zukünftig Untersuchungen durchgeführt werden, mit dem Ziel das Verfahren auf andere Polymersorten zu übertragen. Die zugrundeliegende Suspensionspolymerisation wird vorwiegend an Monomeren durchgeführt, die sich für radikalische Polymerisation eignen. Die wichtigsten Voraussetzungen für die Übertragung auf andere Polymersorten sind die geringe Löslichkeit des Monomers und des Polymers in Wasser sowie eine deutliche Viskositätserhöhung beim Abkühlen. Infrage kommen hier Polymethylmethacrylat (PMMA) oder Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymer (ABS).<sup>[161]</sup>

Eine Viskositätserhöhung an der Phasengrenze von Emulsionströpfchen ist auch durch den Einsatz von Sol-Gel-Präkursoren möglich. Dabei entstehen anorganische Partikel, welche ein völlig anderes Eigenschaftsspektrum als Polymerpartikel aufweisen. Im nächsten Kapitel werden daher Untersuchungen zu anorganischen feinstrukturierten Partikeln vorgestellt.

---

## 6 Herstellung von Silizium/Titan-Mischoxidpartikeln

Zusätzlich zu der im vorherigen Kapitel entwickelten Synthesemethode für Polymerpartikel wurde im Rahmen dieser Arbeit eine literaturbekannte Methode weiterentwickelt, um die Grenzflächenverformung an Emulsionströpfchen des speziellen Systems Arachidinsäure und CTAB einzufrieren. Bei dieser Methode werden anorganische Partikel mit dendritischer Oberfläche dadurch erzeugt, dass kleine Mengen eines monomeren Metalloxid-Präkursors in der Öl-Phase einer Emulsion enthalten sind.<sup>[38]</sup> Der Präkursor kondensiert bei Kontakt mit Wasser an der Phasengrenze zwischen Öl und Wasser und bildet fragile, komplex geformte mineralisierte Hohlkörper aus Si/Ti-Mischoxid. In diesem Kapitel werden, ausgehend von einem Basissystem, Versuche beschrieben, die darauf abzielen, die Partikel mechanisch stabiler zu machen und in einem Maßstab herzustellen, der Untersuchungen der Partikeleigenschaften ermöglicht. Hierbei werden die Erkenntnisse aus Kapitel 4 genutzt, um die Stachelbildungskinetik über verschiedene Parameter gezielt zu steuern. Da die Geschwindigkeit der Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen im Sol-Gel Prozess teilweise von den gleichen Parametern beeinflusst wird wie die Stachelbildung, musste eine schrittweise Annäherung an optimale Synthesebedingungen erfolgen.

### 6.1 Systeme mit geringem Präkursorgehalt

#### 6.1.1 Basissystem

Im Basissystem, von dem in diesem Kapitel ausgegangen wird, werden durch einfaches Schütteln Öl-in-Wasser Emulsionen hergestellt und ruhen gelassen. Die Öl-Phase besteht dabei aus dem unpolaren Chlorcyclohexan, und enthält die Fettsäure Arachidinsäure ( $42.2 \text{ mmol l}^{-1}$ ) sowie die Metalloxid-Präkursoren Tetramethoxysilan (TMOS) zu 6 % und Tetra-tert-butylorthotitanat (TBOT) zu 4 %. Die wässrige Phase enthält das kationische Tensid CTAB. Bei Kontakt mit Wasser durchlaufen die Präkursoren einen Sol-Gel-Prozess und bilden Siliziumdioxid ( $\text{SiO}_2$ )

und Titandioxid ( $\text{TiO}_2$ ) beziehungsweise ein Mischoxid aus diesen. Der Sol-Gel-Prozess läuft bei Raumtemperatur ab, sodass keine Temperaturbehandlung erforderlich ist.

Abbildung 6.1 a) zeigt lichtmikroskopische Aufnahmen der Partikel in Suspension, die sich bei Systemen mit einer CTAB-Konzentration von  $1 \text{ mmol l}^{-1}$  nach etwa 2 h gebildet haben. Durch das manuelle Schütteln entsteht eine sehr breite Partikelgrößenverteilung mit Partikeldurchmessern zwischen 1 und  $150 \mu\text{m}$ . Mit einem Durchmesser von etwa  $450 \mu\text{m}$  sind im Vergleich dazu die Tropfen, die bei den Injektionsexperimenten untersucht wurden, um ein vielfaches größer. Bei den größeren Partikeln erkennt man strahlenförmige feine Strukturen um die Partikel, die eine Länge von bis zu  $100 \mu\text{m}$  erreichen und damit zum Teil länger sind als der Durchmesser der Partikel selbst. Mittels Differenzialinterferenzkontrast (DIC) sind diese Strukturen deutlicher zu erkennen (Abbildung 6.1 d und e).

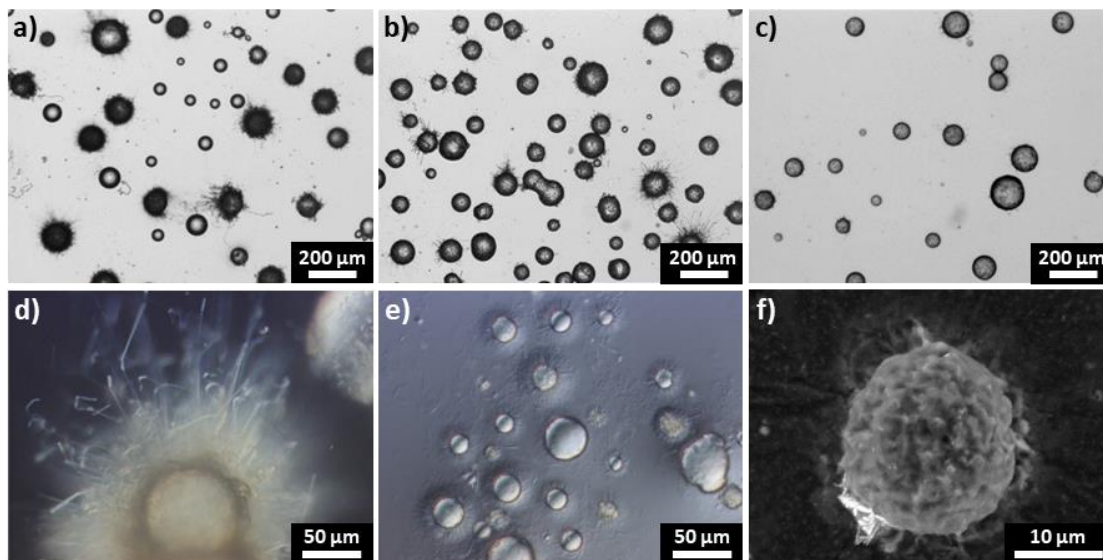


Abbildung 6.1 Lichtmikroskopische Aufnahmen von Suspensionen mit Mischoxidpartikeln eines Systems mit 6 % TMOS und 4 % TBOT in der Öl-Phase. Aufnahmen nach 2 h (a, d und e), nach 24 h (b) und nach 48 h (c). Aufnahmen mittels DIC (d und e). Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme nach Trocknen (f).

Untersucht man die Suspensionen nach ein bis drei Tagen erneut unter dem Lichtmikroskop fällt auf, dass der Anteil an Partikeln mit dendritischer Oberflächenstruktur deutlich geringer ausfällt und dass die Stacheln weniger filigran und weniger gleichmäßig sind als kurz nach der Synthese (Abbildung 6.1 b und c). Diese Beobachtung deutet daraufhin, dass das gebildete Mischoxid nicht die

benötigte mechanische Stabilität aufweist, um die dendritischen Auswüchse auf der Partikeloberfläche zu konservieren. Diese These wird durch die Tatsache unterstützt, dass keinerlei Stacheln mehr zu sehen sind, wenn die Suspension eintrocknet. Außerdem kollabieren die Härchen, sobald ein Tropfen Ethanol oder Aceton zur Suspension hinzugegeben werden. Abbildung 6.1 e) zeigt zudem, dass bereits durch die mechanische Beanspruchung bei normaler Handhabung der Suspensionen viele Stacheln von den Partikeln abbrechen. Eine Beobachtung der feinen Strukturen im Vakuum eines Rasterelektronenmikroskopes ist bei diesen Partikeln daher nicht möglich (Abbildung 6.1 f). Eine schonende Trocknungsmethode ist die überkritische Trocknung (siehe Abschnitt 3.1.11). Bei diesem Verfahren muss jedoch zuvor das gesamte Wasser der Suspension durch mehrmaligen Lösemittelaustausch durch Aceton ersetzt werden, da flüssiges CO<sub>2</sub> nicht mit Wasser mischbar ist. Ein solcher Lösemittelaustausch führt bei den beschriebenen Partikeln zur Zerstörung der Mikrostruktur.

Aus den Injektionsversuchen in Kapitel 4 ist bekannt, dass mehrere Faktoren einen starken Einfluss auf die Stachelbildungskinetik haben. In mehreren Versuchsreihen wurde daher untersucht, wie sich die Konzentrationen von CTAB, Arachidinsäure, NaCl und der pH-Wert auf die Morphologie der Mischoxidpartikel auswirken. Diese Versuche zielten darauf ab, die Geschwindigkeit der Stachelbildung so anzupassen, dass eine langsamere Stachelbildung erreicht wird und im Verhältnis dazu, die Hydrolyse und Kondensation der Oxide schneller abläuft. Damit sollte eine größere mechanische Stabilität der Strukturen angestrebt werden.

### 6.1.2 Einfluss der Konzentration des kationischen Tensids

Abbildung 6.2 zeigt lichtmikroskopische Aufnahmen von Mischoxid-Partikeln, die mit unterschiedlichen CTAB-Konzentrationen hergestellt wurden, 2 und 48 h nach der Synthese. Bei CTAB-Konzentrationen von 0.5 mmol l<sup>-1</sup> und darunter sind keine Stachelstrukturen erkennbar. Stattdessen entstehen nicht-sphärische, flockige Partikel, deren Erscheinungsbild sich auch nach drei Tagen nicht verändert. Bei CTAB-Konzentrationen ab 1 mmol l<sup>-1</sup> entstehen sphärische Partikel, die mehr oder weniger ausgeprägte, strahlenförmige Strukturen aufweisen. Die gleichmäßigsten Partikel werden bei 1 und 5 mmol l<sup>-1</sup> CTAB kurz nach der Synthese erhalten. Jedoch

beobachtet man in allen Fällen eine Abnahme der Stacheldichte und Homogenität mit der Zeit und nach 48 h sind nur noch bei wenigen Partikeln Stacheln zu erkennen.

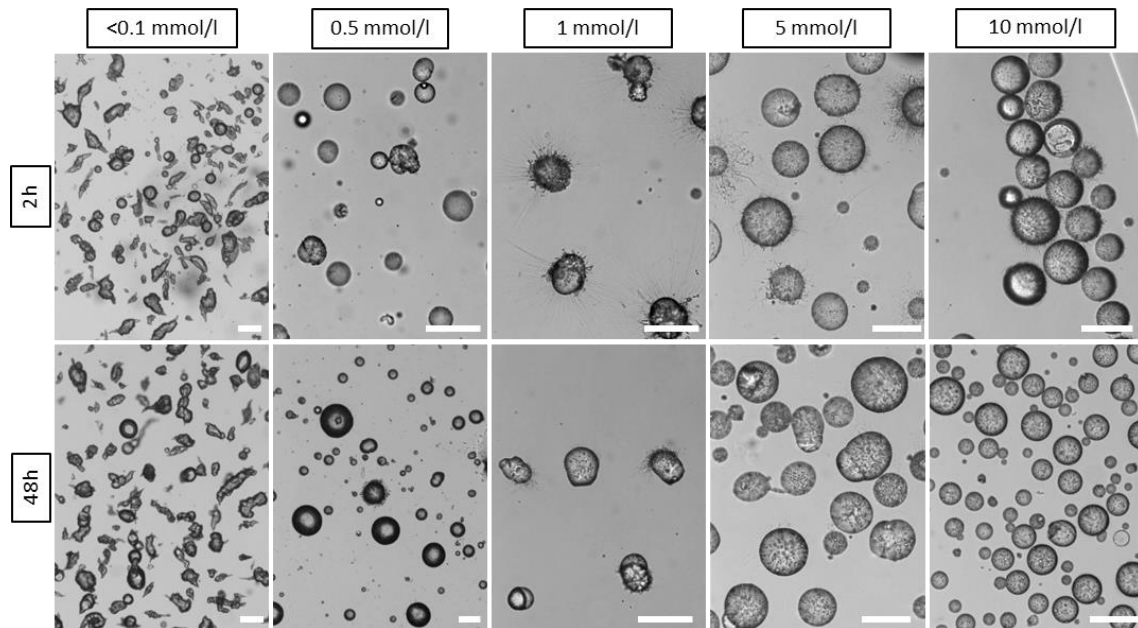


Abbildung 6.2 Lichtmikroskopische Aufnahmen von Suspensionen mit Mischoxidpartikeln eines Systems mit 6 % TMOS und 4 % TBOT in der Öl-Phase und unterschiedlichen CTAB-Konzentrationen in der wässrigen Phase. Aufnahmen 2 h (obere Reihe) und 48 h (untere Reihe) nach der Synthese. Der Maßstabsbalken entspricht 100  $\mu\text{m}$ .

Im Vergleich zu den in den Injektionsexperimenten beobachteten stacheligen Tropfen sind die hier beobachteten Strukturen filigraner und im Bezug auf den Muttertropfen sehr viel länger. Das Auftreten dieser Strukturen bei Konzentrationen ab  $1 \text{ mmol l}^{-1}$  könnte im Zusammenhang mit der kritischen Mizellbildungskonzentration von CTAB stehen, die bei  $0.88 \text{ mmol l}^{-1}$  liegt.<sup>[125]</sup> CTAB-Mizellen in Reinstwasser sind kugelförmig und haben einen Durchmesser von 2-3 nm.<sup>[162-163]</sup> Bei sehr hohen Konzentrationen oder durch den Einbau anderer grenzflächenaktiver Moleküle können die Mizellen ihre Form verändern und zu zylindrischen Mizellen werden.<sup>[125, 164-165]</sup> Die Bildung zylindrischer Mizellen, die an der Grenzfläche Öl aufnehmen, könnte das Erscheinungsbild der Partikel bei Konzentrationen ab  $1 \text{ mmol l}^{-1}$  erklären. In der Literatur würde man in einem solchen Falle von spontaner Emulgierung durch einem diffusionsgesteuerten Prozess mit lokal übersättigten Bereichen sprechen.<sup>[95]</sup>

Für Konzentrationen oberhalb von  $1 \text{ mmol l}^{-1}$  wirkt sich die CTAB-Konzentration



auf die Dynamik der Oberflächenveränderungen aus. Bei niedrigen Konzentrationen ist die Stachelbildungsgeschwindigkeit im Verhältnis zur Kondensationsgeschwindigkeit der Oxide geringer und die bereits gebildete dünne Oxidhaut an der Partikeloberfläche kann nicht mehr so leicht verformt werden. Bei höheren CTAB-Konzentrationen beschleunigt sich die Grenzflächen-Deformation und die Stacheln an der Tropfenoberfläche werden zu einem gewissen Grad durch die Oxidbildung konserviert. Es ist also möglich, durch die Anpassung der CTAB-Konzentration die Stachelbildungskinetik auf die Kondensationskinetik der Oxide abzustimmen. Eine hohe Stabilität der Partikel wird mit dieser Methode jedoch dennoch nicht erreicht, da sich die fragilen Stacheln zu leicht von der Oberfläche ablösen.

### 6.1.3 Einfluss der Arachidinsäure-Konzentration

Abbildung 6.3 zeigt lichtmikroskopische Aufnahmen von Mischoxid-Partikeln, die mit einer CTAB-Konzentration von  $1 \text{ mmol l}^{-1}$  und unterschiedlichen AS-Konzentrationen hergestellt wurden 2 und 48 h nach der Synthese. Bei AS-Konzentrationen von  $10 \text{ mmol l}^{-1}$  und darunter sind keine Stachelstrukturen erkennbar. Zwei Stunden nach der Synthese sind die Partikel rund und glatt, doch nach einem Tag haften die Partikel aneinander und bilden große Klumpen. Bei AS-Konzentrationen von  $42.2$  und  $100 \text{ mmol l}^{-1}$  bilden sich sehr schnell nach der Synthese stachelige Strukturen aus. Wie bei hohen CTAB-Konzentrationen verläuft die Stachelbildung bei höheren AS-Konzentrationen ( $100 \text{ mmol l}^{-1}$ ) besonders schnell, kleinere Tröpfchen lösen sich bereits nach einem Tag ab und am zweiten Tag nach der Synthese sind keine Stacheln an der Partikeloberfläche übrig. Nur bei einer AS-Konzentration von  $42.2 \text{ mmol l}^{-1}$  sind auch nach drei Tagen noch einige strukturierte Partikel übrig.

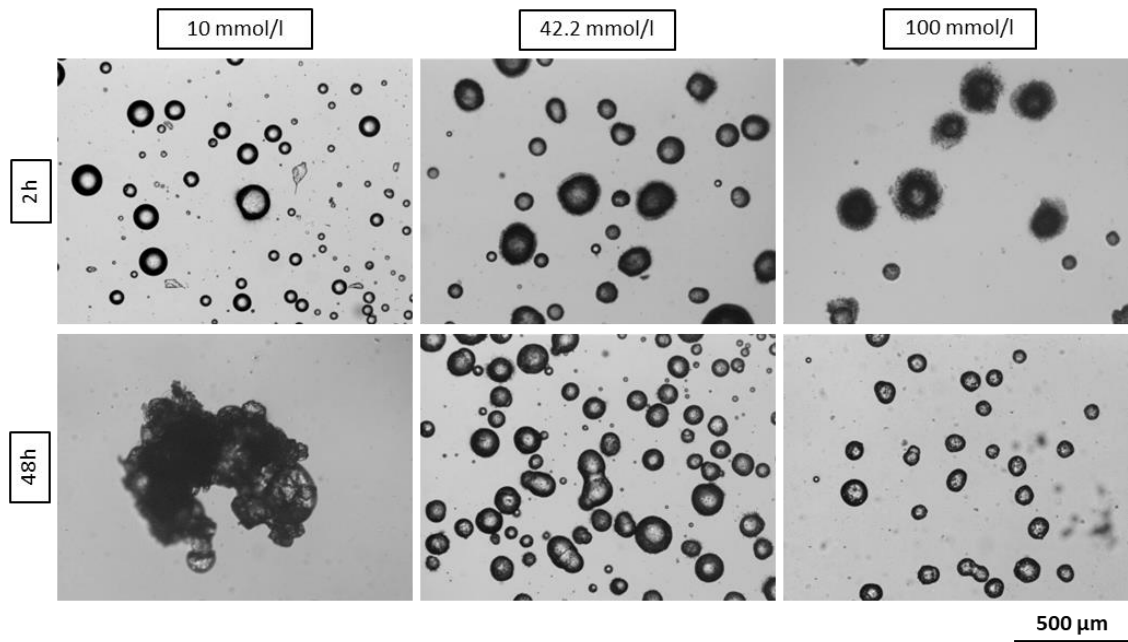


Abbildung 6.3 Lichtmikroskopische Aufnahmen von Suspensionen mit Mischoxidpartikeln eines Systems mit unterschiedlichen AS-Konzentrationen in der Öl-Phase. Aufnahmen 2 h (obere Reihe) und 48 h (untere Reihe) nach der Synthese.

### 6.1.4 Einfluss der Ionenstärke

Abbildung 6.4 veranschaulicht den Einfluss von NaCl in der wässrigen Phase auf die Morphologie der Mischoxid-Partikel. Im Gegensatz zu den Injektionsexperimenten konnte bei CTAB-Konzentrationen von  $1 \text{ mmol l}^{-1}$  bei Salzgehalten unterhalb von  $5 \text{ mmol l}^{-1}$  kein signifikanter Einfluss auf die Entwicklung der Partikelmorphologie innerhalb der ersten drei Tage festgestellt werden. NaCl-Konzentrationen unterhalb von  $5 \text{ mmol l}^{-1}$  führen bei allen Suspensionen zu Partikeln mit ausgeprägten Stachelstrukturen. Die Anzahl der strukturierten Partikel und die Ausprägung der Stachelstrukturen nimmt bei diesen Suspensionen jedoch am zweiten Tag nach der Synthese deutlich ab. Bei einer NaCl-Konzentration von  $10 \text{ mmol l}^{-1}$  ist die Stachelausprägung zu jedem Zeitpunkt deutlich geringer als bei den zuvor genannten Konzentrationen. Bei einer NaCl-Konzentration von  $50 \text{ mmol l}^{-1}$  können lichtmikroskopisch keine stachelförmigen Partikel mehr beobachtet werden.

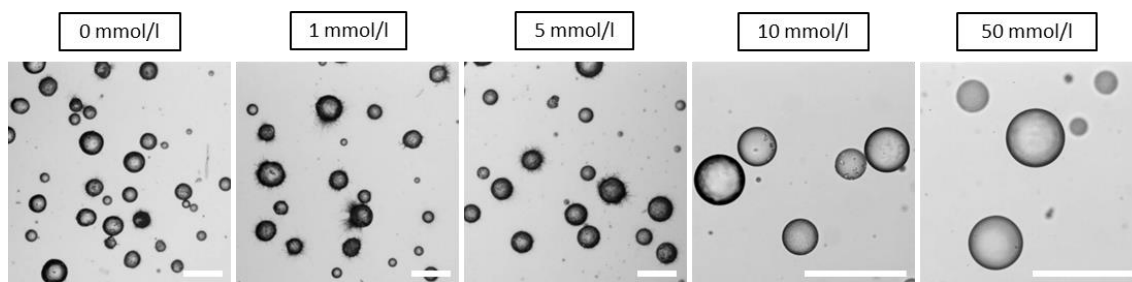


Abbildung 6.4 Lichtmikroskopische Aufnahmen von Suspensionen mit Mischoxidpartikeln eines Systems mit unterschiedlichen NaCl-Konzentrationen in der wässrigen Phase 48 h nach der Synthese. Der Maßstabsbalken entspricht 200  $\mu\text{m}$ .

### 6.1.5 Einfluss des pH-Wertes

Der Einfluss des pH-Wertes der wässrigen CTAB-Lösung auf die Morphologie der Mischoxidpartikel nach 2 und nach 48 h ist in Abbildung 6.5 dargestellt. Das Ergebnis aus den Injektionsexperimenten konnte dabei weitestgehend bestätigt werden. Es zeigt sich, dass die Stachelstrukturen an der Partikeloberfläche im schwach sauren Milieu (pH 4) deutlich schwächer ausgeprägt sind als im neutralen. Niedrige pH-Werte beeinflussen die Dissoziation der Fettsäure und behindern damit die Ausbildung der Grenzflächeninstabilität, die für die Stachelbildung verantwortlich ist. Bei einem pH-Wert von 4 vermindert sich außerdem die relative Reaktionsgeschwindigkeit der Kondensationsreaktion, die für die Oxidbildung an der Tropfenoberfläche verantwortlich ist.<sup>[105]</sup> Stachelstrukturen können daher vermutlich weniger effektiv konserviert werden. Im Gegensatz dazu werden im schwach basischen Milieu zwischen pH 7 und 11 sowohl die Hydrolyse-, als auch die Kondensationsreaktion beschleunigt. Die Ergebnisse aus Kapitel 4 zeigen jedoch auch, dass durch die schnelle Dissoziation der Fettsäure bei erhöhten pH-Werten die spontane Emulgierung so sehr beschleunigt wird, dass sich sofort eine Vielzahl submikroskopischer Tröpfchen von der Tropfenoberfläche lösen. Auch dieser Effekt lässt sich bei den Mischoxidpartikeln wiedererkennen. So bildet sich bei einem pH-Wert von 11 eine sehr trübe Emulsion und es können keinerlei strukturierte Partikel beobachtet werden. Bei einem pH-Wert von 9 sind kurz nach der Synthese sehr ausgeprägte Stachelstrukturen erkennbar, die aber nicht über einen Zeitraum von mehreren Tagen stabil sind. Die stabilsten Partikel werden im neutralen Milieu erhalten.

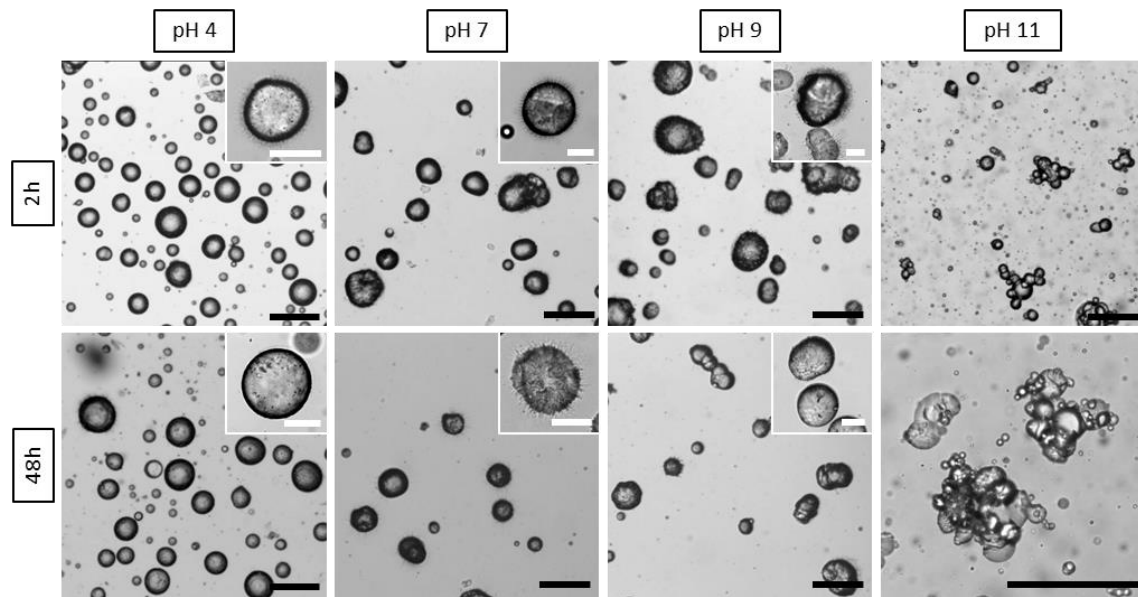


Abbildung 6.5 Lichtmikroskopische Aufnahmen von Suspensionen mit Mischoxidpartikeln eines Systems mit unterschiedlichen pH-Werten in der wässrigen Phase. Aufnahmen 2 h (obere Reihe) und 48 h (untere Reihe) nach der Synthese. Die Maßstabsbalken entsprechen 200 µm (schwarz) und 50 µm (weiß).

Die obigen Versuchsreihen zeigen, dass das Abstimmen der Stachelbildungskinetik auf die Reaktionskinetik der Mischoxidbildung grundsätzlich möglich ist. In einigen Fällen konnten auch nach mehreren Tagen noch Partikel mit ausgeprägten Strukturen in den Suspensionen beobachtet werden. Das Problem der mechanischen Instabilität der filigranen Strukturen an der Partikeloberfläche konnte dadurch allerdings nicht behoben werden.

Die Handhabung der Suspensionen und die Aufbereitung für weitere Untersuchungen, für welche die Partikel gewaschen oder getrocknet werden müssten, sind daher bei Systemen mit geringem Präkursorgehalt nahezu unmöglich. Im nächsten Abschnitt werden Versuchsreihen vorgestellt, welche die mechanische Stabilisierung der Mischoxidpartikel durch eine Erhöhung des Präkursorgehaltes anstreben.

### 6.2 Systeme mit erhöhtem Präkursorgehalt

Die fehlende mechanische Stabilität der Mischoxidpartikel aus den Versuchsreihen mit wenig Präkursoranteil führte zu der Überlegung, den Präkursoranteil in der Öl-Phase zu erhöhen, um eine größere Wandstärke der Partikel und robustere

Stachelstrukturen an deren Oberfläche zu erhalten. Ziel dieser Versuchsreihen war es, Partikel herzustellen, die über einen längeren Zeitraum in Suspension stabil sind. Vor allem jedoch sollten die Partikel Präparationsmethoden wie Lösemittelaustausch, Zentrifugieren und Trocknen unbeschadet überstehen, um weitere charakterisierende Untersuchungen zu ermöglichen. Im Gegensatz zu den Versuchen mit geringem Präkursoranteil wurde in den folgenden Versuchsreihen nicht Tetramethoxysilan (TMOS) sondern Tetraethoxysilan (TEOS) als Silikat-Präkursor in der Öl-Phase verwendet. Trotz geringfügig langsamerer Hydrolyse- und Kondensationsgeschwindigkeiten<sup>[105]</sup> wurden bei beiden Präkursoren für Systeme mit geringem Präkursorgehalt vergleichbare Ergebnisse erzielt.

### 6.2.1 Einfluss des Präkursorgehaltes in der Öl-Phase

Zunächst wurde untersucht, wie sich ein steigender Anteil von TEOS in der Öl-Phase auf die Morphologie der Mischoxidpartikel auswirkt. Dafür wurde ausgehend von einem System mit 6 % TEOS immer mehr Chlorcyclohexan durch TEOS ersetzt, bis schließlich die gesamte Öl-Phase aus TEOS und TBOT bestand. Aufgrund der guten Ergebnisse für Systeme mit 1 mmol l<sup>-1</sup> CTAB in der wässrigen und 42.2 mmol l<sup>-1</sup> AS in der Öl-Phase aus den Versuchsreihen mit geringem Präkursoranteil wird der Fokus auf diese Systeme gelegt.

Abbildung 6.6 zeigt lichtmikroskopische und elektronenmikroskopische Aufnahmen von Mischoxidpartikeln, die mit unterschiedlichen TEOS-Anteilen in der Öl-Phase hergestellt wurden, nach einer Woche. Aus Synthesen mit geringem TEOS-Anteil (6 %) entstehen kugelförmige Partikel mit einer rauen Oberfläche, aber ohne besondere Oberflächenstrukturen. Mit zunehmendem Anteil an TEOS in der Öl-Phase wird die Partikelform weniger kugelförmig und bei TEOS-Gehalten von 66 und 96 % bilden sich längliche Flocken aus. Bei TEOS-Gehalten oberhalb von 36 % weisen die Partikel auf ihrer Oberfläche interessante Strukturen auf. So werden bei 36 % TEOS Partikel mit Stachelstrukturen erhalten, die nach dem Eintrocknen zum Teil bestehen bleiben. Partikel, die mit 96 % TEOS hergestellt wurden, entwickeln stabile lamellenartige Strukturen auf der Oberfläche. Bei 66 % und 96 % TEOS ergeben sich jedoch keine sphärischen, sondern länglich deformierte Partikel.

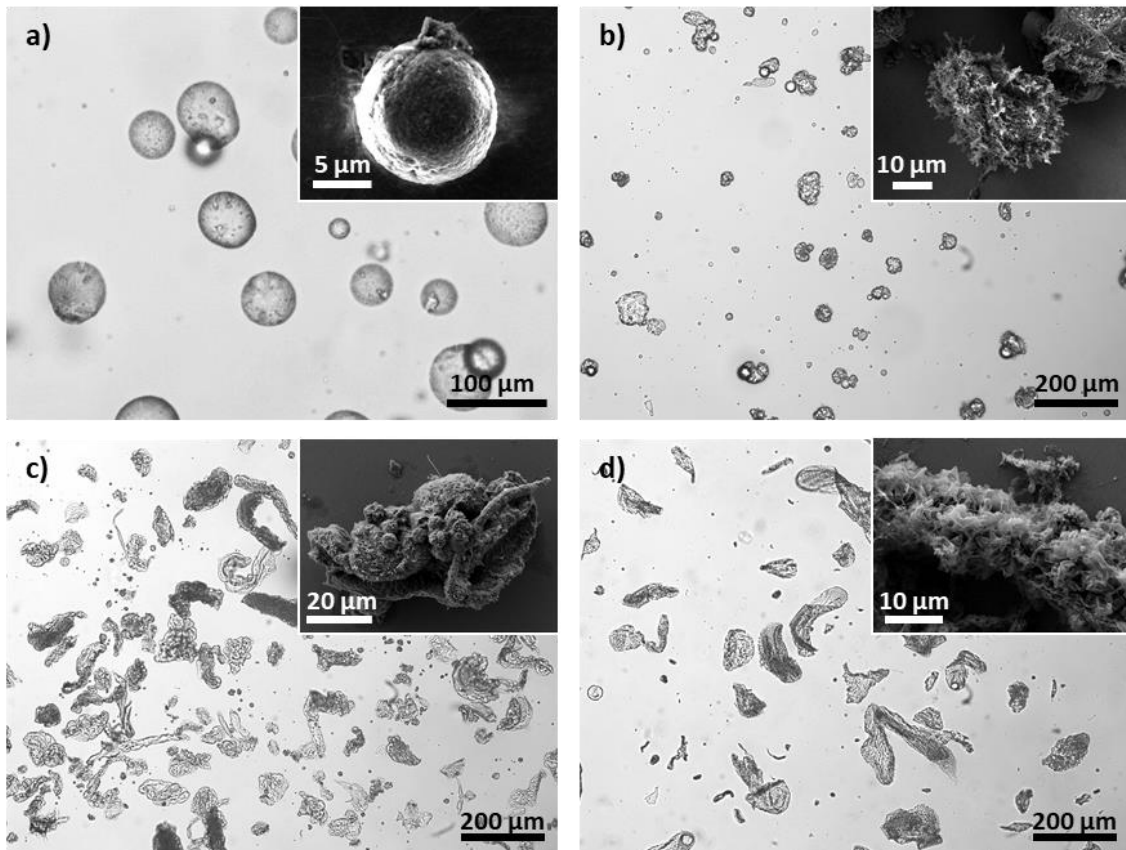


Abbildung 6.6 Lichtmikroskopische Aufnahmen von Suspensionen und elektronenmikroskopische Nahaufnahmen getrockneter Mischoxidpartikel mit unterschiedlichen TEOS-Gehalten nach einer Woche. a) 6 % TEOS, b) 36 % TEOS, c) 66 % TEOS und d) 96 % TEOS in der Öl-Phase.

### 6.2.2 Einfluss des pH-Wertes

Wie zuvor beschrieben, wirkt sich eine Änderung des pH-Wertes stark auf die Ausbildung der Oberflächenstruktur und die Geschwindigkeit der Oxidbildung aus. Partikelmorphologien, die im basischen und sauren Milieu bei TEOS-Gehalten von 36 und 96 % entstehen, sind in Abbildung 6.7 dargestellt. Durch Zugabe von  $5 \text{ mmol l}^{-1}$  NaOH oder HCl ergaben sich pH-Werte in der wässrigen Phase von 11 beziehungsweise 3. Eine Synthese von Mischoxidpartikeln bei einem pH-Wert von 11 ergibt bei TEOS Gehalten von 36 % trübe Suspensionen mit länglich deformierten Partikeln. Bei einem pH-Wert von 11 und TEOS-Gehalten von 96 % sind die Partikel kugelförmig und umgeben von wolkigen Aggregaten. Ein basisches Milieu begünstigt die spontane Emulgierung und steigert den Ablösungsprozess kleinerer Tröpfchen und damit die Bildung trüber Suspensionen und wolkiger Niederschläge. Im Gegensatz dazu verlangsamt oder behindert ein saures Milieu die spontane Emulgierung (siehe Abschnitt 4.2.2) und katalysiert gleichzeitig den Sol-

Gel-Prozess.<sup>[105]</sup> Ein pH-Wert von 3 führt dazu, dass die gebildet Mischoxidpartikel bei TEOS-Anteilen in der Öl-Phase von 36 und 96 % ihre sphärische Form beibehalten und nicht, wie im neutralen Milieu, Flocken ausbilden. Bei pH 3 und 96 % TEOS können zudem mittels DIC gleichmäßige, strahlenförmige Strukturen um die Partikel beobachtet werden.

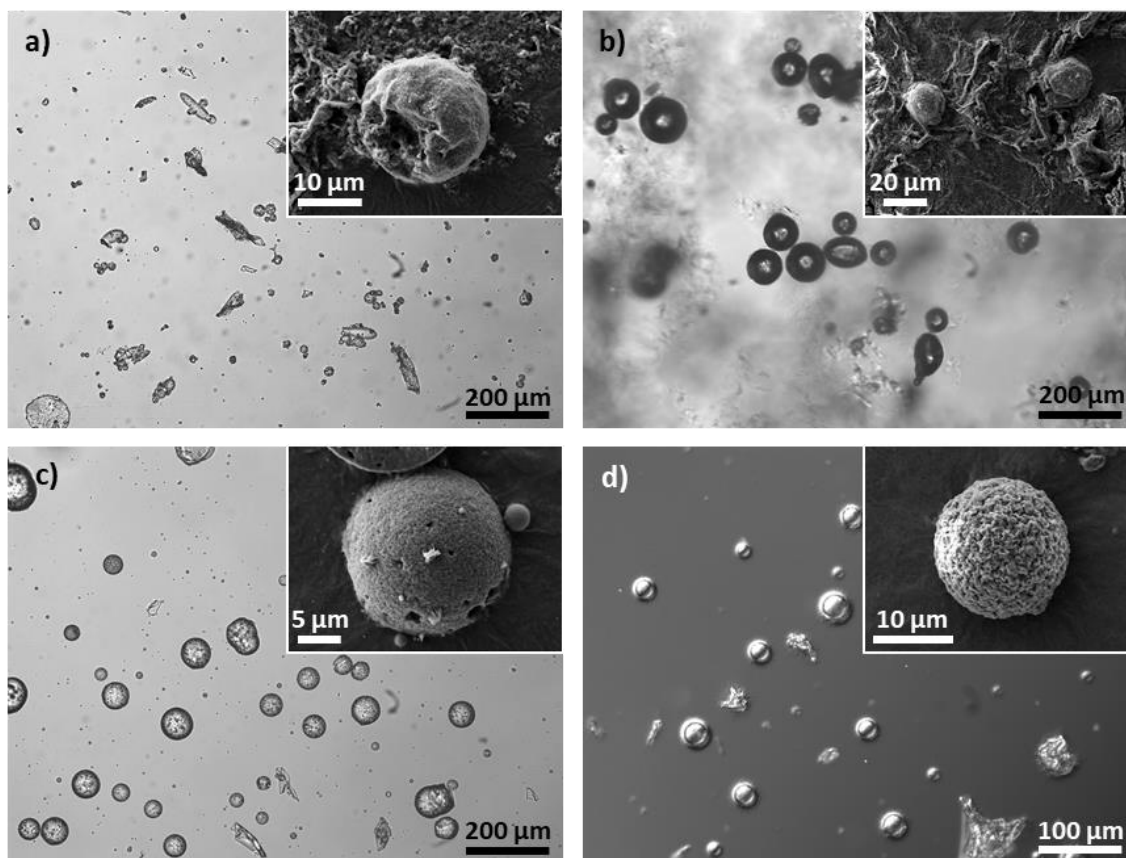


Abbildung 6.7 Lichtmikroskopische Aufnahmen von Suspensionen und elektronenmikroskopische Nahaufnahmen getrockneter Mischoxidpartikel nach einer Woche. a) 36 % bei pH 11, b) 96 % bei pH 11, c) 36 % bei pH 3 und d) 96 % bei pH 3 (DIC).

Eine detailliertere Untersuchung des Einflusses von stark bis schwach sauren pH-Werten bei einem TEOS-Anteil von 96 % und einer CTAB-Konzentration von  $1 \text{ mmol l}^{-1}$  ist in Abbildung 6.8 dargestellt. Durch die Zugabe von HCl bis hin zu Konzentrationen von  $500 \text{ mmol l}^{-1}$  wurde die wässrige Phase auf pH-Werte zwischen 1 und 6 eingestellt. Bei einem pH-Wert von 6 entstehen länglich deformierte Partikel, bei denen man unterm Lichtmikroskop keine feinen Oberflächenstrukturen beobachten kann. Im Elektronenmikroskop erkennt man jedoch nach einfachem Trocknen lamellen- oder stachelförmige Strukturen an der Oberfläche. Bei pH-Werten zwischen 3 und 5 sind mittels

Differenzialinterferenzkontrast feine strahlenförmige Strukturen an der Partikeloberfläche zu erkennen. Im Elektronenmikroskop können diese Strukturen nach einfachem Eintrocknen der Suspension nicht beobachtet werden, obwohl die Partikelkerne gut zu erkennen sind. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die filigranen Härchen beim Eintrocknen abbrechen oder kollabieren. Im Gegensatz dazu können bei einem pH-Wert von 0 bis 1 auch nach dem Eintrocknen stachelförmige Fortsätze beobachtet werden. Jedoch haben sich auch diese in den meisten Fällen beim Trocknen von der Grundstruktur der Partikel abgelöst und bilden keine zusammenhängende Partikelhülle. Auch im Falle eines pH-Wertes von 2 kann die Partikelhülle, die lichtmikroskopisch gut erkennbar ist, im Elektronenmikroskop nicht nachgewiesen werden.

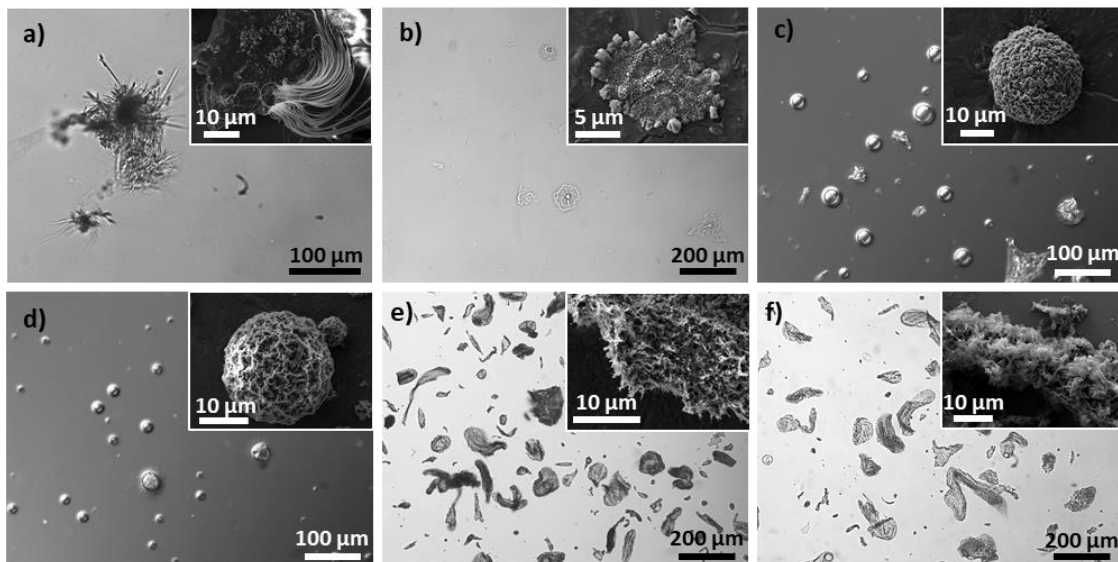


Abbildung 6.8 Lichtmikroskopische Aufnahmen von Suspensionen und elektronenmikroskopische Nahaufnahmen getrockneter Mischoxidpartikel bei unterschiedlichen pH-Werten (96 % TEOS-Anteil und 1 mmol l<sup>-1</sup> CTAB) nach einer Woche. a) 500 mmol l<sup>-1</sup> HCl (pH 0-1), b) 50 mmol l<sup>-1</sup> HCl (pH 2), c) 5 mmol l<sup>-1</sup> HCl (pH 3), d) 0.5 mmol l<sup>-1</sup> HCl (pH 5), e) 0.05 mmol l<sup>-1</sup> HCl (pH 6) und f) 0 mmol l<sup>-1</sup> HCl (pH 6).

Erwähnenswert ist auch ein Emulsionssystem mit 96 % TEOS-Anteil in der Öl-Phase und 0.1 mmol l<sup>-1</sup> CTAB und 50 mmol l<sup>-1</sup> HCl (pH 1.5) in der wässrigen Phase, welches in Abbildung 6.9 dargestellt ist. In diesem System sind die Partikel über einen Zeitraum von mehreren Wochen in Suspension stabil und auch nach einfachem Trocknen können im Rasterelektronenmikroskop viele der Stacheln beobachtet werden. Auch in diesem Fall sind jedoch Strukturen, wie sie in Abbildung 6.9 b) dargestellt sind, selten zu finden und die Härchen sind in den meisten Fällen nicht



mit einer Partikeloberfläche verbunden.

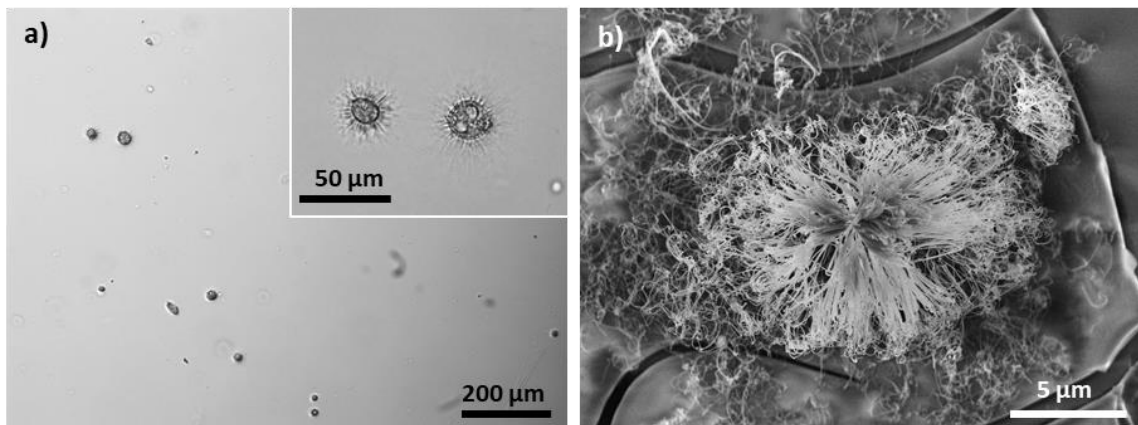


Abbildung 6.9 a) Lichtmikroskopische Aufnahmen von Suspensionen und b) elektronenmikroskopische Nahaufnahme getrockneter Mischoxidpartikel mit 96 % TEOS-Anteil in der Öl-Phase und  $0.1 \text{ mmol l}^{-1}$  CTAB und  $50 \text{ mmol l}^{-1}$  HCl (pH 1.5) in der wässrigen Phase.

Die in diesem Abschnitt beschriebenen Versuchsreihen zeigen, dass einige der getesteten Emulsionssysteme Partikel hervorbringen, die in Suspension stabile Stachelstrukturen ausbilden. Bei manchen Systemen können auch nach einfachem Eintrocknen der Suspensionen außergewöhnliche Oberflächenstrukturen im Rasterelektronenmikroskop beobachtet werden. Das Trocknen und das Vakuum, welche für die elektronenmikroskopischen Untersuchungen notwendig sind, verändern jedoch die Partikelmorphologie stark, sodass weitere Präparationsmethoden erforderlich sind. Im nächsten Schritt soll neben einer Skalierung der Herstellungsweise eine passende Präparationsmethode erfolgen, die die weitere Charakterisierung der Partikel ermöglicht.

### 6.3 Skalierung und Präparation

Um neben den optischen Untersuchungen weitere Charakterisierungsmethoden anwenden zu können, ist es erforderlich, größere Mengen der Mischoxidpartikel herzustellen. Das zuvor erprobte Emulsionssystem mit 96 % TEOS-Anteil in der Öl-Phase und  $1 \text{ mmol l}^{-1}$  CTAB und  $0.5 \text{ mmol l}^{-1}$  HCl in der wässrigen Phase wurde hierfür als Basis verwendet. Im Vergleich zur Herstellung der Polystyrolpartikel aus Kapitel 5, ist die Skalierung der Synthese der Mischoxidpartikel dadurch vereinfacht, dass eine präzise Kontrolle der Temperatur in diesem Fall nicht nötig

ist. Die Synthese findet bei Raumtemperatur statt und die Erhöhung der Viskosität erfolgt über die Kondensation der Präkursoren und nicht durch schnelles Abkühlen der Suspension. Eine hochskalierte Version der Herstellungsmethode wurde erreicht, indem 200  $\mu\text{l}$  der Öl-Phase in 40 ml der wässrigen Phase gegeben wurden. Im Gegensatz zu den vorherigen Versuchen, in denen die Emulgierung durch manuelles Schütteln erfolgte, wurde die Emulsion hier mittels eines Heidolph-Dispergierers erzeugt. Die daraus resultierenden Emulsionen weisen deutliche kleinere Partikelgrößen mit einem durchschnittlichen Durchmesser zwischen 5 und 10  $\mu\text{m}$  auf. Abbildung 6.10 zeigt die hergestellten Partikel in unterschiedlichen Umgebungsbedingungen. Im Lichtmikroskop sind die strahlenförmigen Härchen um die Partikel mittels DIC sehr gut erkennbar und auch nach dem Eintrocknen der Suspensionen sind um die Partikel strukturierte Hüllen erkennbar. Im Rasterelektronenmikroskop zeigt sich jedoch, dass die Hüllen nicht stabil sind und dass die härchenartigen Fortsätze vom Partikelkern abgebrochen sind und größtenteils neben den Partikeln auf dem Substrat liegen. Die Härchen haben einen Durchmesser zwischen 40 und 50 nm und sind bis zu 7  $\mu\text{m}$  lang. Der Partikelkern, der unterhalb der Härchen zum Vorschein kommt weist nach dem Eintrocknen keine erkennbare, besondere Strukturierung auf. Abbildung 6.10 zeigt zudem lichtmikroskopische Aufnahmen von Suspensionen, bei denen die wässrige Phase durch Aceton ausgetauscht wurde. Für einen schonenden Lösemittelaustausch wurde das Wasser schrittweise durch Aceton ersetzt.

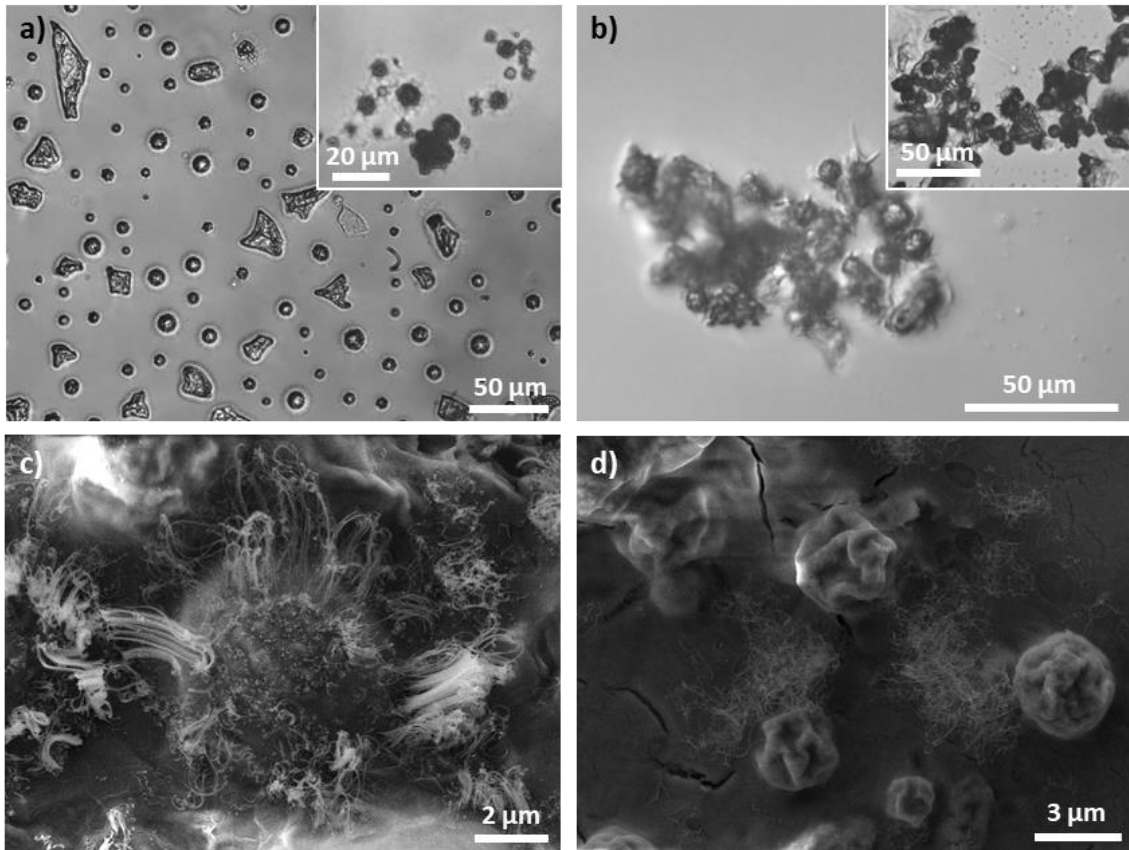


Abbildung 6.10 Mischoxidpartikel eines Systems mit 96 % TEOS-Anteil in der Öl-Phase und  $1 \text{ mmol l}^{-1}$  CTAB und  $0.5 \text{ mmol l}^{-1}$  HCl in der wässrigen Phase. a) Lichtmikroskopische Aufnahme der Partikel in Suspension (Einschub: nach dem Eintrocknen). b) Lichtmikroskopische Aufnahme der Partikel in Suspension nach Austausch der wässrigen Phase durch Aceton (Einschub: nach dem Eintrocknen). c) und d) Elektronenmikroskopische Aufnahmen der ungewaschenen Partikel nach dem Eintrocknen.

Da die stabilisierende Wirkung des CTAB nach dem Waschen fehlt, haften die Partikel aneinander und bilden in Suspension größere Agglomerate. Eine strukturierte Hülle lässt sich nach dem Waschen unterm Lichtmikroskop nicht mehr erkennen.

Der Lösemittelaustausch durch Aceton dient als Vorbereitung für die überkritische Trocknung. Dieses Verfahren ermöglicht eine besonders schonende Trocknung, indem das Aceton vollständig durch flüssiges  $\text{CO}_2$  ersetzt wird, welches dann durch ein bestimmtes Temperatur-Druck-Programm in den überkritischen Zustand überführt wird (siehe Abschnitt 3.1.11). Dadurch wird ein direkter Phasenübergang von flüssig nach gasförmig vermieden und filigrane Strukturen werden nicht durch das Verdunsten des Lösemittels zerstört.

### 6.4 Eigenschaften

Der Lösemittelaustausch und das überkritische Trocknen der in Abbildung 6.10 a) gezeigten Suspension erlaubt eine erneute Begutachtung der Partikel im Rasterelektronenmikroskop und die Anwendung weiterer Charakterisierungsmethoden.

#### 6.4.1 Innerer Aufbau und Elementanalyse

Abbildung 6.11 zeigt rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von überkritisch getrockneten Partikeln. Der Großteil der Partikel ist stark agglomeriert und zeigt ausgeprägte Oberflächenstrukturen. Ein isoliertes Partikel wurde mittels fokussiertem Ionenstrahl („FIB-milling“) bis zur Hälfte abgetragen, um den Partikelquerschnitt begutachten zu können. Die Ansichten in Abbildung 6.11 b) und d) zeigen, dass das Partikel einen soliden Kern hat, um den sich eine dicke Hülle radial angeordneter, lamellarer Strukturen schließt. Lange Härchen, wie sie in Abbildung 6.10 zu sehen sind, können nicht beobachtet werden. Wahrscheinlich ist, dass die härchenartigen Strukturen bei der Präparation mittels Lösemittelaustausch, mehrmaligem Waschen und überkritischem Trocknen abgebrochen sind und gewaschen wurden.

Die Partikelmorphologie deutet daraufhin, dass der Verformungsmechanismus mit der Bildung intermediärer flüssigkristalliner Zustände zusammenhängt. Wie in Abschnitt 2.1.5 bereits erläutert wurde, kann die spontane Emulgierung durch die Selbstorganisation von Tensid-Molekülen zu Mizellen und lamellaren Phasen ausgelöst werden.<sup>[95, 100]</sup> Diese können sich in Bereichen nahe der Grenzfläche bilden, in denen sich lokale Übersättigungen der Tensid-Moleküle ausbilden.

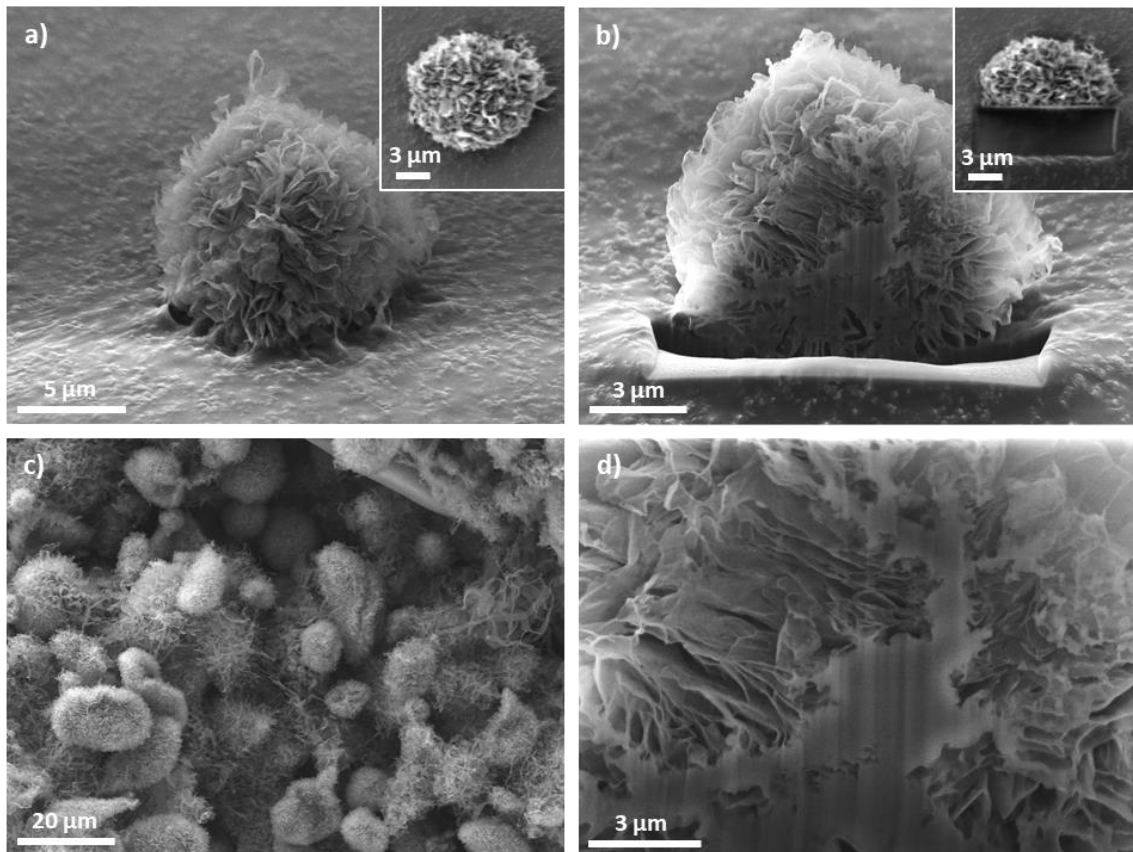


Abbildung 6.11 Elektronenmikroskopische Aufnahmen von überkritisch getrockneten Mischoxid-Partikeln. Ein Partikel a) vor und b) nach dem Schneiden mittels FIB (Einschübe: Draufsicht). c) Übersichtsaufnahme agglomerierter Partikel. d) Nahaufnahme des Partikelkerns des geschnittenen Partikels.

Das Schneiden mittels fokussiertem Ionenstrahl ermöglicht die Messung einer orts aufgelösten Elementeverteilung an verschiedenen Stellen im Inneren des Partikels mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX). Abbildung 6.12 zeigt die Messpositionen und das ermittelte Si/Ti-Verhältnis von zwei untersuchten Partikeln. Für das Partikel des Systems mit 96 % TEOS-Anteil in der Öl-Phase und  $1 \text{ mmol l}^{-1}$  CTAB und  $0.5 \text{ mmol l}^{-1}$  HCl konnten EDX-Spektren für das Partikelzentrum und für die lamellenartige Schicht aufgenommen werden. Das gemessene atomare Si/Ti-Verhältnis beträgt für das Partikelzentrum 2.29 und für die lamellenartige Schicht 7.03, obwohl das eingewogene Verhältnis für dieses System 39.21 beträgt. Da die feinen Stacheln bei der Probepreparation verlorengegangen sind, wurden zum Vergleich die Stachelstrukturen im System mit 96 % TEOS,  $0.1 \text{ mmol l}^{-1}$  CTAB und  $50 \text{ mmol l}^{-1}$  HCl herangezogen. Trotz gleichem eingewogenen Si/Ti-Verhältnis ist das gemessene Verhältnis mit 193.14 in den Stacheln um ein Vielfaches höher. Obwohl es sich um zwei verschiedene Systeme

handelt, legen diese Messungen nahe, dass die Elemente Si und Ti in den Partikeln nicht gleichmäßig verteilt sind, sondern dass sich ein vom Partikelzentrum ausgehender radialer Gradient mit abnehmenden Ti-Anteil ausbildet. Eine Ursache hierfür könnte sein, dass der Titan-Präkursor TBOT eine höhere Hydrolysegeschwindigkeit besitzt als der Silizium-Präkursor TEOS. Dies hat zur Folge, dass die zuerst erstarrten Bereiche einen höheren Titan-Anteil aufweisen, der in Wachstumsrichtung abnimmt. Dies könnte für den vorliegenden Fall bedeuten, dass das Partikel tatsächlich zunächst einen festen Kern ausbildet und dann radial nach außen wächst. Erstarrte Bereiche mit einem erhöhten Titan-Anteil lassen sich weniger gut verformen und bilden den Partikelkern. Die zuletzt gebildeten feinen Härchen bestehen dann fast ausschließlich aus Siliziumdioxid.

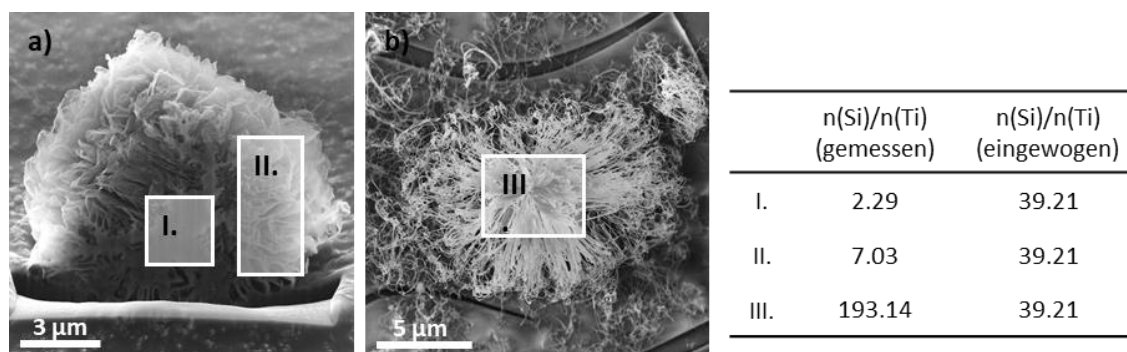


Abbildung 6.12 Aus EDX-Spektren berechnetes Si/Ti-Verhältnis an verschiedenen Messpositionen in Emulsionssystemen mit 96 % TEOS-Anteil in der Öl-Phase und a) 1 mmol l<sup>-1</sup> CTAB und 0.5 mmol l<sup>-1</sup> HCl bzw. b) 0.1 mmol l<sup>-1</sup> CTAB und 50 mmol l<sup>-1</sup> HCl in der wässrigen Phase.

### 6.4.2 Strukturanalyse

Die aus der überkritischen Trocknung gewonnenen Pulver wurden für die Strukturanalyse mittels FT-IR und XRPD herangezogen. Dabei ist von besonderem Interesse, ob tatsächlich ein Si/Ti-Mischoxid entsteht, in dem Titanatome in die SiO<sub>2</sub>-Raumnetzstruktur eingebaut sind, oder ob sich Titandioxid-Domänen ausbilden. Diese Frage ist für eine potenzielle Anwendung als Katalysator-Material relevant, da vierfach koordinierte Titanzentren in Si/Ti-Mischoxiden aufgrund ihrer ungesättigten Natur bei bestimmten Reaktionen eine erhöhte katalytische Aktivität aufweisen.<sup>[107]</sup> Schwingungsspektroskopische Untersuchungen sind besonders geeignet, um die direkte Nachbarschaft der einzelnen Atome und damit die Durchmischung der Elemente zu analysieren. Für Si/Ti-Mischoxide sind besonders die Schwingungsmoden bei niedrigen Wellenzahlen im Bereich zwischen  $\tilde{\nu}=400$  und

1400  $\text{cm}^{-1}$  relevant, in dem sich mehrere Schwingungen überlagern.<sup>[108]</sup> Abbildung 6.13 zeigt das FT-IR-Spektrum der in Abbildung 6.11 gezeigten überkritisch getrockneten Probe. Das Spektrum zeigt Absorptionsbanden bei 1070 (mit einer Schulter bei 1200  $\text{cm}^{-1}$ ), 945, 795 und 440  $\text{cm}^{-1}$ .

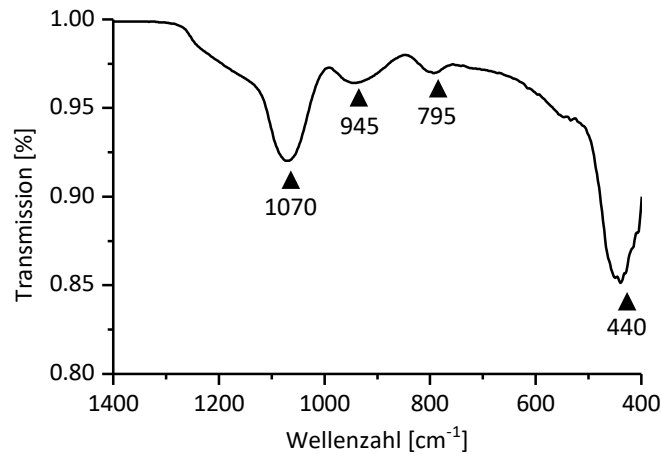


Abbildung 6.13 FT-IR-Spektrum des überkritisch getrockneten Si/Ti-Mischoxids.

Die Absorptionsbanden bei 795 und 1070 beziehungsweise 1200  $\text{cm}^{-1}$  sind charakteristisch für Siliziumdioxid und werden symmetrischen und asymmetrischen (Si-O-Si)-Streckschwingungen zugeordnet (siehe Tabelle 6.1). Die Absorptionsbande bei 945  $\text{cm}^{-1}$  kann einer (Si-O-Ti)-Schwingung zugeordnet werden und wird in der Fachliteratur häufig als Abschätzung für die (Si-O-Ti)-Vernetzung von Si/Ti-Mischoxiden herangezogen.<sup>[108, 111, 166]</sup> Aufgrund dieser Bande kann man im betreffenden System davon ausgehen, dass Titanatome bis zu einem gewissen Grad in die  $\text{SiO}_2$ -Raumstruktur eingebaut sind.

Tabelle 6.1 Literaturwerte charakteristischer Schwingungsmoden von  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  und deren Mischoxiden.  $\nu$  = Valenzschwingung (s=symmetrisch; a=asymmetrisch),  $\delta$ =Deformationsschwingung.

Schwingung	Wellenzahl $\tilde{\nu}$ in $\text{cm}^{-1}$
$\nu_a(\text{Si-O-Si})$	1180 <sup>[167]</sup> , 1200 <sup>[168]</sup> , 1220 <sup>[169]</sup>
$\nu_a(\text{Si-O-Si})$	1080 <sup>[169]</sup> , 1095 <sup>[167]</sup> , 1080-1105 <sup>[168]</sup> ,
$\nu(\text{Si-O-Ti})$	960 <sup>[108, 170]</sup> , 950 <sup>[167]</sup> , 945 <sup>[171]</sup> , 940 <sup>[172]</sup> , 940-950 <sup>[173]</sup>
$\nu_s(\text{Si-O-Si})$	800 <sup>[168-169]</sup> , 810 <sup>[167]</sup>
$\delta(\text{Si-O-Si})$	465 <sup>[168, 174-176]</sup> , 460 <sup>[177]</sup>
$\nu(\text{Ti-O-Ti})$	347 <sup>[178]</sup> , 436-495 <sup>[178-179]</sup>

Charakteristische Schwingungen sind auch eine Deformationsschwingung bei 460  $\text{cm}^{-1}$  für  $\text{SiO}_2$  und Valenzschwingungen mit einer sehr breiten

Absorptionsbande zwischen  $436$  und  $495\text{ cm}^{-1}$  für  $\text{TiO}_2$ . Die beobachtete Bande bei  $440\text{ cm}^{-1}$  kann nicht eindeutig einer dieser beiden Schwingungen zugeordnet werden und ist vermutlich eine Überlagerung beider. In diesem Fall muss also davon ausgegangen werden, dass sich auch (Ti-O-Ti)-Verknüpfungen, möglicherweise sogar  $\text{TiO}_2$ -Domänen ausbilden. Dies könnte insbesondere für das Titanreiche Partikelzentrum der Fall sein.

Aufschluss darüber, ob sich mikrokristalline  $\text{TiO}_2$ -Bereiche, zum Beispiel Anatas oder Rutil gebildet haben, gibt die Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD). Das in Abbildung 6.14 gezeigte Röntgenpulverdiffraktogramm des Si/Ti-Mischoxids zeigt keine ausgeprägten Peaks und weist auf eine vollkommen amorphe Probe hin. Man kann demnach davon ausgehen, dass sich keine kristallinen Domänen in den Partikeln befinden und die zuvor festgestellte (Ti-O-Ti)-Vernetzung keine Fernordnung aufweist. Für Si/Ti-Mischoxide, die mit der Sol-Gel-Methode hergestellt und mittels überkritischer Trocknung getrocknet wurden, ist eine vollständig amorphe Struktur üblich. Dabei ist vor allem die gewählte Trocknungsmethode relevant. Wird eine Trocknung bei erhöhter Temperatur oder sogar die Kalzinierung gewählt, entstehen üblicherweise kristalline Anatas-Domänen.<sup>[108]</sup> Der Ausschlag der Intensität im Röntgenpulverdiffraktogramm bei  $2\theta$ -Werten unterhalb von  $10^\circ$  deutet auf mesoporöse Strukturen mit einer breiten Größenverteilung hin, wie sie für Sol-Gel-abgeleitete Strukturen üblich sind.<sup>[180-182]</sup> Ein genaueres Bild über die Größenverteilungen der Strukturen könnte die Kleinwinkel-Röntgenstreuung (SAXS) geben, die jedoch im Bearbeitungszeitraum dieser Arbeit nicht mehr durchgeführt werden konnte.



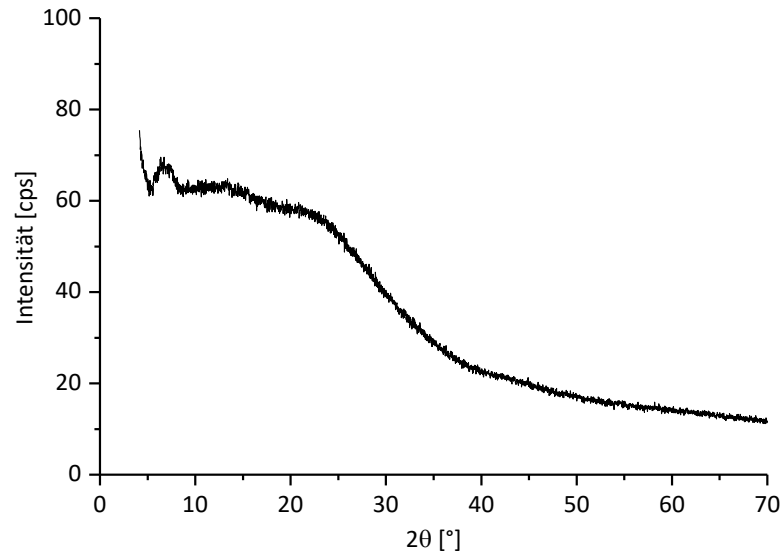


Abbildung 6.14 Röntgenpulverdiffraktogramm des überkritisch getrockneten Si/Ti-Mischoxids.

### 6.4.3 Physisorptionsanalyse

Nach der überkritischen Trocknung wurde eine spezifische Oberfläche der Si/Ti-Mischoxidpartikel von  $337.36 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  mittels 5-Punkt-BET ermittelt. Abbildung 6.15 zeigt die Adsorptions-Desorptions-Isotherme und die daraus ermittelte Porengrößenverteilung. Die Typ-IV-Isotherme deutet auf eine mesoporöse Struktur mit einer engen Porengrößenverteilung zwischen 2.9 und 3.7 nm hin. Porengrößen in dieser Größenordnung entstehen durch CTAB-Mizellen, und werden in Mesoporösen Silikatmaterialien in der Art von MCM-41 beobachtet.<sup>[115]</sup>

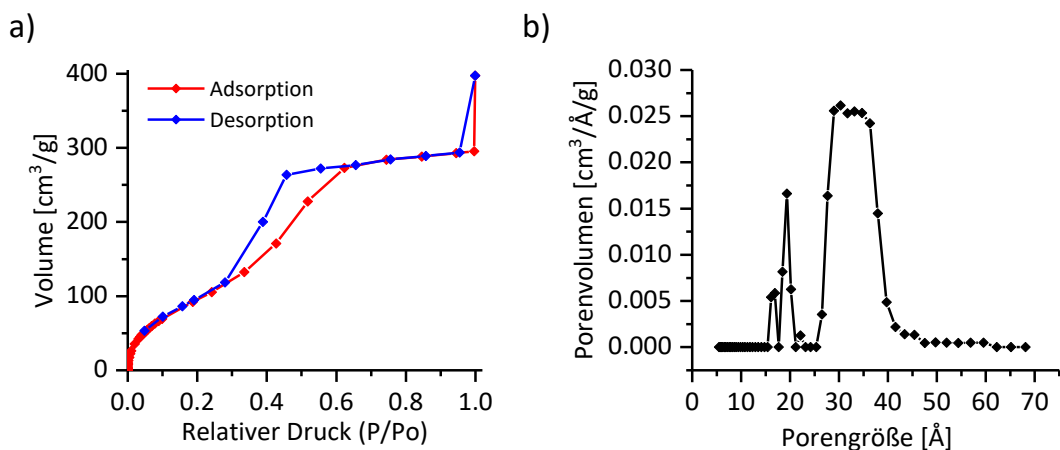


Abbildung 6.15 a) Adsorptions-Desorptions-Isotherme des überkritisch getrockneten Si/Ti-Mischoxids und b) die daraus ermittelte Porengrößenverteilung.

### 6.5 Fazit

In diesem Kapitel wurde eine literaturbekannte Methode weiterentwickelt, um die Grenzflächenverformung an Emulsionströpfchen mit Hilfe des Sol-Gel-Prozesses einzufrieren und damit Partikel mit dendritischen Auswüchsen auf der Oberfläche aus Si/Ti-Mischoxid herzustellen. Dabei wurde das Ziel verfolgt, die mechanische Stabilität der Partikel zu erhöhen und durch eine Maßstabsvergrößerung der Synthesemethode eine Produktionsmenge zu erzeugen, die Untersuchungen der Partikeleigenschaften ermöglicht.

In Parameterstudien mit wenig Präkursor in der Öl-Phase konnten die aus Kapitel 4 gewonnenen Erkenntnisse zum Einfluss verschiedener Parameter, wie Tensid-Konzentrationen, Ionenstärke und pH-Wert, auf die Stachelbildungskinetik bestätigt werden. Dabei wurde beobachtet, dass der pH-Wert nicht nur die Stachelbildungskinetik beeinflusst, sondern gleichzeitig die Geschwindigkeit der Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen im Sol-Gel Prozess. Durch die Erhöhung des Präkursorgehaltes konnte, unter Anpassung des pH-Wertes, in einem weiteren Schritt eine mechanische Stabilisierung der Partikel realisiert werden. Die so erhaltenen strukturierten Partikel sind über mehrere Wochen in Suspension stabil, und können bei schonender Aufbereitung durch Lösemittelaustausch und überkritisches Trocknen als Pulver gewonnen werden. Obwohl dabei die filigranen Härchen an der Oberfläche der Partikel verlorengehen, konnten im Rasterelektronenmikroskop gut erhaltene Partikel mit einem massiven Kern und einer lamellaren Hülle nachgewiesen werden.

Die Mikrostrukturanalyse hat gezeigt, dass der Titangehalt der Partikel dabei von innen nach außen stark abnimmt und dass Mesoporen mit einer engen Größenverteilung zwischen 2.9 und 3.7 nm vorhanden sind. Weitere Untersuchungen haben ergeben, dass es sich um ein vollständig amorphes Material handelt, in dem die Titanatome zum Teil in die amorphe SiO<sub>2</sub>-Struktur eingebaut sind. Es ist bekannt, dass vierfach koordinierte Titanzentren in Si/Ti-Mischoxiden bei bestimmten Reaktionen eine erhöhte katalytische Aktivität aufweisen.<sup>[107]</sup> Dies und die besondere lamellare Partikelmorphologie könnten ein großer Vorteil bei der potentiellen Verwendung als Katalysatormaterial sein, da die lamellare Schicht

mit ihrer radialen Ausrichtung eine große zugängliche Oberfläche bildet. Eine offene Porenstruktur verbessert die Absorptionsfähigkeit und die Verfügbarkeit von aktiven Titanzentren auf der Materialoberfläche und ist ein wichtiger Faktor in der Effektivität von Katalysatormaterialien.<sup>[107]</sup>

Die vorgestellte Synthesemethode ist verhältnismäßig einfach und die maßstäbliche Vergrößerung des Prozesses ist aufgrund der simplen Durchführung bei Raumtemperatur leicht realisierbar. Die Aufbereitung der Partikel erfordert, wie bei Aerogelen üblich, die überkritische Trocknung. Andere Trocknungsmethoden, insbesondere solche, die bei erhöhten Temperaturen durchgeführt werden, könnten zu einer Segregation von Anatas-Domänen führen.<sup>[107, 183]</sup> Je nach Anwendung kann auch die gezielte Bildung von photokatalytisch aktiven Anatas-Domänen angestrebt werden. Die hergestellten Si/Ti-Mischoxid-Partikel mit vierfach koordinierten Titanzentren legen jedoch eher einen Einsatz als selektiver Katalysator bestimmter Reaktionen nahe.

Um das Anwendungspotenzial als Katalysator besser einschätzen zu können, sollten daher im Anschluss an die vorgestellte Arbeit katalytische Studien durchgeführt werden. Zwei Reaktionsklassen, die im Zusammenhang mit Si/Ti-Mischoxiden in der Literatur häufig untersucht werden, sind zum einen Säure-katalysierte Reaktionen und selektive Oxidationsreaktionen. Repräsentative Reaktionen, bei denen die katalytische Aktivität von Si/Ti-Mischoxiden besonders hoch ist, sind die Isomerisierung beziehungsweise die Epoxidierung von Alkenen.<sup>[111]</sup> Eine katalytische Wirkung ähnlich hergestellter strukturierter Si/Ti-Mischoxidpartikel wurde bei der Epoxidierung von *cis*-Cycloocten durch *tert*-Butylhydroperoxid bereits nachgewiesen.<sup>[52]</sup>



---

## 7 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wird eine Grenzflächeninstabilität untersucht, die dazu führt, dass sich an der Oberfläche eines Emulsionstropfens stachelartige Auswüchse ausbilden. Das Emulsionssystem enthält die gesättigte Fettsäure Stearin- bzw. Arachidinsäure in der Öl-Phase und das kationische Tensid Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) in der umgebenden wässrigen Phase. In Anbetracht der steigenden Nachfrage nach anwendungsspezifischen Partikeleigenschaften war das übergeordnete Ziel dieser Arbeit, mithilfe des genannten Emulsionssystems eine Synthesemethode zu entwickeln, um feste und stabile Partikel mit besonderen Morphologien zu erzeugen. Dieses Ziel wurde in den drei Teilen der vorliegenden Arbeit erreicht.

Im ersten Teil (Kapitel 4) wurde die stachelbildende Grenzflächeninstabilität zunächst durch die Analyse einer zweidimensionalen Projektion eines Injektionstropfens charakterisiert. Mit diesem Verfahren ist es gelungen, die Tropfenform mit drei Formparametern quantitativ zu beschreiben und den Einfluss verschiedener Injektionsparameter auf die zeitliche Formentwicklung zu untersuchen. Es konnte gezeigt werden, dass durch das Einstellen von pH-Wert und Alkoholgehalt der wässrigen Phase, die Stachelbildung vollständig unterdrückt werden kann und dass die Tensid-Konzentrationen, die Viskosität des Tropfenmaterials und der Salzgehalt die Dynamik der Stachelbildung beeinflussen. Es wurde diskutiert, dass die unterschiedlichen Morphologien durch ein Zusammenspiel zwischen einer sehr geringen Grenzflächenspannung und veränderlicher viskoelastischer Eigenschaften der Monolage an der Grenzfläche zustande kommen.

Über die präsentierte Methode der Formparameter ist es gelungen, neue Einblicke in den Charakter dieser besonderen Grenzflächeninstabilität zu gewinnen, die für die Herstellung von Partikeln mit speziellen Oberflächenmorphologien nützlich sind. Im zweiten und dritten Teil dieser Arbeit, wurden die in Kapitel 4 gewonnenen Erkenntnisse für die Entwicklung zweier Herstellungsmethoden für mikrostrukturierte Feststoffpartikel genutzt.

Kapitel 5 beschreibt einen Prozess, bei dem die Deformation der Emulsionstropfen durch Polymerisation des Tropfenmaterials in verschiedenen Stadien eingefroren wird. Um dies zu erreichen, wurden Emulsionen erzeugt, bei denen die dispergierte unpolare Phase aus Styrol und einem Radikalstarter besteht, denen für die Initialisierung der Grenzflächeninstabilität Arachidinsäure hinzugefügt wurde. Nach einer thermischen Vorbehandlung mittels Suspensionspolymerisation wird die Emulsion in einer CTAB-Lösung abgeschreckt. Dabei erhöht sich die Viskosität der Tropfen, sodass Polystyrolpartikel erhalten werden, die verschiedene Nicht-Gleichgewichtsformen der Emulsionströpfchen darstellen. Die Partikelmorphologie kann durch die Parameter Initiatorkonzentration, Temperatur, Polymerisationszeit und Abkühlgeschwindigkeit gesteuert werden. Es wurde gezeigt, dass die Polystyrolpartikel von der Feinstruktur abhängige Benetzungseigenschaften aufweisen. Das Verfahren der Suspensionspolymerisation erfüllt bei dieser Herstellungsmethode die Voraussetzungen für die Skalierung und eröffnet dadurch vielfältige Anwendungsmöglichkeiten.

Im letzten Teil der Arbeit (Kapitel 6) wurde ein Sol-Gel-Verfahren angewandt, um die Nicht-Gleichgewichtsstrukturen an der Phasengrenze einzufrieren. Durch verschiedene Parameterstudien wurde die Deformationsgeschwindigkeit der Grenzfläche und die Hydrolyse- und Kondensationsgeschwindigkeit der anorganischen Präkursoren so aufeinander abgestimmt, dass Partikel mit dendritischer Oberflächenstruktur aus Si/Ti-Mischoxid erzeugt werden konnten. Die materialwissenschaftliche Untersuchung ergab, dass es sich um Partikel mit einem massiven, Titan-reichen Kern und einer lamellaren, Titan-armen Hülle handelt, die eine spezifische Oberfläche von  $337.36 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  aufweisen. Die Partikel sind vollständig amorph und die Titanatome sind zu einem Großteil als vierfach koordinierte Zentren in die amorphe  $\text{SiO}_2$ -Struktur eingebaut, was bei bestimmten Reaktionen eine erhöhte katalytische Aktivität bedeuten könnte. Auch dieses Herstellungsverfahren erfüllt, aufgrund der einfachen Durchführbarkeit bei Raumtemperatur, die Voraussetzungen für die maßstäbliche Vergrößerung.

Die Anwendungsmöglichkeiten für die hergestellten Partikel sind vielfältig, vor allem aber bieten sich die Partikel durch die besondere Oberflächenstruktur als Substratmaterialien für Katalysatoren im Falle der Polystyrolpartikel, oder als

Katalysator für spezifische Reaktionen im Falle der Si/Ti-Mischoxidpartikel an. Für die Evaluation des Anwendungspotenzials sind spezifische Versuche notwendig. So könnte untersucht werden, ob photokatalytisch aktive Anatas Partikel, die auf die feinstrukturierten Polystyrolpartikel aufgebracht werden, eine höhere Effektivität beim Abbau organischer Verunreinigungen im Wasser aufweisen als die Anatas Partikel ohne das Polymersubstrat. Dies könnte durch die Anreicherung der organischen Verunreinigungen an der Polymeroberfläche der Fall sein. Des Weiteren wäre eine Untersuchung der Partikel-Zell-Interaktionen für die medizinische Wirkstoffverabreichung von hohem Interesse. Dabei müsste untersucht werden, wie Zellen auf dem feinstrukturierten Material haften, wie es im Körper abgebaut wird, und ob sich aufgrund der Mikrostruktur Vorteile gegenüber glatten Partikeloberflächen ergeben. Im Falle der Si/Ti-Mischoxidpartikel sollte als nächstes die katalytische Aktivität bei der Epoxidierung von Alkenen untersucht werden, da diese Reaktion bekanntermaßen durch vierfach koordinierte Titanzentren katalysiert wird. Dabei muss untersucht werden, ob sich aus der lamellenförmigen Struktur ein Vorteil gegenüber Aerogelen mit vergleichbarer Zusammensetzung ergibt.

Die wesentlichste Leistung der vorliegenden Arbeit ist, dass es gelungen ist, durch das aufeinander Abstimmen verschiedener Parameter intermediäre Zustände eines hochdynamischen Systems einzufrieren. Diese Strategie ist nicht allein auf das vorgestellte Stoffsystem anwendbar, sondern auch für andere Grenzflächeninstabilitäten erfolgversprechend. Die Fülle an potenziellen Partikelmorphologien und Eigenschaften, die sich daraus ergibt, ist immens.





---

## 8 Summary and Outlook

This thesis presents new findings on an interfacial instability that features the formation of spiky outgrowths on the surface of emulsion droplets. The emulsion system combines the saturated fatty acid stearic acid or arachidic acid in the oil phase and the cationic surfactant cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) in the surrounding aqueous phase. Considering the increasing demand for application-specific particle properties, the objective of this work was to develop a synthesis method that makes use of the interfacial instability to produce solid and stable particles with special morphologies. This goal was achieved in the three parts of this thesis.

In the first part (Chapter 4), the spine formation of the interfacial instability was characterized by analyzing a two-dimensional projection of an injection droplet. Using this method, it was possible to quantitatively describe the drop shape with three shape parameters and to investigate the influence of several experimental parameters on the temporal shape development. It was shown that the pH and the alcohol content of the aqueous phase are capable of completely suppressing the spine formation, and that the surfactant concentrations, the viscosity of the droplet bulk and the salt content can regulate the dynamics of the spike formation. It has been discussed that the different morphologies result from an interplay between a very low interfacial tension and variable viscoelastic properties of the monolayer at the interface. With the presented method it was possible to gain new insights into the character of this specific interfacial instability, which is useful for the preparation of particles with special surface morphologies. In the second and third parts of this thesis, this knowledge was employed to develop two manufacturing processes for microstructured solid particles.

Chapter 5 describes a process in which the deformation of emulsion droplets is preserved by polymerizing the droplet bulk material at intermediate stages of the instability. To achieve this, emulsions are generated in which the dispersed nonpolar phase consisted of styrene, a radical initiator and arachidic acid for the initialization of interfacial instability. After thermal pre-treatment by suspension polymerization, the emulsion is quenched in a cold CTAB solution. Thereby, the

viscosity of the droplets increases, resulting in polystyrene particles representing different non-equilibrium shapes of the emulsion droplets. The particle morphology is controlled via the initiator concentration, the temperature, the polymerization time and the cooling rate. It was shown that the polystyrene particles exhibit wetting properties that depend on the microstructure. In this production method, the suspension polymerization process fulfills the requirements for scaling to increase the output and thus opens up a wide range of possible applications.

In the last part of the thesis (Chapter 6), a silicon based sol-gel process was employed to freeze the non-equilibrium structures at the phase boundary. Through various parameter studies, the deformation rate of the interface and the hydrolysis- and condensation rates of the inorganic precursors were matched to produce particles with dendritic surface structures consisting of Si/Ti mixed oxide. Measurements revealed that the particles had a non-porous titanium-rich core and a lamellar titanium-poor shell, and exhibited a specific surface area of 337.36 m<sup>2</sup>/g. The particles are completely amorphous and the titanium atoms are most likely dispersed in the amorphous silica network. These tetrahedrally coordinated titanium sites could imply enhanced catalytic activity in certain reactions. This manufacturing process also meets the requirements for scale-up due to its feasibility at ambient conditions.

The potential applications for the fabricated particles are numerous, but most importantly, the particles are promising as catalyst support in the case of the polystyrene particles, or as catalysts for specific reactions in the case of the Si/Ti mixed oxide particles. However, further research is required to evaluate the application potential more in-depth. For example, it could be investigated whether photocatalytically active anatase particles applied to the corrugated polystyrene particles are more efficient in degrading organic contaminants in wastewater than the anatase particles without the polymer substrate. This is supposedly because polymeric particles are capable of pre-concentrating organic contaminants on their surface. Furthermore, an investigation of particle-cell interactions would be of high interest for medical drug delivery. This would involve investigating how cells adhere to the finely structured material, how it degrades in the body, and whether there are advantages over smooth particle surfaces due to the microstructure. In the case of

Si/Ti mixed oxide particles, the catalytic activity in the epoxidation of alkenes should be investigated since this reaction is known to be catalyzed by tetrahedrally coordinated titanium sites. Furthermore, it should be investigated, whether the lamellar structure results in an advantage over aerogels of comparable composition.

The most important achievement of this work is the successful preservation of intermediate states of a highly dynamic system by the adjustment of various process parameters. This strategy is not solely applicable to the presented surfactant system, but is also promising for other systems exhibiting interfacial instabilities. The potential particle morphologies and properties resulting from this approach are manifold.



# Anhang

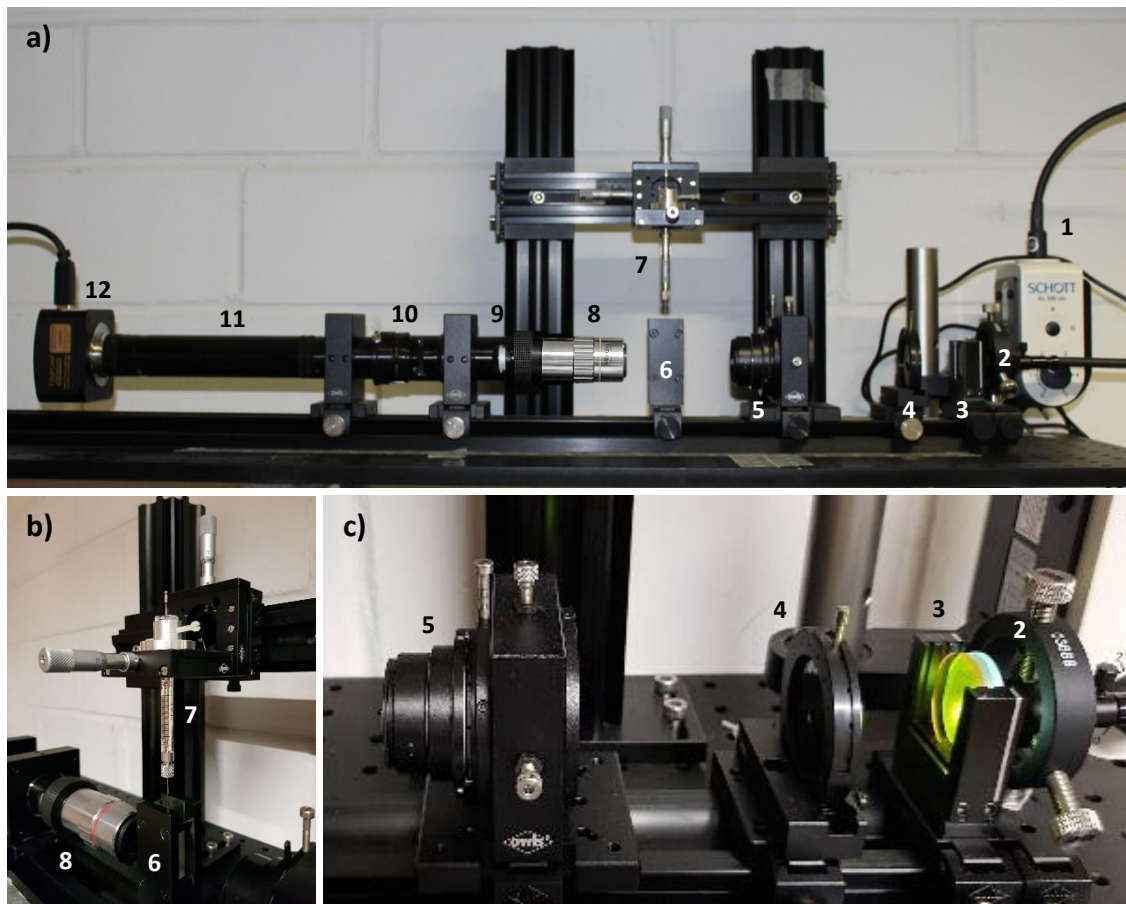


Abbildung A. 1 a) Foto des für die Injektionsversuche verwendeten horizontalen Mikroskopaufbaus. b) Nahaufnahme der Injektionsvorrichtung. c) Beleuchtungssystem mit Sammellinse, Filter, Leuchtfeldblende und Kondensorlinse mit Aperturblende. 1. Lichtquelle, 2. Sammellinse, 3. Filter, 4. Leuchtfeldblende, 5. Kondensorlinse mit Aperturblende, 6. Küvettenhalterung, 7. Positioniersystem mit Spritze, 8. Objektiv, 9. Fokus-Modul 10. Zoom-Modul, 11. Tubus, 12. CMOS-Kamera

Tabelle A. 2 Tröpfchenzahlen nach 5, 10 und 20 min für unterschiedliche Tensidkombinationen.

c(SS) [mM]	c(CTAB) [ $\mu$ M]	Z <sub>5</sub>	s(Z <sub>5</sub> )	Z <sub>10</sub>	s(Z <sub>10</sub> )	Z <sub>20</sub>	s(Z <sub>20</sub> )
5	6.25	2.7	1.2	2.8	0.7	6.2	0.6
5	12.5	3.8	2.5	6.0	2.7	4.6	2.9
5	25	1.7	0.6	5.3	2.5	4.0	1.7
5	50	4.0	2.4	9.7	2.6	9.0	2.4
5	100	0.4	0.5	1.6	1.0	6.5	3.7
10	6.25	3.5	1.3	3.6	2.1	7.2	1.1
10	12.5	1.8	0.9	6.6	2.7	5.1	0.7
10	25	5.1	2.8	4.6	1.1	3.5	1.4
10	50	10.6	5.2	5.3	3.5	3.8	2.5
10	100	7.3	5.2	5.5	2.1	15.7	10.4
20	6.25	1.4	0.5	3.1	1.1	5.8	4.7
20	12.5	2.7	1.5	3.3	0.9	4.1	0.3
20	25	4.5	2.1	3.2	0.8	5.0	4.5
20	50	7.6	4.2	8.8	3.4	10.8	4.8
20	100	8.3	4.2	11.3	5.0	19.1	5.2
40	6.25	2.1	0.9	4.0	2.9	5.7	3.7
40	12.5	4.7	1.5	5.0	4.6	2.7	1.5
40	25	6.5	1.4	5.1	0.8	3.6	0.5
40	50	8.4	3.6	10.2	2.8	8.9	2.9
40	100	18.3	7.4	26.7	4.0	38.2	9.6

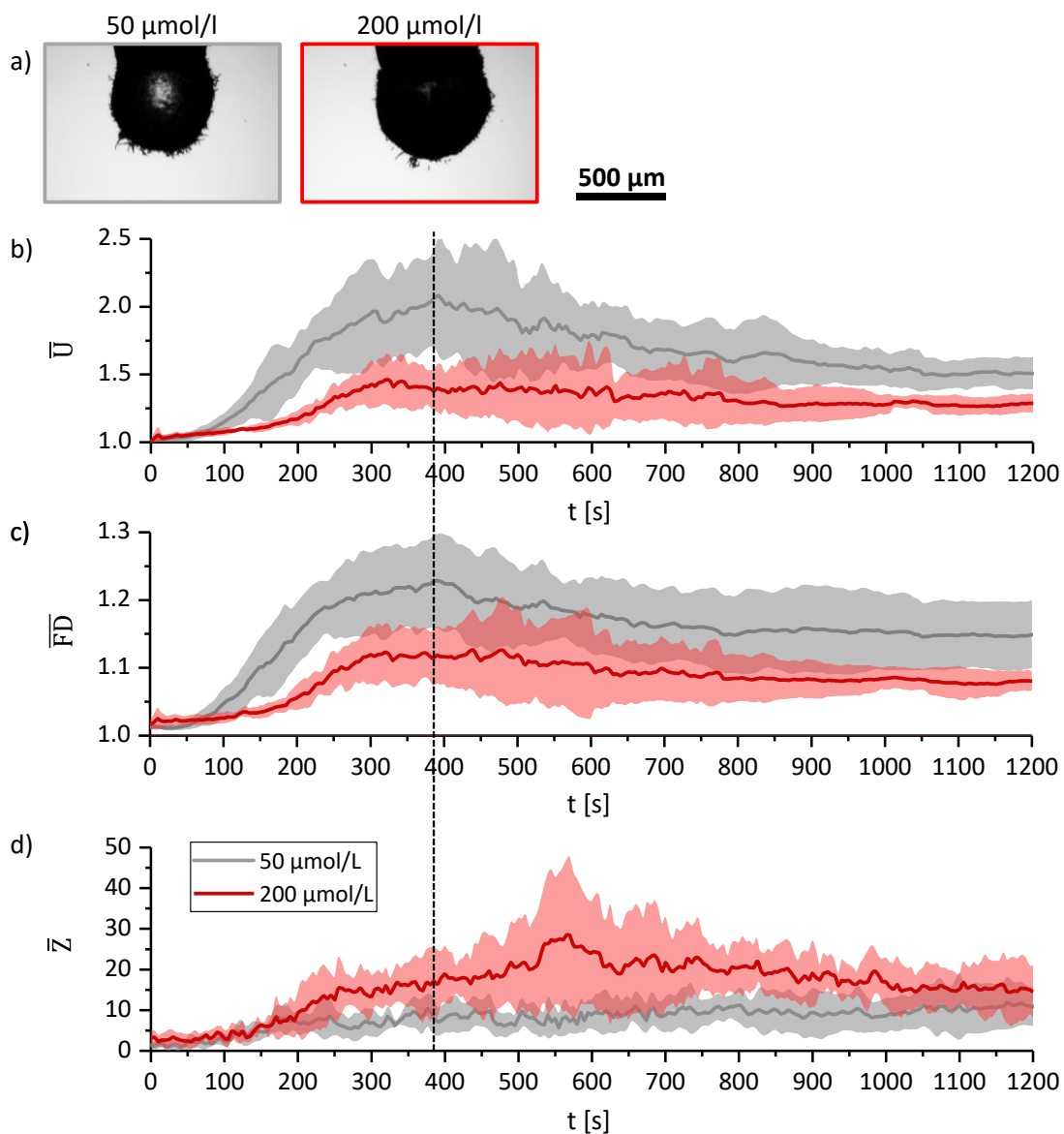


Abbildung A. 3 Injektionen mit  $20 \text{ mmol l}^{-1}$  SS und hohen CTAB-Konzentrationen. a) Mikroskopische Aufnahmen der Tröpfchen nach 380 s. b) zeitliche Entwicklung des Umfangs, c) der fraktalen Dimension und d) der Tröpfchenzahl mit der Standardabweichung als schraffierte Fläche.

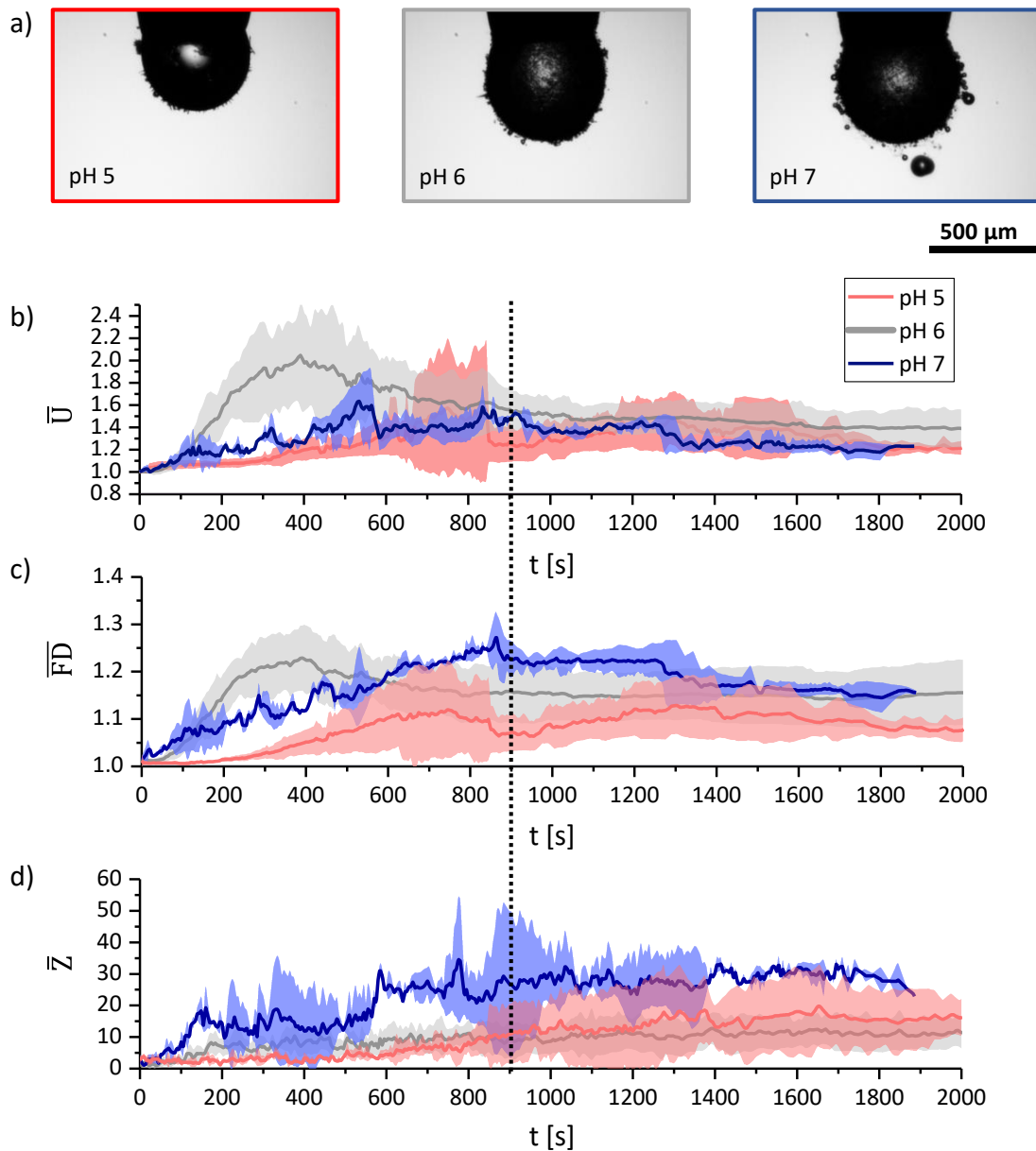


Abbildung A. 4 Morphologieentwicklung eines Injektionssystems mit der Zusammensetzung  $50 \mu\text{mol l}^{-1}$  CTAB und  $20 \text{ mmol l}^{-1}$  Stearinsäure bei verschiedenen pH-Werten. a) Mikroskopische Aufnahmen von repräsentativen Tröpfchen nach 900 Sekunden. b) Relativer Umfang, c) fraktale Dimension und d) Tröpfchenzahl mit der Standardabweichung als schraffierte Fläche.



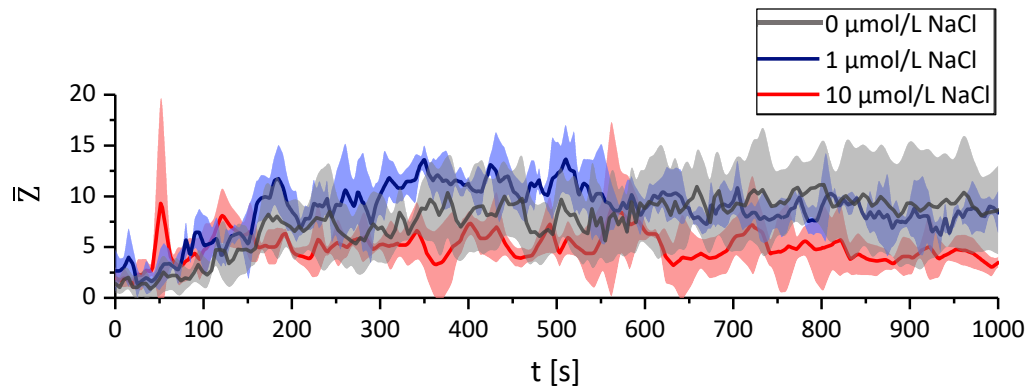


Abbildung A. 5 Einfluss der Zugabe von Natriumchlorid auf die Tröpfchenzahl eines Tropfens mit  $20 \text{ mmol l}^{-1}$  Stearinsäure in einer  $50 \text{ μmol l}^{-1}$  CTAB-Lösung.

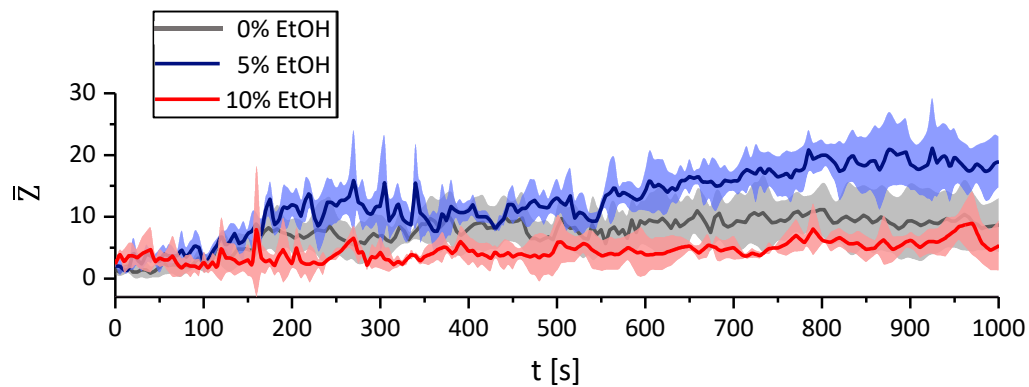


Abbildung A. 6 Einfluss der Zugabe von verschiedenen Mengen Ethanol auf die Tröpfchenzahl eines Injektionssystems mit  $20 \text{ mmol l}^{-1}$  Stearinsäure und  $50 \text{ μmol l}^{-1}$  CTAB.

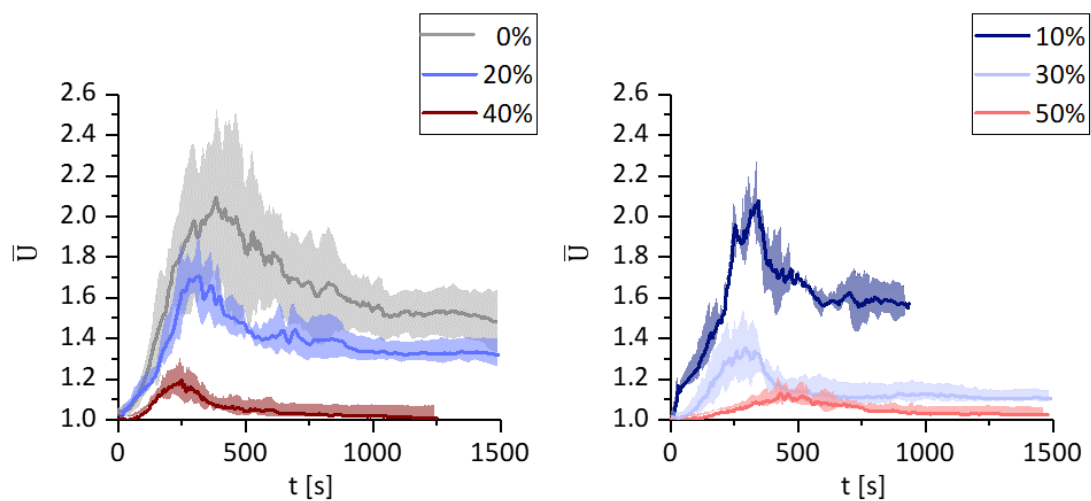


Abbildung A. 7 Entwicklung des relativen Tropfenumfangs in Abhängigkeit des PS-Gehaltes.

---

# Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1 Literaturbeispiele von Partikeln, die durch das Verfestigen von deformierten Emulsionströpfchen erhalten werden können: a) Sternförmige Titandioxid/Siliziumdioxid-Schalen (aus [38]); b) Partikel mit Vesikelstrukturen auf der Oberfläche aus PS <sub>38k</sub> -PEO <sub>11k</sub> (aus [39]); c) Partikel aus PS <sub>37k</sub> -PEO <sub>6,5k</sub> mit rauer Oberfläche (aus [40]); d) Partikel mit aufgefalteter Oberfläche aus PS <sub>21k</sub> und 1-Hexadecanol (aus [41]) e) poröse Hybrid-Partikel aus PS <sub>38k</sub> -PEO <sub>11k</sub> und Siliziumdioxid (aus [45]); f) dendritische Partikel aus einer Mischung aus PS <sub>38k</sub> -PEO <sub>11k</sub> und PS <sub>13,7k</sub> -Homopolymer (aus [39]). (PS <sub>m</sub> -PEO <sub>n</sub> steht für Polystyrol-Poly(ethylenoxid)-Diblock-Copolymere mit Molekulargewicht m bzw. n).....	4
Abbildung 2.1 Intermolekulare Anziehungskräfte auf ein Molekül in der Flüssigkeit und an der Flüssigkeitsoberfläche und resultierende Richtung der Oberflächenspannung.....	10
Abbildung 2.2 Schematische Darstellung eines hängenden Tropfens und der von z abhängigen Hauptkrümmungsradien für die Auswertung der Oberflächenspannung mittels Tropfenkonturanalyse. ....	12
Abbildung 2.3 Klassische Darstellung eines Tensids mit einem hydrophilen und einem hydrophoben Teil.....	13
Abbildung 2.4 Prominente anionische, kationische, nichtionische und zwitterionische Tenside.....	16
Abbildung 2.5 a) Diffusionspfad (I-V) in einem typischen ternären System Wasser/Alkohol/Öl, wenn Zusammensetzung I mit Wasser in Kontakt gebracht wird. Spontane Emulgierung (SE) entsteht in der wässrigen Phase zwischen III und IV. (Angepasst aus Miller et al.[98]) b) Darstellung der „Ouzo-Region“ im ternären Phasendiagramm eines Systems Wasser/Ethanol/Anethol. (Angepasst aus Solans et al.[21]).....	26
Abbildung 2.6 Schematische Darstellung der radikalischen Polymerisation. R steht dabei für einen organischen Rest. ....	32
Abbildung 2.7 Strukturformeln der für diese Arbeit verwendeten Präkursoren Tetramethoxysilan (TMOS), Tetraethoxysilan (TEOS) und Tetra-tert-butylorthotitanat (TBOT).....	33
Abbildung 2.8 pH-Abhängigkeit der relativen Reaktionsraten der Si(OR) <sub>4</sub> -Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen.[105] .....	35
Abbildung 3.1 Phasendiagramm von CO <sub>2</sub> und das für die überkritische Trocknung notwendige Druck/Temperatur-Programm A→B→C.....	44

Abbildung 3.2 Skizze des für die Injektionsversuche verwendeten horizontalen Mikroskopaufbaus. 1. Lichtquelle, 2. Sammellinse, 3. Filter, 4. Leuchtfeldblende, 5. Kondensorlinse mit Aperturblende, 6. Küvette mit wässriger Phase, 7. Positioniersystem mit Spritze mit Öl-Phase, 8. 5x Objektiv, 9. Fokus-Modul 10. Zoom-Modul, 11. Tubus, 12. CMOS-Kamera, 13. PC mit ToupView-Software.....	45
Abbildung 3.3 Schematische Darstellung des Verfahrens zur digitalen Bildanalyse. Schritt I.: a) Original Graustufenbild, b) Hintergrundbild, c) hintergrundkorrigiertes Graustufenbild. Schritt II.: d) Künstlich überbelichtetes Graustufenbild, e) markierte ROI, f) Graustufenbild ohne Transmission. Schritt III.: g) Zugeschnittenes Bild, h) Segmentierung, i) Partikeldetektion. Schritt IV.: j) Umriss des Muttertropfens für die Analyse der fraktalen Dimension. Durch Partikelanalyse gewonnener Umfang (U) und Tröpfchenzahl (Z). FD) Box-Counting-Methode zur Berechnung der fraktalen Dimension des Tropfenumrisses. (Bezeichnung folgt der Beschreibung im Haupttext).....	49
Abbildung 4.1 Formentwicklung eines Tropfens des Systems Stearinsäure/Bromcyclohexan ( $20 \text{ mmol l}^{-1}$ ) in CTAB/Wasser ( $50 \mu\text{mol l}^{-1}$ ) im Laufe von 70 Minuten. a) Mikroskopische Aufnahmen des Tropfens einer repräsentativen Injektion zu verschiedenen Zeitpunkten. Zeitliche Entwicklung des Tropfenumfangs U(t) (b), der fraktalen Dimension FD(t) (c) und der Tröpfchenzahl Z(t) (d) (vgl. Abschnitt 3.2.3). Die Diagramme zeigen den Mittelwert von fünf Injektionen mit der Standardabweichung als schraffierte Fläche. ....	65
Abbildung 4.2 Maximalwerte des relativen Tropfenumfangs $U_{\text{max}}$ und der fraktalen Dimension $FD_{\text{max}}$ für verschiedene Kombinationen von Tensidkonzentrationen auf einer logarithmischen Skala. ....	67
Abbildung 4.3 Wachstumsrate $w_U$ bei Injektionsbeginn für verschiedene Kombinationen von Tensidkonzentrationen auf einer logarithmischen Skala. ....	68
Abbildung 4.4 Repräsentative Tropfenmorphologie zum Zeitpunkt $t_{\text{max},U}$ für verschiedene Kombinationen von Tensidkonzentrationen $c(\text{SS})$ und $c(\text{CTAB})$ . ....	69
Abbildung 4.5 Grafische Darstellung der mittleren Tröpfchenzahlen nach 5, 10 und 20 min für unterschiedliche Tensidkombinationen.....	70
Abbildung 4.6 Injektionen mit $20 \text{ mmol l}^{-1}$ SS und hohen CTAB-Konzentrationen. a) Mikroskopische Aufnahmen der Tröpfchen nach 380 s. b) zeitliche Entwicklung des Umfangs, c) der fraktalen Dimension und d) der Tröpfchenzahl. (Für Standardabweichungen siehe Abbildung A. 3) .....	72
Abbildung 4.7 Mikroskopische Aufnahmen von Tröpfchen des Injektionssystems $20 \text{ mmol l}^{-1}$ SS in $50 \mu\text{mol l}^{-1}$ CTAB bei pH 2 (links) und pH 12 (rechts). ....	74

Abbildung 4.8 Morphologieentwicklung eines Injektionssystems mit der Zusammensetzung $50 \mu\text{mol l}^{-1}$ CTAB und $20 \text{ mmol l}^{-1}$ Stearinsäure bei verschiedenen pH-Werten. a) Mikroskopische Aufnahmen von repräsentativen Tröpfchen nach 900 Sekunden. b) Relativer Umfang, c) fraktale Dimension und d) Tröpfchenzahl. (Zur besseren Lesbarkeit ist die Standardabweichung in Abbildung A. 4 des Anhangs dargestellt) .....	77
Abbildung 4.9 Einfluss der Zugabe von Natriumchlorid auf die Formparameter eines Tropfens mit $20 \text{ mmol l}^{-1}$ Stearinsäure in einer $50 \mu\text{mol l}^{-1}$ CTAB-Lösung. a) Darstellung des Tropfens nach 900 s. b) Relativer Umfang, c) fraktale Dimension und d) Tröpfchenzahl (Standardabweichung in Abbildung A. 5).....	79
Abbildung 4.10 Einfluss der Zugabe von verschiedenen Mengen Ethanol auf a) die Morphologie nach 380 s, b) den Umfang, c) die fraktale Dimension und d) die Tröpfchenzahl eines Injektionssystems mit $20 \text{ mmol l}^{-1}$ Stearinsäure und $50 \mu\text{mol l}^{-1}$ CTAB. (Standardabweichung der Tröpfchenzahl in Abbildung A. 6).....	80
Abbildung 4.11 Entwicklung des relativen Tropfenumfangs in Abhängigkeit vom PS-Gehalt. (Standardabweichungen in Abbildung A. 7).....	81
Abbildung 4.12 Dynamische Grenzflächenspannung von SS-haltigem BCH in Reinstwasser (blau) und reinem BCH in wässriger CTAB-Lösung (rot) mit unterschiedlichen Konzentrationen.....	86
Abbildung 4.13 Dynamische Grenzflächenspannung in einem System mit $20 \text{ mmol l}^{-1}$ SS in BCH und $25 \mu\text{mol l}^{-1}$ CTAB in der wässrigen Phase bei einem Tropfenvolumen von $2 \mu\text{l}$ . Die farbig markierten Bereiche kennzeichnen Messungen, mit einem erhöhten Fehler (rot), zuverlässige Messungen (blau) und die Bereiche in denen der Tropfen herunterfällt (rot schraffiert).....	87
Abbildung 4.14 Dynamische Grenzflächenspannung $\gamma$ für unterschiedliche Tropfengröße für einen BCH-Tropfen mit $20 \text{ mmol l}^{-1}$ SS in wässriger CTAB-Lösung mit $12.5 \mu\text{mol l}^{-1}$ ( ), $25 \mu\text{mol l}^{-1}$ (---) und $50 \mu\text{mol l}^{-1}$ (.....). Der rote Balken kennzeichnet den Bereich der Grenzflächenspannung beim Abfallen des Tropfens.....	88
Abbildung 5.1 a) Die Zugabe der $70 \text{ }^\circ\text{C}$ heißen Emulsion zu kalter CTAB-Lösung initiiert die Grenzflächeninstabilität. b) Kationische CTAB-Moleküle werden in die Arachidinsäure-gesättigte Grenzfläche eingebaut und verformen die Grenzfläche. Durch Abkühlung der Emulsion erstarren die Tropfen in ihrer Nicht-Gleichgewichtsform. c) Die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme zeigt polydisperse, oberflächenstrukturierte Polystyrolpartikel. ....	96

- Abbildung 5.2 Polystyrolpartikel, die durch Suspensionspolymerisation bei 70 °C und einer Initiatorkonzentration von 1 Gew.-% hergestellt wurden (Standardbedingungen). Die Mikrostruktur an der Oberfläche hängt von der Vorpolymerisationsdauer zum Zeitpunkt der CTAB-Zugabe ab. Die Reihen von oben nach unten mit zunehmender Polymerisationsdauer vor der CTAB-Zugabe: 0) 104 min, A) 112 min, B) 120 min, C) 128 min, D) 136 min und E) 144 min. Von links nach rechts: Lichtmikroskopische Aufnahmen; rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Einzelpartikeln; Nahaufnahme der Partikeloberfläche; Histogramm der Partikelgrößenverteilung. Die Maßstabsbalken gelten je für die gesamte Spalte. .... 98
- Abbildung 5.3 Perzentile der Partikelgrößenverteilung nach unterschiedlichen Polymerisationsdauern. .... 99
- Abbildung 5.4 Pseudofarbdarstellungen rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen von FIB-gefrästen Querschnitten repräsentativer Partikel der Kategorien A bis E in Spalten von links nach rechts. Suspensionspolymerisation bei 70 °C und einer Initiatorkonzentration von 1 Gew.-% (Standardbedingungen). Erste Reihe: Sekundärelektronenbild des Partikelquerschnitts aus einem Winkel von 54°. Zweite Reihe: FIB-Aufnahme von oben. Dritte Reihe: Nahaufnahme. Die Maßstabsbalken gelten für die gesamte Reihe, sofern nicht anders angegeben. .... 100
- Abbildung 5.5 Temperaturabhängigkeit der Scherviskosität von Polymerlösungen, die durch Polymerisation bei 70 °C für verschiedene Zeiten hergestellt wurden. Die durchgezogenen Linien stellen Bedingungen dar, bei denen die Herstellung von rauen Partikeln möglich ist. Gestrichelte Linien stellen Ansätze dar, die zu glatten Partikeln ohne Oberflächenstruktur führen. .... 101
- Abbildung 5.6 Temperaturabhängigkeit der Scherviskositäten von Polystyrollösungen, die mit den unterschiedlichen Parametern Polymerisationsdauer ( $t_{\text{Polym}}$ ), Polymerisationstemperatur ( $T$ ) und Initiatorkonzentration ( $w_{\text{AIBN}}$ ) vorbehandelt wurden. Durchgehende Kurven kennzeichnen Bedingungen, die im Herstellungsprozess zu strukturierten Partikeln führen. a)  $T = 60\text{ °C}$ ,  $w_{\text{AIBN}} = 1\%$ . b)  $T = 80\text{ °C}$ ,  $w_{\text{AIBN}} = 1\%$ . c)  $t_{\text{Poly}} = 128\text{ min}$ ,  $w_{\text{AIBN}} = 1\%$ . d)  $t_{\text{Poly}} = 90\text{ min}$ ,  $T = 80\text{ °C}$ . .... 104
- Abbildung 5.7 Einfluss der Abkühlbedingungen auf die Partikelmorphologie. Die Kurven zeigen den Temperaturverlauf beim Abkühlen an Luft bei Raumtemperatur (rot), beim Abkühlen im Wasserbad auf 15 °C (schwarz) und beim Abkühlen im Eisbad (blau). Die lichtmikroskopischen Aufnahmen zeigen Partikel, die durch Zugabe von CTAB nach 124 beziehungsweise nach 138 min Polymerisation bei 70 °C und den verschiedenen Abkühlbedingungen erhalten wurden. .... 106
- Abbildung 5.8 Temperaturverläufe nach der Zugabe von 1 ml oder 50 ml heißer Suspension in das gleiche Volumen 20 °C kalter CTAB-Lösung und anschließender Aufbewahrung im 20 °C kaltem Wasserbad. (···) 3 ml Schnappdeckelglas; (—) Metallschale Ø 120 mm; (---) Glasschale Ø 115 mm. .... 108

Abbildung 5.9 Fortschrittswinkel und Rückzugswinkel von Partikelfilmen, die aus Partikeln mit unterschiedlichen Oberflächentexturen hergestellt wurden. Der graue Bereich zeigt die Region der Superhydrophobie, die bei etwa 150° beginnt.....	110
Abbildung 5.10 TGA-Kurve der Polystyrolpartikel.....	112
Abbildung 5.11 DSC-Kurve der Polystyrolpartikel. Exotherme Reaktionen zeigen einen Peak nach oben. ....	113
Abbildung 5.12 a) Wärmefluss während der isothermen Polymerisation der Monomerphase bei unterschiedlichen Temperaturen. b) Wärmefluss beim anschließenden Erhitzen auf 250 °C.....	114
Abbildung 5.13 Elektronenmikroskopische Aufnahmen feinstrukturierter Polystyrolfilme nach unterschiedlichen Vorbehandlungszeiten: a) 52 min, b) 54 min und 56 min. Die Maßstabsbalken gelten für die gesamte Reihe. ....	115
Abbildung 6.1 Lichtmikroskopische Aufnahmen von Suspensionen mit Mischoxidpartikeln eines Systems mit 6 % TMOS und 4 % TBOT in der Öl-Phase. Aufnahmen nach 2 h (a, d und e), nach 24 h (b) und nach 48 h (c). Aufnahmen mittels DIC (d und e). Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme nach Trocknen (f).....	120
Abbildung 6.2 Lichtmikroskopische Aufnahmen von Suspensionen mit Mischoxidpartikeln eines Systems mit 6 % TMOS und 4 % TBOT in der Öl-Phase und unterschiedlichen CTAB-Konzentrationen in der wässrigen Phase. Aufnahmen 2 h (obere Reihe) und 48 h (untere Reihe) nach der Synthese. Der Maßstabsbalken entspricht 100 µm. ....	122
Abbildung 6.3 Lichtmikroskopische Aufnahmen von Suspensionen mit Mischoxidpartikeln eines Systems mit unterschiedlichen AS-Konzentrationen in der Öl-Phase. Aufnahmen 2 h (obere Reihe) und 48 h (untere Reihe) nach der Synthese. ....	124
Abbildung 6.4 Lichtmikroskopische Aufnahmen von Suspensionen mit Mischoxidpartikeln eines Systems mit unterschiedlichen NaCl-Konzentrationen in der wässrigen Phase 48 h nach der Synthese. Der Maßstabsbalken entspricht 200 µm.....	125
Abbildung 6.5 Lichtmikroskopische Aufnahmen von Suspensionen mit Mischoxidpartikeln eines Systems mit unterschiedlichen pH-Werten in der wässrigen Phase. Aufnahmen 2 h (obere Reihe) und 48 h (untere Reihe) nach der Synthese. Die Maßstabsbalken entsprechen 200 µm (schwarz) und 50 µm (weiß).....	126
Abbildung 6.6 Lichtmikroskopische Aufnahmen von Suspensionen und elektronenmikroskopische Nahaufnahmen getrockneter Mischoxidpartikel mit unterschiedlichen TEOS-Gehalten nach einer Woche. a) 6 % TEOS, b) 36 % TEOS, c) 66 % TEOS und d) 96 % TEOS in der Öl-Phase.....	128
Abbildung 6.7 Lichtmikroskopische Aufnahmen von Suspensionen und elektronenmikroskopische Nahaufnahmen getrockneter Mischoxidpartikel nach einer Woche. a) 36 % bei pH 11, b) 96 % bei pH 11, c) 36 % bei pH 3 und d) 96 % bei pH 3 (DIC).....	129

Abbildung 6.8 Lichtmikroskopische Aufnahmen von Suspensionen und elektronenmikroskopische Nahaufnahmen getrockneter Mischoxidpartikel bei unterschiedlichen pH-Werten (96 % TEOS-Anteil und 1 mmol l <sup>-1</sup> CTAB) nach einer Woche. a) 500 mmol l <sup>-1</sup> HCl (pH 0-1), b) 50 mmol l <sup>-1</sup> HCl (pH 2), c) 5 mmol l <sup>-1</sup> HCl (pH 3), d) 0.5 mmol l <sup>-1</sup> HCl (pH 5), e) 0.05 mmol l <sup>-1</sup> HCl (pH 6) und f) 0 mmol l <sup>-1</sup> HCl (pH 6).....	130
Abbildung 6.9 a) Lichtmikroskopische Aufnahmen von Suspensionen und b) elektronenmikroskopische Nahaufnahme getrockneter Mischoxidpartikel mit 96 % TEOS-Anteil in der Öl-Phase und 0.1 mmol l <sup>-1</sup> CTAB und 50 mmol l <sup>-1</sup> HCl (pH 1.5) in der wässrigen Phase.....	131
Abbildung 6.10 Mischoxidpartikel eines Systems mit 96 % TEOS-Anteil in der Öl-Phase und 1 mmol l <sup>-1</sup> CTAB und 0.5 mmol l <sup>-1</sup> HCl in der wässrigen Phase. a) Lichtmikroskopische Aufnahme der Partikel in Suspension (Einschub: nach dem Eintrocknen). b) Lichtmikroskopische Aufnahme der Partikel in Suspension nach Austausch der wässrigen Phase durch Aceton (Einschub: nach dem Eintrocknen). c) und d) Elektronenmikroskopische Aufnahmen der ungewaschenen Partikel nach dem Eintrocknen.....	133
Abbildung 6.11 Elektronenmikroskopische Aufnahmen von überkritisch getrockneten Mischoxid-Partikeln. Ein Partikel a) vor und b) nach dem Schneiden mittels FIB (Einschübe: Draufsicht). c) Übersichtsaufnahme agglomerierter Partikel. d) Nahaufnahme des Partikelkerns des geschnittenen Partikels. ....	135
Abbildung 6.12 Aus EDX-Spektren berechnetes Si/Ti-Verhältnis an verschiedenen Messpositionen in Emulsionssystemen mit 96 % TEOS-Anteil in der Öl-Phase und a) 1 mmol l <sup>-1</sup> CTAB und 0.5 mmol l <sup>-1</sup> HCl bzw. b) 0.1 mmol l <sup>-1</sup> CTAB und 50 mmol l <sup>-1</sup> HCl in der wässrigen Phase. ....	136
Abbildung 6.13 FT-IR-Spektrum des überkritisch getrockneten Si/Ti-Mischoxids. ....	137
Abbildung 6.14 Röntgenpulverdiffraktogramm des überkritisch getrockneten Si/Ti-Mischoxids.....	139
Abbildung 6.15 a) Adsorptions-Desorptions-Isotherme des überkritisch getrockneten Si/Ti-Mischoxids und b) die daraus ermittelte Porengrößenverteilung.....	139

---

# Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1 Literaturwerte experimentell ermittelter $pK_s$ -Werte einiger mittel- und langkettiger Fettsäuren.....	18
Tabelle 3.1 Verwendete Stoffe, die in der wässrigen beziehungsweise der Öl-Phase gelöst wurden.....	52
Tabelle 3.2 Chemikalien für die Herstellung feinstrukturierter Polystyrolpartikel.....	54
Tabelle 3.3 Versuchskonditionen zur Untersuchung des Einflusses der Polymerisationstemperatur und Initiatorkonzentration .....	56
Tabelle 3.4 Chemikalien für die Herstellung mesostrukturierter Si/Ti-Mischoxidpartikel.....	58
Tabelle 4.1 Gemittelte Extremwerte der Formparameter für verschiedene Kombinationen der Tensidkonzentrationen $c(SS)$ und $c(CTAB)$ .....	66
Tabelle 4.2 Wachstumsrate und Scherviskosität in Abhängigkeit des PS-Gehaltes in der organischen Phase bei Injektionen im System $20 \text{ mmol l}^{-1}$ Stearinsäure und $50 \text{ } \mu\text{mol l}^{-1}$ CTAB.....	82
Tabelle 4.3 Stachelbildung verschiedener Kombinationen von Fettsäuren und Tensiden.....	83
Tabelle 4.4 Löslichkeiten der verwendeten Stoffe und Lösemittel in Wasser.....	84
Tabelle 5.1 Einfluss der Polymerisationstemperatur und der Initiatorkonzentration $w(AIBN)$ auf die erforderliche Polymerisationsdauern, die zu strukturierten Partikeln führen. ....	103
Tabelle 5.2 BET-Ergebnisse nach dem 3-Punkt-Verfahren .....	111
Tabelle 6.1 Literaturwerte charakteristischer Schwingungsmoden von $SiO_2$ , $TiO_2$ und deren Mischoxiden. $\nu$ = Valenzschwingung (s=symmetrisch; a=asymmetrisch), $\delta$ =Deformationsschwingung.....	137



---

## Literaturverzeichnis

- [1] A. K. Kota, G. Kwon, A. Tuteja, *NPG Asia Mater.* **2014**, *6*, e109.
- [2] S. Sunny, G. Cheng, D. Daniel, P. Lo, S. Ochoa, C. Howell, N. Vogel, A. Majid, J. Aizenberg, *PNAS* **2016**, *113*, 11676-11681.
- [3] K. Anselme, P. Davidson, A. M. Popa, M. Giazzon, M. Liley, L. Ploux, *Acta Biomater.* **2010**, *6*, 3824-3846.
- [4] F. Caruso, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 11-22.
- [5] S. Xu, Z. Nie, M. Seo, P. Lewis, E. Kumacheva, H. A. Stone, P. Garstecki, D. B. Weibel, I. Gitlin, G. M. Whitesides, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 724-728; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 734-738
- [6] M. Björnmalm, J. Cui, N. Bertleff-Zieschang, D. Song, M. Faria, M. A. Rahim, F. Caruso, *Chem. Mater.* **2016**, *29*, 289-306.
- [7] S. Mitragotri, J. Lahann, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 15-23.
- [8] Y. Wang, L. Shang, G. Chen, C. Shao, Y. Liu, P. Lu, F. Rong, Y. Zhao, *Appl. Mater. Today* **2018**, *13*, 303-309.
- [9] N. Doshi, S. Mitragotri, *PLoS One* **2010**, *5*, e10051.
- [10] K. Saralidze, L. H. Koole, M. L. W. Knetsch, *Materials* **2010**, *3*, 3537-3564.
- [11] G. Sharma, D. T. Valenta, Y. Altman, S. Harvey, H. Xie, S. Mitragotri, J. W. Smith, *J. Controlled Release* **2010**, *147*, 408-412.
- [12] M. Cooley, A. Sarode, M. Hoore, D. A. Fedosov, S. Mitragotri, A. S. Gupta, *Nanoscale* **2018**, *10*, 15350-15364.
- [13] X. Zhu, C. Vo, M. Taylor, B. R. Smith, *Mater. Horiz.* **2019**, *6*, 1094-1121.
- [14] J. A. Champion, Y. K. Katare, S. Mitragotri, *J. Controlled Release* **2007**, *121*, 3-9.
- [15] G. A. Silva, P. Ducheyne, R. L. Reis, *J. Tissue Eng. Regen. Med.* **2007**, *1*, 4-24.
- [16] G. A. Silva, O. P. Coutinho, P. Ducheyne, R. L. Reis, *J. Tissue Eng. Regen. Med.* **2007**, *1*, 97-109.
- [17] J.-H. Yang, Y.-S. Han, J.-H. Choy, *Thin Solid Films* **2006**, *495*, 266-271.
- [18] F. Magalhães, R. M. Lago, *Sol. Energy* **2009**, *83*, 1521-1526.
- [19] M. T. Gokmen, F. E. Du Prez, *Prog. Polym. Sci.* **2012**, *37*, 365-405.
- [20] J. Gad, *Arch. Anat. Physiol.* **1878**, 181.
- [21] C. Solans, D. Morales, M. Homs, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2016**, *22*, 88-93.
- [22] J. C. López-Montilla, P. E. Herrera-Morales, S. Pandey, D. O. Shah, *J. Dispers. Sci. Technol.* **2002**, *23*, 219-268.

- [23] B. A. Grzybowski, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 40-42.
- [24] A. Z. Patashinski, R. Orlik, K. Paclawski, M. A. Ratner, B. A. Grzybowski, *Soft Matter* **2012**, *8*, 1601-1608.
- [25] R. Granek, R. C. Ball, M. E. Cates, *J. Phys. II* **1993**, *3*, 829-849.
- [26] W. D. Vedove, A. Sanfeld, *J. Colloid Interface Sci.* **1981**, *84*, 318-327.
- [27] W. D. Vedove, A. Sanfeld, *J. Colloid Interface Sci.* **1981**, *84*, 328-336.
- [28] W. D. Vedove, A. R. M. Garcia, A. Sanfeld, *J. Colloid Interface Sci.* **1983**, *95*, 299-307.
- [29] O. Theissen, G. Gompper, *Eur. Phys. J. B* **1999**, *11*, 91-100.
- [30] P. Erni, *Soft Matter* **2011**, *7*, 7586-7600.
- [31] Y. Sumino, N. L. Yamada, M. Nagao, T. Honda, H. Kitahata, Y. B. Melnichenko, H. Seto, *Langmuir* **2016**, *32*, 2891-2899.
- [32] Y. Sumino, H. Kitahata, H. Seto, K. Yoshikawa, *Phys. Rev. E* **2007**, *76*, 055202.
- [33] Y. Sumino, H. Kitahata, H. Seto, K. Yoshikawa, *Soft Matter* **2011**, *7*, 3204-3212.
- [34] J. Santana-Solano, C. M. Quezada, S. Ozuna-Chacón, J. L. Arauz-Lara, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Aspects* **2012**, *399*, 78-82.
- [35] J. T. Davies, E. K. Rideal, in *Interfacial Phenomena, Vol. 1*, **1961**, pp. 343-450.
- [36] S. Guttman, Z. Sapir, M. Schultz, A. V. Butenko, B. M. Ocko, M. Deutsch, E. Sloutskin, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2016**, *113*, 493-496.
- [37] N. Denkov, S. Tcholakova, I. Lesov, D. Cholakova, S. K. Smoukov, *Nature* **2015**, *528*, 392-395.
- [38] D. Volkmer, S. Tugulu, M. Fricke, T. Nielsen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2003**, *42*, 58-61; *Angew. Chem.*, **2003**, *115*, 60-64
- [39] J. Zhu, R. C. Hayward, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 2113-2116; *Angew. Chem.*, **2008**, *120*, 2143-2146
- [40] J. Zhu, N. Ferrer, R. C. Hayward, *Soft Matter* **2009**, *5*, 2471-2478.
- [41] S. Liu, R. Deng, W. Li, J. Zhu, *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 1692-1697.
- [42] H. vom Stein, D. Volkmer, *Adv. Mater. Interfaces* **2021**, *8*, 2100628.
- [43] J. Zhu, R. C. Hayward, *J. Colloid Interface Sci.* **2012**, *365*, 275-279.
- [44] S. Liu, R. Deng, L. Shen, X. Xie, J. Zhu, *Macromolecules* **2015**, *48*, 5944-5950.
- [45] N. Wang, Y. Liao, R. Deng, S. Liu, N. Cao, B. Tan, J. Zhu, X. Xie, *Soft Matter* **2012**, *8*, 2697.
- [46] Y. Wu, K. Wang, H. Tan, J. Xu, J. Zhu, *Langmuir* **2017**, *33*, 9889-9896.
- [47] K. H. Ku, J. M. Shin, H. Yun, G.-R. Yi, S. G. Jang, B. J. Kim, *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*, 1802961.
- [48] I. Lesov, Z. Valkova, E. Vassileva, G. S. Georgiev, K. Ruseva, M. Simeonov, S. Tcholakova, N. D. Denkov, S. K. Smoukov, *Macromolecules* **2018**, *51*, 7456-7462.

- [49] O. Marin, M. Deutsch, D. Zitoun, E. Sloutskin, *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 28192-28200.
- [50] S. Liu, M. Cai, R. Deng, J. Wang, R. Liang, J. Zhu, *Korea-Australia Rheology Journal* **2014**, *26*, 63-71.
- [51] S. Tugulu, Diplomarbeit, Universität Ulm (DE) **2002**.
- [52] A. Roth, Diplomarbeit, Universität Bielefeld (DE) **2003**.
- [53] W. Ostwald, *Die Welt der vernachlässigten Dimensionen. Eine Einführung in die moderne Kolloidchemie mit besonderer Berücksichtigung ihrer Anwendungen.*, Theodor Steinkopff, Dresden, **1914**.
- [54] L. M. Siqueland, S. M. Skjaeveland, *Capillarity* **2021**, *4*, 23-30.
- [55] T. Young, *Philos. Trans. R. Soc. London* **1805**, 65-87.
- [56] T. Tadros (Hrsg.), *Encyclopedia of Colloid and Interface Science*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2013**.
- [57] B. Kronberg, K. Holmberg, B. Lindman, *Surface Chemistry of Surfactants and Polymers*, John Wiley & Sons, Chichester, **2014**.
- [58] R. J. Farn (Hrsg.), *Chemistry and Technology of Surfactants*, Blackwell Publishing, Oxford, **2006**.
- [59] D. Myers, *Surfaces, Interfaces, and Colloids: Principles and Applications*, 2. Aufl., John Wiley & Sons, New York, **1999**.
- [60] I. Johansson, M. Svensson, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2001**, *6*, 178-188.
- [61] J. Steber, H. Berger, in *Biodegradability of surfactants*, Springer, **1995**, pp. 134-182.
- [62] N. Vlachy, C. Merle, D. Touraud, J. Schmidt, Y. Talmon, J. Heilmann, W. Kunz, *Langmuir* **2008**, *24*, 9983-9988.
- [63] A.-L. Fameau, A. Arnould, A. Saint-Jalmes, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2014**, *19*, 471-479.
- [64] J. R. Kanicky, D. O. Shah, *J. Colloid Interface Sci.* **2002**, *256*, 201-207.
- [65] Y. B. Vysotsky, E. S. Kartashynska, D. Vollhardt, V. B. Fainerman, *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 13809-13818.
- [66] J. H. Schulman, A. H. Hughes, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **1932**, *138*, 430-450.
- [67] D. R. Lide (Hrsg.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 85. Aufl., CRC Press, Boca Raton, **2004**.
- [68] N. L. Prisle, N. Ottosson, G. Öhrwall, J. Söderström, M. Dal Maso, O. Björneholm, *Atmos. Chem. Phys.* **2012**, *12*, 12227-12242.
- [69] B. A. Wellen, E. A. Lach, H. C. Allen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 26551-26558.
- [70] D. P. Cistola, J. A. Hamilton, D. Jackson, D. M. Small, *Biochemistry* **1988**, *27*, 1881-1888.
- [71] J. R. Kanicky, A. F. Poniatowski, N. R. Mehta, D. O. Shah, *Langmuir* **2000**, *16*, 172-177.

- [72] V. Nyrén, E. Back, V. Pirilä, B.-O. Marinder, S. Veige, D. E., *Acta Chem. Scand.* **1958**, *12*, 1305-1311.
- [73] F. L. Barroso da Silva, D. Bogren, O. Söderman, T. Åkesson, B. Jönsson, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 3515-3522.
- [74] B. H. Morrow, P. H. Koenig, J. K. Shen, *J. Chem. Phys.* **2012**, *137*, 194902.
- [75] D. S. McLean, D. Vercoe, K. R. Stack, D. Richardson, *Appita* **2005**, *58*, 362-366.
- [76] R. E. Heikkila, D. W. Deamer, D. G. Cornwell, *J. Lipid Res.* **1970**, *11*, 195-200.
- [77] R. A. Peters, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **1931**, *133*, 140-154.
- [78] J. Glazer, M. Z. Dogan, *Trans. Faraday Soc.* **1953**, *49*, 448-455.
- [79] E. D. Goddard, *Adv. Colloid Interface Sci.* **1974**, *4*, 45-78.
- [80] R. Aveyard, B. P. Binks, N. Carr, A. W. Cross, *Thin Solid Films* **1990**, *188*, 361-373.
- [81] Y. Oishi, Y. Takashima, K. Suehiro, T. Kajiyama, *Langmuir* **1997**, *13*, 2527-2532.
- [82] E. D. Goddard, J. A. Ackilli, *J. Colloid Sci.* **1963**, *18*, 585-595.
- [83] J. Hao, H. Hoffmann, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2004**, *9*, 279-293.
- [84] L. R. Arriaga, D. Varade, D. Carriere, W. Drenckhan, D. Langevin, *Langmuir* **2013**, *29*, 3214-3222.
- [85] A.-L. Fameau, T. Zemb, *Adv. Colloid Interface Sci.* **2014**, *207*, 43-64.
- [86] G. G. Fuller, J. Vermant, *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* **2012**, *3*, 519-543.
- [87] R. Miller, J. K. Ferri, A. Javadi, J. Krägel, N. Mucic, R. Wüstneck, *Colloid Polym. Sci.* **2010**, *288*, 937-950.
- [88] E. Guzmán, J. Tajuelo, J. M. Pastor, M. Á. Rubio, F. Ortega, R. G. Rubio, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2018**, *37*, 33-48.
- [89] S. R. Derkach, J. Krägel, R. Miller, *Colloid J.* **2009**, *71*, 1-17.
- [90] J. T. Davies, E. K. Rideal, in *Interfacial Phenomena*, 1st ed., Academic Press. Inc., New York, **1961**, pp. 301-342.
- [91] G. Quincke, *Ann. Phys. Chem.* **1888**, *271*, 580-642.
- [92] C. V. Sternling, L. E. Scriven, *AIChE J.* **1959**, *5*, 514-523.
- [93] A. Frumkin, in *Ergebnisse der Exakten Naturwissenschaften: Siebenter Band*, Springer, Berlin, Heidelberg, **1928**, pp. 235-275.
- [94] C. A. Miller, R.-N. Hwan, W. J. Benton, T. Fort Jr, *J. Colloid Interface Sci.* **1977**, *61*, 554-568.
- [95] C. A. Miller, in *Emulsions and Emulsion Stability*, 2. Aufl. (Hrsg.: J. Sjöblom), CRC Press, Boca Raton, **2006**, S. 107-126.
- [96] K. J. Ruschak, C. A. Miller, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **1972**, *11*, 534-540.
- [97] T. S. Sørensen, in *Dynamics and Instability of Fluid Interfaces*, Springer, Berlin, Heidelberg, **1979**, pp. 1-74.

- [98] C. A. Miller, *Colloids Surf.* **1988**, *29*, 89-102.
- [99] S. A. Vitale, J. L. Katz, *Langmuir* **2003**, *19*, 4105-4110.
- [100] N. Shahidzadeh, D. Bonn, J. Meunier, *Europhys. Lett.* **1997**, *40*, 459-464.
- [101] R. W. Greiner, D. F. Evans, *Langmuir* **1990**, *6*, 1793-1796.
- [102] M.-J. Rang, C. A. Miller, H. H. Hoffmann, C. Thunig, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, *35*, 3233-3240.
- [103] B. W. Brooks, *Chem. Eng. Technol.* **2010**, *33*, 1737-1744.
- [104] H. Domininghaus, *Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften*, 6. Aufl. (Hrsg.: P. Eyerer, P. Elsner, T. Hirth), Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Pfinztal, **2005**.
- [105] U. Schubert, in *The Sol-Gel Handbook* (Hrsg.: D. Levy, M. Zayat), Wiley-VCH, Weinheim, **2015**, S. 1-28.
- [106] C. J. Brinker, *J. Non-Cryst. Solids* **1988**, *100*, 31-50.
- [107] A. Feinle, N. Hüsing, in *The Sol-Gel Handbook* (Hrsg.: D. Levy, M. Zayat), Wiley-VCH, Weinheim, **2015**, S. 787-812.
- [108] D. C. M. Dutoit, M. Schneider, A. Baiker, *J. Catal.* **1995**, *153*, 165-176.
- [109] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, *Prog. Solid State Chem.* **1988**, *18*, 259-341.
- [110] C. Beck, T. Mallat, T. Bürgi, A. Baiker, *J. Catal.* **2001**, *204*, 428-439.
- [111] R. J. Davis, Z. Liu, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 2311-2324.
- [112] K. Ariga, A. Vinu, Y. Yamauchi, Q. Ji, J. P. Hill, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2012**, *85*, 1-32.
- [113] Z. A. AlOthman, *Materials* **2012**, *5*, 2874-2902.
- [114] J. S. Beck (ExxonMobil Oil Corp), *US5057296A*, **1991**.
- [115] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10834-10843.
- [116] S. C. Nunes, P. Almeida, V. de Zea Bermudez, in *The Sol-Gel Handbook* (Hrsg.: D. Levy, M. Zayat), Wiley-VCH, Weinheim, **2015**, S. 575-604.
- [117] W. S. Rasband, *ImageJ*, U. S. National Institutes of Health, Bethesda, Maryland, USA, **1997-2018**.
- [118] T. Huhtamäki, X. Tian, J. T. Korhonen, R. H. A. Ras, *Nat. Protoc.* **2018**, *13*, 1521-1538.
- [119] J. Haus, *Optische Mikroskopie: Funktionsweise und Kontrastierverfahren*, John Wiley & Sons, Berlin, **2014**.
- [120] A. Karperien, "FracLac for ImageJ", zu finden unter <https://imagej.nih.gov/ij/plugins/fractal/FLHelp/Introduction.htm>, **1999-2013** [01.06.2020].
- [121] B. B. Mandelbrot, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **1975**, *72*, 3825-3828.
- [122] R. Lopes, N. Betrouni, *Med. Image Anal.* **2009**, *13*, 634-649.

- [123] H. vom Stein, D. Volkmer, *Adv. Mater. Interfaces* **2022**, *9*, 2200264.
- [124] V. B. Fainerman, D. Vollhardt, A. Roth, M. Fricke, D. Volkmer, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 16163-16167.
- [125] M. T. Yacilla, K. L. Herrington, L. L. Brasher, E. W. Kaler, S. Chiruvolu, J. A. Zasadzinski, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 5874-5879.
- [126] P. M. Holland, D. N. Rubingh, in *ACS Symposium Series*, Washington, DC, **1992**, pp. 2-30.
- [127] D. Langevin, *Adv. Colloid Interface Sci.* **2014**, *207*, 121-130.
- [128] A. Stocco, D. Carriere, M. Cottat, D. Langevin, *Langmuir* **2010**, *26*, 10663-10669.
- [129] L. Lai, P. Mei, X.-M. Wu, L. Cheng, Z.-H. Ren, Y. Liu, *J. Surfactants Deterg.* **2017**, *20*, 565-576.
- [130] A. W. Ralston, C. W. Hoerr, *J. Org. Chem.* **1942**, *07*, 546-555.
- [131] J. W. McBain, T.-M. Woo, *Proc. R. Soc. A: Math. Phys. Eng. Sci.* **1937**, *163*, 182-188.
- [132] W. W. Mansfield, *Aust. J. Chem.* **1952**, *5*, 331-338.
- [133] J. Rudin, D. T. Wasan, *Chem. Eng. Sci.* **1993**, *48*, 2225-2238.
- [134] R. Johann, D. Vollhardt, *Mater. Sci. Eng. C* **1999**, *8-9*, 35-42.
- [135] G. Brezesinski, D. Vollhardt, K. Iimura, H. Cölfen, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 15777-15783.
- [136] E. D. Goddard, J. A. Ackilli, *J. Colloid Sci.* **1963**, *18*, 585-595.
- [137] D. Langevin, *J. Colloid Interface Sci.* **1981**, *80*, 412-425.
- [138] P. B. Miranda, Q. Du, Y. R. Shen, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *286*, 1-8.
- [139] R. Johann, G. Brezesinski, D. Vollhardt, H. Möhwald, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 2957-2965.
- [140] A. Li, S. H. Yalkowsky, *J. Pharm. Sci.* **1994**, *83*, 1735-1740.
- [141] D. Renggli, A. Aliche, R. H. Ewoldt, J. Vermant, *J. Rheol.* **2020**, *64*, 141-160.
- [142] S. Vandebriel, A. Franck, G. G. Fuller, P. Moldenaers, J. Vermant, *Rheol. Acta* **2009**, *49*, 131-144.
- [143] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, 3rd ed., Academic press, **2011**.
- [144] D. Mackay, A. Bobra, W. Y. Shiu, S. H. Yalkowsky, *Chemosphere* **1980**, *9*, 701-711.
- [145] D. R. Passino, S. B. Smith, in *QSAR in Environmental Toxicology-II*, Springer, **1987**, pp. 261-270.
- [146] Y. He, P. Jain, S. H. Yalkowsky, *Handbook of Aqueous Solubility Data*, 2nd ed., CRC press, Boca Raton, **2010**.
- [147] S. Koltzenburg, M. Maskos, O. Nuyken, *Polymere: Synthese, Eigenschaften und Anwendungen*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2014**.

- [148] C. E. H. Bawn, R. F. J. Freeman, A. R. Kamaliddin, *Trans. Faraday Soc.* **1950**, *46*, 1107-1112.
- [149] W. M. Kulicke, R. Kniewske, *Rheol. Acta* **1984**, *23*, 75-83.
- [150] B. L. Hager, G. C. Berry, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **1982**, *20*, 911-928.
- [151] C. W. Extrand, *Langmuir* **2002**, *18*, 7991-7999.
- [152] J. Wang, Y. Wu, Y. Cao, G. Li, Y. Liao, *Colloid Polym. Sci.* **2020**, *298*, 1107-1112.
- [153] J. R. Wünsch, *Polystyrene: Synthesis, Production and Applications*, iSmithers Rapra Publishing, **2000**.
- [154] W. Rong, Z. Fan, Y. Yu, H. Bu, M. Wang, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2005**, *43*, 2243-2251.
- [155] M. Rosa, L. Grassia, A. D'Amore, G. D'Escamard, *Procedia Eng.* **2016**, *167*, 265-269.
- [156] N. Sahu, B. Parija, S. Panigrahi, *Indian J. Phys.* **2009**, *83*, 493-502.
- [157] D. B. Hall, P. Underhill, J. M. Torkelson, *Polym. Eng. Sci.* **1998**, *38*, 2039-2045.
- [158] S. Singh, H. Mahalingam, P. K. Singh, *Appl. Catal., A* **2013**, *462-463*, 178-195.
- [159] A. Y. Shan, T. I. M. Ghazi, S. A. Rashid, *Appl. Catal., A* **2010**, *389*, 1-8.
- [160] S. Singh, P. K. Singh, H. Mahalingam, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53*, 16332-16340.
- [161] H. G. Yuan, G. Kalfas, W. H. Ray, *J. Macromol. Sci., Polym. Rev.* **1991**, *31*, 215-299.
- [162] R. Dorshow, J. Briggs, C. A. Bunton, D. F. Nicoli, *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 2388-2395.
- [163] K. C. Kuperkar, J. P. Mata, P. Bahadur, *Colloids Surf., A* **2011**, *380*, 60-65.
- [164] P. S. Goyal, B. A. Dasannacharya, V. K. Kelkar, C. Manohar, K. Srinivasa Rao, B. S. Valaulikar, *Phys. B* **1991**, *174*, 196-199.
- [165] D. P. Acharya, H. Kunieda, *Adv. Colloid Interface Sci.* **2006**, *123-126*, 401-413.
- [166] S. Klein, S. Thorimbert, W. F. Maier, *J. Catal.* **1996**, *163*, 476-488.
- [167] M. Schraml-Marth, K. L. Walther, A. Wokaun, B. E. Handy, A. Baiker, *J. Non-Cryst. Solids* **1992**, *143*, 93-111.
- [168] A. Duran, C. Serna, V. Fornes, J. M. Fernandez Navarro, *J. Non-Cryst. Solids* **1986**, *82*, 69-77.
- [169] C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel Science*, Academic Press, San Diego, **1990**.
- [170] D. R. C. Huybrechts, I. Vaesen, H. X. Li, P. A. Jacobs, *Catal. Lett.* **1991**, *8*, 237-244.
- [171] I. M. Miranda Salvado, J. M. Fernandez Navarro, *J. Non-Cryst. Solids* **1992**, *147-148*, 256-261.

- [172] U. Bräutigam, K. Meyer, H. Bürger, in *Eurogel'91*, Elsevier, **1992**, pp. 335-342.
- [173] M. Beghi, P. Chiurlo, L. Costa, M. Palladino, M. F. Pirini, *J. Non-Cryst. Solids* **1992**, *145*, 175-179.
- [174] R. B. Laughlin, J. D. Joannopoulos, *Phys. Rev. B* **1977**, *16*, 2942-2952.
- [175] F. L. Galeener, A. J. Leadbetter, M. W. Stringfellow, *Phys. Rev. B* **1983**, *27*, 1052.
- [176] A. Bertoluzza, C. Fagnano, M. A. Morelli, V. Gottardi, M. Guglielmi, *J. Non-Cryst. Solids* **1982**, *48*, 117-128.
- [177] H. Izutsu, P. K. Nair, K. Maeda, Y. Kiyozumi, F. Mizukami, *Mater. Res. Bull.* **1997**, *32*, 1303-1311.
- [178] S. Musić, M. Gotić, M. Ivanda, S. Popović, A. Turković, R. Trojko, A. Sekulić, K. Furić, *J. Mater. Sci. Eng. B* **1997**, *47*, 33-40.
- [179] A. Larbot, I. Laaziz, J. Marignan, J. F. Quinson, *J. Non-Cryst. Solids* **1992**, *147-148*, 157-161.
- [180] H. Peterlik, P. Fratzl, *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly* **2006**, *137*, 529-543.
- [181] L. Cao, J.-G. Shao, Y.-B. Yang, Y.-X. Yang, X.-N. Liu, *Glass Phys. Chem.* **2010**, *36*, 182-189.
- [182] Z.-Y. Yuan, T.-Z. Ren, B.-L. Su, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1462-1465.
- [183] B. E. Yoldas, *J. Mater. Sci.* **1986**, *21*, 1087-1092.