

Templatgestützte Synthese monodisperser, poröser Silicapartikel mit maßgeschneiderten Morphologien als Trennphasen für die HPLC

Dissertation

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Eberhard Karls Universität Tübingen

zur Erlangung des Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von

Stefanie Wagner

aus Saarbrücken

Tübingen

2021

Gedruckt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Eberhard Karls Universität Tübingen.

Tag der mündlichen Qualifikation: 10.06.2021

Dekan: Prof. Dr. Thilo Stehle

1. Berichterstatter: apl. Prof. Dr. Hermann A. Mayer

2. Berichterstatter: Prof. Dr. Reiner Anwander

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von November 2017 bis April 2021 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen unter der Anleitung von Prof. Dr. Hermann A. Mayer angefertigt.

Beiträge

Einige in dieser Arbeit diskutierten Ergebnisse gehen aus Kooperationen mit der Firma Dr. Maisch GmbH und der Hochschule Reutlingen hervor:

-Konfokale Raman-Mikroskopie-Aufnahmen wurden von J. Bredfeldt^[1] und A. Wagner^[2], Fakultät für Angewandte Chemie, Hochschule Reutlingen aufgenommen und ausgewertet.

-I-SEC- sowie HPLC-Trennphasen wurden von Fabio Fait (Firma Dr. Maisch GmbH) gepackt, getestet und ausgewertet.

Die Bachelorarbeiten von Sandra Kronenberger^[3] und Fabian Höhnert^[4] sowie die Masterarbeit von Fabio Fait^[5] wurden im Rahmen dieser Dissertation unter Betreuung der Autorin angefertigt. Die im Rahmen der Bachelor- und Masterarbeiten entstandenen Ergebnisse sind Bestandteil der vorliegenden Arbeit.

Diese Doktorarbeit ist in Kooperation mit der Firma Dr. Maisch GmbH entstanden. Das gemeinsame Projekt wurde vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (AiF / KF 4019203 SL 8) gefördert.

Veröffentlichungen

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

S. Wagner, A. Karpa, J. Bredfeldt, S. Kronenberger, E. Nadler, T. Chassé, M. Brecht und H. A. Mayer, *Preparation and characterization of macroporous copolymer beads and silica microspheres*, Poster für die 6th International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials, Sitges, Spanien, 11.-15. März 2019.

A. M. Wagner, S. Wagner, J. Bredfeldt, A. Mukherjee, Julia C. Steinbach, S. Kronenberger, K. Braun, A. Kandelbauer, H. A. Mayer, M. Brecht, *Chemical imaging of single anisotropic polystyrene/poly(methacrylate) microspheres with complex hierarchical architecture*, *Polymers*, submitted.

Danksagung

Meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Hermann A. Mayer, danke ich für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe und die Überlassung des spannenden Promotionsthemas. Darüber hinaus möchte ich mich herzlich für die hervorragende Betreuung, die intensiven Diskussionen und das große Interesse an meiner Arbeit bedanken.

Bei Herrn Prof. Dr. Reiner Anwander möchte ich mich vielmals für die Begutachtung dieser Arbeit bedanken. Herrn Prof. Dr. Thomas Chassé und Herrn Prof. Dr. Bernd Speiser danke ich für die Befassung mit dieser Arbeit im Rahmen der Disputation.

Für das gemeinsame Projekt und die enge Kooperation bedanke ich mich sehr herzlich bei der Firma Dr. Maisch GmbH. Insbesondere möchte ich Dr. Johannes Maisch für die fachlichen Gespräche und die unentbehrliche Hilfe in chromatographischen Angelegenheiten danken.

Für den Zugang zu den Geräten, die Einarbeitung in Messmethoden und die Durchführung und Auswertung von Messungen möchte ich folgenden Personen danken: Dr. Klaus Eichele und Kristina Heß (NMR-Spektroskopie), Elke Nadler und Prof. Dr. Thomas Chassé (Rasterelektronenmikroskopie), Wolfgang Bock (Elementaranalyse), Manuel Löber, Thorsten Hummel und Prof. Dr. Hans-Jürgen Meyer (Nutzung der Öfen, Thermogravimetrie und Lichtmikroskopie), Dr. Christoph O. Hollfelder, Jemima Birk, Dr. Lorenz Bock und Prof. Dr. Reiner Anwander (I-SEC- und BET-Messungen), Jan-Erik Bredfeldt, Alexandra Wagner, Ashutosh Mukherjee und Prof. Dr. Mark Brecht (Raman-Mikroskopie, Hochschule Reutlingen). Für die stete Hilfe bei Verwaltungsangelegenheiten danke ich Sabine Ehrlich.

Mein ausdrücklicher Dank für die zahlreichen Messungen, das große Engagement sowie die vielen fachlichen und persönlichen Anregungen gilt Frau Elke Nadler.

Fabio Fait danke ich vielmals für das Packen der HPLC-Säulen, das Aufnehmen der Chromatogramme und die I-SEC-Messungen, die diese Arbeit so sehr bereichern.

Meinen Praktikanten und Bacheloranden, insbesondere Sandra Kronenberger und Fabian Höhnert möchte ich für ihr Interesse und ihre motivierte Mitarbeit an dieser Arbeit danken.

Meinem ehemaligen und aktuellen Kollegen Dr. Björn Brodbeck, Dr. Dennis Max Meisel, Fabio Fait und Dr. Tomasz Misztal sowie Kristina Heß möchte ich für die vielen hilfreichen Diskussionen, das freundschaftliche Verhältnis und die schöne Zeit danken.

Meinen Eltern, meinem Bruder, meinen Freunden und ganz besonders Jonas, die mich während der gesamten Doktorarbeit uneingeschränkt unterstützt haben und auf die ich mich in allen Situationen stets verlassen konnte, möchte ich von ganzem Herzen danken.

Inhaltsverzeichnis

Verzeichnisse	III
Abkürzungen.....	III
Chemische Formeln.....	IV
Symbole und mathematische Formelzeichen.....	V
I Einleitung	1
II Polymerbeads: Synthese der Templatpartikel.....	3
2.1 Grundlagen der Heterophasenpolymerisation	3
2.1.1 Dispersionspolymerisation.....	4
2.1.2 Emulsionspolymerisation	5
2.1.3 Emulgatorfreie Emulsionspolymerisation (EFEP).....	5
2.1.4 Suspensionspolymerisation	6
2.1.5 Impfsuspensionspolymerisation.....	6
2.1.6 Porenbildung	7
2.1.7 Porosimetrie	7
2.2 Synthesepfad.....	8
2.3 Einfluss unterschiedlicher Porenbildner auf die Templatpartikel.....	10
2.4 Einfluss der Templatporosität auf resultierende Silicapartikel.....	24
2.5 Einstellen des Templat-Durchmessers.....	30
2.6 Optimierung der Saatpartikel.....	32
2.7 Chromatographische Eigenschaften	38
2.8 Applikation	42
2.9 Schlussfolgerung	44
III Innovative Synthesepfade	45
3.1 Austausch der funktionellen Gruppe	45
3.2 Schlussfolgerung	52
IV Sol-Gel-Prozess.....	54
4.1 Grundlagen der Partikelsynthese mittels Sol-Gel-Prozess	55
4.2 Grundlegende Reaktionsbedingungen.....	56

Inhaltsverzeichnis

4.3 Einfluss des Präkursors	67
4.4 Einfluss des Lösungsmittels	77
4.5 Funktionalisierung durch Organosilane als Silica-Quelle	79
4.6 Systematische Untersuchung von C ₁₈ -Funktionalisierungsmethoden.....	85
4.7 Einfluss der Kalziniertemperatur	93
4.8 Schlussfolgerung	98
V Experimenteller Teil	101
5.1 Allgemeine Arbeits- und Analysemethoden.....	101
5.2 Synthese der Polystyrolpartikel	104
5.3 Synthese der Polymerbeads	105
5.4 Synthese der aminofunktionalisierten Polymerbeads	108
5.5 Synthese der Hybridpartikel	108
5.6 Kalzinieren der Hybridpartikel	114
5.7 Rehydroxylierung der Silicapartikel	115
5.8 C ₁₈ -Funktionalisierung der Silicapartikel.....	115
VI Zusammenfassung.....	116
VII Anhang	119
Literaturverzeichnis	123

Verzeichnisse

Abkürzungen

AC	Acrylatvolumen
BET	Brunauer-Emmett-Teller
bzw.	beziehungsweise
ca.	circa
cp	kreuzpolarisiert (<i>cross-polarised</i> , NMR)
DLS	dynamische Lichtstreuung
DRIFT	Diffuse Reflexions-Fouriertransformationsinfrarot(spektroskopie) (<i>Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform (Spectroscopy)</i>)
EFEP	Emulgatorfreie Emulsionspolymerisation (<i>emulsifier-free emulsion polymerization</i>)
<i>et al.</i>	und andere (<i>et alii/aliae</i>)
Gl.	Gleichung
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (<i>High-Performance Liquid Chromatography</i>)
I-SEC	Inverse Größenausschlusschromatographie (<i>Inverse Size Exclusion Chromatography</i>)
LM	Lösungsmittel
Lsg.	Lösung
MAS	<i>Magic Angle Spinning</i> (NMR)
NMR	Kernspinresonanz (<i>Nuclear Magnetic Resonance</i>)
N-PB	aminofunktionalisiertes Polymerbead
org.	organisch
P	Porogenvolumen
PB	Polymerbead

Verzeichnisse

PS	Polystyrol
REM	Rasterelektronenmikroskopie
rpm	Umdrehungen pro Minute (<i>revolutions per minute</i>)
S.	Seite
s.	siehe
vgl.	vergleiche
v/v	Volumenanteil (<i>volume-to-volume</i>)
w/v	Massenkonzentration (<i>weight-to-volume</i>)
w%	Gewichtsprozent

Chemische Formeln

AC-Me-TMOS	(Trimethoxysilyl)methylmethacrylat
AC-Pr-TMOS	3-(Trimethoxysilyl)propylmethacrylat
BPO	Dibenzoylperoxid
C ₁₈	Octadecyl-Rest
C ₈ -TMOS	Trimethoxy(<i>n</i> -octyl)silan
CBD	Cannabidiol
CBDA	Cannabidiolsäure (<i>Cannabidiolic Acid</i>)
CBN	Cannabinol
C ₁₈ Me-DMOS	Dimethoxy(methyl)(octadecyl)silan
C ₁₈ -TMOS	Trimethoxy(octadecyl)silan
DBP	Dibutylphthalat
DPE	1,1-Diphenylethylen
EDMA	Ethylenglycoldimethacrylat
EtOH	Ethanol
Gly-Pr-TMOS	3-Glycidoxypropyl(trimethoxy)silan

GMA	Glycidylmethacrylat
KPS	Kaliumperoxodisulfat
MeOH	Methanol
Me-TMOS	Trimethoxy(methyl)silan
NH ₂ -Pr-TMOS	3-Aminopropyl(trimethoxy)silan
PVA	Polyvinylalkohol
PVP	Polyvinylpyrrolidon
Q ₈ M ₈	Octakis(trimethoxysiloxy)silsesquioxan
R	Rest (Definition siehe Text)
SDS	Natriumdodecylsulfat
SH-Pr-TMOS	3-Mercaptopropyl(trimethoxy)silan
TEPA	Tetraethylenpentamin
THC	Δ^9 -Tetrahydrocannabinol
THCA	Δ^9 -Tetrahydrocannabinolsäure (<i>Δ^9-Tetrahydrocannabinolic Acid</i>)
TBOS	Tetrabutylorthosilicat
TEOS	Tetraethylorthosilicat
THF	Tetrahydrofuran
TMOS	Tetramethylorthosilicat
TPOS	Tetrapropylorthosilicat
Vinyl-TEOS	Triethoxy(vinyl)silan
Vinyl-TMOS	Trimethoxy(vinyl)silan

Symbole und mathematische Formelzeichen

A _{I-SEC}	I-SEC-Oberfläche
d	Partikeldurchmesser
d _p	Porendurchmesser

Verzeichnisse

δ	Deformationsschwingung (IR)
m	Masse
M_w	Molekulargewicht
N	Theoretische Böden
ν	Streckschwingung (IR)
$\varnothing_{p,BJH}$	
	Porendurchmesser (BJH)
$\varnothing_{p,I-SEC}$	Porendurchmesser (I-SEC)
R_H	Hydrodynamischer Radius
T	Temperatur
t_R	Retentionszeit
V_p	Porenvolumen

I Einleitung

Die Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC, *High-Performance Liquid Chromatography*) hat sich als führendes Trennverfahren der instrumentellen Analytik für die Aufreinigung und Analyse einer Vielzahl an Molekülen etabliert.^[6,7] Die Anforderungen an die HPLC steigen stetig durch zahlreiche Belange aus Bereichen des täglichen Lebens.

Dank interdisziplinärer Forschung ist heutzutage die Behandlung von Krankheiten mit individuellen Therapieansätzen möglich. Maßgeschneiderte Wirkstoffe weisen durch eine individuelle Abstimmung auf molekularer Ebene eine hohe Selektivität und Bindungsaffinität im Körper auf, wirken somit spezifisch und vermeiden Nebenwirkungen.^[8] Oftmals bestehen die eigens hergestellten Wirkstoffe aus Peptiden komplizierter Aminosäuresequenzen.^[9] Bei den in der Synthese entstehenden Verunreinigungen handelt es sich vorwiegend um Peptide einer ähnlichen Struktur. Die Auftrennung von Peptiden mit kleinen Sequenzunterschieden ist herausfordernd.^[6,10] Um die personalisierte Medizin für eine breite Masse zugänglich zu machen, bedarf es einer schnellen und zuverlässigen Auftrennung individuell synthetisierter Peptide. Auch die Legalisierung von Δ^9 -Tetrahydrocannabinol (THC) für medizinisch indizierte Schmerzbehandlungen bedingt eine Weiterentwicklung bestehender HPLC-Applikationen. Durch die sich ändernde Gesetzeslage gewinnt die Einführung von schnellen Testverfahren zur Identifizierung unerlaubter Substanzen im Straßenverkehr an Relevanz.^[11,12] Für die exemplarisch aufgeführten Gebiete sowie für weitere aufstrebende Bereiche stellt die HPLC einen Flaschenhals dar und ist die Weiterentwicklung der HPLC von größter Bedeutung.^[7,10] Die zur Retardierung von Substanzen verwendete stationäre Phase ist die wichtigste Komponente einer HPLC-Apparatur und bestimmt mit ihrer Performance die Güte einer Trennung.^[7,13] Daher gehen die bedeutendsten Weiterentwicklungen in der Chromatographie stets auf verbesserte Trägermaterialien zurück.^[14]

Heutzutage bestehen die am häufigsten eingesetzten kommerziellen Trennphasen aus porösen Silicapartikeln.^[13,15] Sie zeichnen sich durch ihre hohe mechanische Stabilität, Temperatur- und Lösungsmittelresistenz sowie unkomplizierte und vielfältige Modifizierungsmöglichkeiten aus.^[13,16] Aufgrund ihrer hohen Effizienz werden insbesondere Silicapartikel mit einem Durchmesser von 3–10 μm eingesetzt.^[13] Industriell werden die Silicapartikel über Emulsionsverfahren oder Sprühtrocknung hergestellt.^[17–19] Der gewünschte Partikeldurchmesser wird über die Tropfengröße beim Emulgieren oder Versprühen eingestellt. Dabei entsteht eine breite Partikelgrößenverteilung und zieht eine Klassifizierung der entstandenen Silicapartikelchargen nach sich.^[20,21] Verfahren wie Sieben, Windsichten oder Sedimentation trennen die Silicapartikel in Fraktionen auf. Eine exakte Auftrennung der Partikelgrößen ist

I Einleitung

nicht möglich.^[13,22,23] Diese Verfahren sind zeit- und kostenintensiv und gehen auch aufgrund von Abfallchargen mit einer niedrigen Produktivität einher.^[24]

Eine breite Partikelgrößenverteilung der stationären Phase wirkt sich in HPLC-Trennungen nachteilig auf die Güte aus und die Packbarkeit der Säulen verschlechtert sich.^[15] Partikel größeren Durchmessers verringern die Trenneffizienz der Säule aufgrund längerer Diffusionswege durch den Partikel, kleinere Partikel lassen durch einen hohen Strömungswiderstand den Gegendruck der Trennsäule ansteigen.^[7,25] Monodisperse Silicapartikel stellen leistungsstarke Trennmaterialien dar und erzielen durch gleiche physikalische und chemische Eigenschaften Chromatogramme mit schmalen Peaks.^[15,26] Die Performance der Silicapartikel hängt maßgeblich von ihren strukturellen Merkmalen ab, eine Kontrolle der Morphologie ist damit unerlässlich.^[25]

Der Stöber-Prozess ermöglicht die Synthese von sphärischen, monodispersen Silicapartikeln im sub-Mikrometerbereich durch Hydrolyse und Kondensation von Tetraalkoxysilanen in alkoholischer Lösung mit Ammoniak als Katalysator.^[27] Über gezielte Steuerung der Reaktionsbedingungen ist eine präzise Einstellung des Partikeldurchmessers möglich. Mesoporöse Silicapartikel im Mikrometerbereich können über den Stöber-Prozess jedoch nicht hergestellt werden.

Poröse Partikel aus organischen Polymeren können mit gewünschten Partikelgrößen und Poreneigenschaften mit einheitlichen Partikeldurchmessern synthetisiert werden. Mittels Dispersions- und Emulsionspolymerisationen werden außerordentlich monodisperse Partikel erhalten. Über den Einsatz der darin generierten Partikel in einer Impfsuspensionspolymerisation kann die Form beibehalten werden und den Polymerpartikeln eine gezielte Porosität verliehen werden.^[28,29]

Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung monodisperser, poröser Silicapartikel als leistungsstarke Trennphasen für HPLC-Anwendungen mittels einer templatgestützten Synthesestrategie. Die Möglichkeit der Herstellung außergewöhnlich monodisperser, poröser Polymerpartikel aus organischen Polymeren soll dabei für die Synthese eines Templats genutzt werden. Der Einfluss des Templatpartikeldurchmessers und seiner Porosität auf die daraus synthetisierten Silicapartikel wird ermittelt. Ein weiterer Teil dieser Arbeit hat die detaillierte Untersuchung der Einflussmöglichkeiten auf die resultierenden Silicapartikel über den Sol-Gel-Prozess zum Ziel. Des Weiteren werden die Auswirkungen der zum Entfernen des Templats verwendeten Temperatur auf den Durchmesser und die Porenparameter des Materials analysiert. Ferner werden funktionalisierte Partikel mit hohen Ligandendichten durch einen Sol-Gel-Prozess mit T-Silanen als Präkursor unter Nutzung der Templatpartikel als Skelett präsentiert.

II Polymerbeads: Synthese der Templatpartikel

Heterophasenpolymerisationen bestimmen heutzutage den Lebensstandard.^[30] Die daraus resultierenden Polymerdispersionen, üblicherweise als Latex bezeichnet, finden Anwendung in der medizinischen Diagnostik, der pharmazeutischen Industrie sowie in der Bau-, Papier- und Farbenindustrie.^[31] Poröse Polymerbeads werden beispielsweise als Trennphasen für die Größenausschlusschromatographie (SEC), als Ionenaustauscher und als Trägermaterial für Katalysatoren eingesetzt.^[32–34] Ein Vorteil gegenüber Silicapartikeln ist die Stabilität über den gesamten pH-Bereich sowie die für den jeweiligen Einsatz unerlässliche Kontrolle der Porengrößen.^[35]

Die maßgeblich von Vanderhoff und Ugelstad geprägte Impfsuspensionspolymerisation setzt monodisperse Polymerpartikel als Saatkörner ein und quillt sie unter Zuhilfenahme von porenbildenden Lösungsmittel (Porogene) auf. Das sukzessive Saatverfahren von Vanderhoff benötigt mehrere Quellschritte und ist damit zeitintensiv.^[36] Ugelstad reduzierte den Prozess erfolgreich auf zwei Schritte und ermöglichte mit seiner Methode eine bis zu hundertfache Volumenzunahme der Saaten.^[37] Jedoch wurde sein 1979 veröffentlichter Prozess niemals detailliert publiziert.^[8,9] In den Anfängen blieb die Methode den hydrophoben Monomeren Styrol und Divinylbenzol vorbehalten. Šmigol und Švec setzten 1992 erstmals Glycidylmethacrylat (GMA) ein und erweiterten mit resultierenden hydrophilen Partikeln die Einsatzgebiete von Polymerbeads um Methoden, die wässrige Lösungsmittel verwenden.^[28] Ferner ermöglicht die Integration der Epoxidgruppen in die Partikel nachfolgende Funktionalisierungen. So zeigen Sproß und Sinz die Vielfalt der möglichen Liganden für die Affinitätschromatographie durch Immobilisierung über eine Aminogruppe als Linker auf.^[38] Van Berkel und Sherrington beschreiben eine Funktionalisierung über GMA zur Verwendung der Polymerpartikel in der Ionenaustauschchromatographie und Hérault *et al.* binden Kronether an die Partikel an, um die Polymerpartikel als chirale Phase in der HPLC einzusetzen.^[39,40]

Ziel dieses Kapitels ist die Etablierung einer Templatpartikelsynthese. Nach der erfolgreichen Herstellung von Polymerpartikeln sollen diese in unterschiedlicher Porosität synthetisiert und deren Einfluss auf die nachfolgend synthetisierten Silicapartikel untersucht werden. Neben der Porosität soll die gezielte Einstellung des Durchmessers des Templats realisiert werden.

2.1 Grundlagen der Heterophasenpolymerisation

Heterophasenpolymerisationen liegen bereits zu Reaktionsbeginn als zweiphasiges System aus fein verteilten Monomeren in kontinuierlicher Phase vor.^[41] Ausschließlich die Dispersionspolymerisation startet zunächst als homogenes System, gilt durch eine frühe Phasentrennung

II Polymerbeads: Synthese der Templatpartikel

als Folge der Polymerisation allerdings als Vertreter der Heterophasenpolymerisation.^[35] Je nach Anforderung an das Material kann aus den vielfältigen Polymerisationsmethoden die geeignetste Methode ausgewählt werden. Die Gemeinsamkeit der Polymerisationsmethoden liegt in der radikalischen Kettenreaktion von Monomeren in wässrigen oder alkoholischen Lösungsmitteln mittels eines Initiators zu Polymeren. Der Initiator ist je nach Polymerisationsmethode in der wässrigen kontinuierlichen oder der organischen Monomerphase löslich. Abhängig von dem Prozess werden Emulgatoren zur Stabilisierung der Monomere und Stabilisatoren zum Schutz der entstehenden Polymere eingesetzt.

Emulgatoren, bestehend aus einem hydrophoben und einem hydrophilen Teil, bedecken die Oberfläche der dispersen Phase. Dadurch wird die Grenzflächenspannung herabgesetzt und ermöglicht eine feine Verteilung der organischen Phase.^[35] Verwendung findet beispielsweise Natriumdodecylsulfat (SDS).^[42–44] Stabilisatoren hingegen adsorbieren an der Oberfläche des entstehenden Partikels und verhindern eine Koagulation der ansonsten instabilen Partikel.^[41] Verwendet werden polare organische Polymere, beispielsweise Polyvinylalkohol (PVA) und Polyvinylpyrrolidon (PVP), die nach erfolgreicher Polymerisation in einem Waschschritt entfernt werden.^[45–47]

2.1.1 Dispersionspolymerisation

Dispersionspolymerisationen ermöglichen die Synthese monodisperser, unporöser Partikel zwischen 0.1 und 10 µm. Das Reaktionsgemisch, bestehend aus Monomer, Initiator, Stabilisator und meist einem Alkohol als kontinuierliche Phase, liegt zunächst als homogene Lösung vor. Der Reaktionsmechanismus wird in Keimbildung und Wachstumsphase unterteilt.

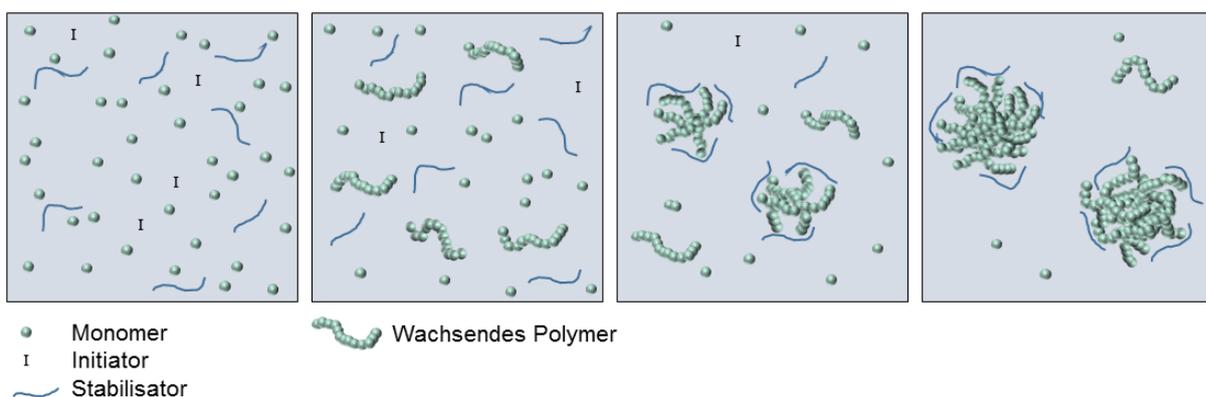


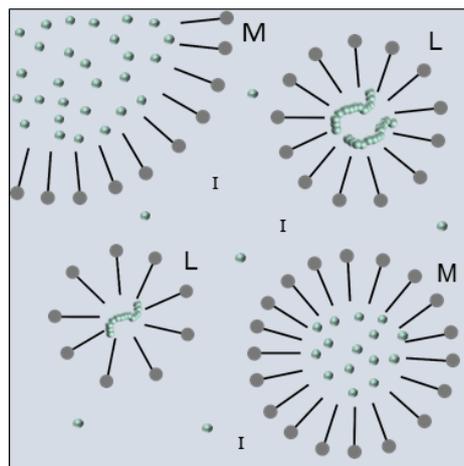
Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Dispersionspolymerisation.

Die Keimbildung wird durch den thermischen Zerfall des Initiators unter Radikalbildung induziert. Gebildete Oligomere wachsen bis zu einer kritischen Kettenlänge und fallen, gestützt durch den Stabilisator, als Keim aus (Abbildung 2.1). Die folgende Wachstumsphase besteht

aus verschiedenen komplexen Wachstumsmechanismen bis die vorgelegten Monomere verbraucht sind.^[35,46]

2.1.2 Emulsionspolymerisation

Unporöse Partikel mit einem Durchmesser von 50 bis 1000 nm sind durch Emulsionspolymerisation zugänglich. Dabei werden Monomer, Emulgator und Initiator in Wasser emulgiert. Aufgrund der Verwendung eines wasserlöslichen Initiators unterscheidet sich der Mechanismus der Partikelbildung im Vergleich zur Dispersionspolymerisation. In der Reaktionslösung liegen die Monomere zum Großteil als disperse Phase in Form von Monomertropfen vor (Abbildung 2.2). Ein kleiner Teil der Monomere akkumuliert in den von Emulgatoren gebildeten Mizellen, zusätzlich sind wenige Monomere in Wasser gelöst. Nach der thermischen Spaltung des Initiators, werden zunächst Monomer-, anschließend Oligomer-radikale in der wässrigen kontinuierlichen Phase gebildet. Nach Diffusion in die Mizellen, findet dort die weitere Kettenreaktion statt. Die Konzentrationsänderung der kontinuierlichen Phase wird von den Monomertropfen ausgeglichen.^[41,48]



- M Monomer-Mizelle
- L Mizelle mit wachsendem Polymer
- Monomer
- I Initiator
- ~ Wachsendes Polymer

Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der Emulsionspolymerisation.

2.1.3 Emulgatorfreie Emulsionspolymerisation (EFEP)

Mit der emulgatorfreien Emulsionspolymerisation (*emulsifier-free emulsion polymerization*) können Partikel zwischen 0.1 und 1 μm synthetisiert werden. Im Gegensatz zur Emulsionspolymerisation wird kein Emulgator zugegeben. Lediglich optional wird ein anorganisches Salz

II Polymerbeads: Synthese der Templatpartikel

verwendet. Die bei dieser Methode gebildeten Oligomerradikale fallen mit einer kritischen Kettenlänge aus, kollidieren ohne die fehlenden Mizellen jedoch miteinander und wachsen bis zu einem stabilen Durchmesser. Stabilisiert werden die Partikel über ihre Oberflächenladungen. Bei Verwendung von Kaliumperoxodisulfat (KPS) handelt es sich beispielsweise um Sulfatgruppen an der Oberfläche.^[41,49,50]

2.1.4 Suspensionspolymerisation

Partikel mit Durchmessern zwischen 5 und 2000 μm sind über Suspensionspolymerisation zugänglich. Durch Zusatz eines Porogens können mit dieser Methode poröse Partikel synthetisiert werden. Die wässrige kontinuierliche Phase enthält Emulgator, Stabilisator sowie optional einen Radikalfänger, beispielsweise Nitritonen, um unerwünschte Polymerisationen in der kontinuierlichen Phase zu verhindern.^[29] Aufgrund der Löslichkeit des Initiators in der organischen Phase findet nach der Initiation auch das Kettenwachstum in den Monomertropfen statt, bis der Tropfen durchpolymerisiert ist. Die Rührgeschwindigkeit bestimmt die durchschnittliche Tropfengröße der dispersen Phasen und damit den späteren Partikeldurchmesser.^[51] Mittels Suspensionspolymerisation hergestellte Partikel sind daher polydispers.^[35,52,53]

2.1.5 Impfsuspensionspolymerisation

Die Impfsuspensionspolymerisation ist eine mehrstufige Form der Heterophasenpolymerisation, bei der unporöse, formgebende Saatpartikel als Template zu porösen, monodispersen Partikeln aufgequollen werden. Die Saatpartikel bestehen aus linearen Polymeren, die mit den zuvor beschriebenen Polymerisationsmethoden synthetisiert werden.^[54–57] Durch Dispersions-, Emulsionspolymerisation und EFEP können monodisperse, jedoch ausschließlich unporöse Partikel erhalten werden. Poröse Beads sind über Suspensionspolymerisation zugänglich. Aufgrund der breiten Partikelgrößenverteilung ist eine anschließende aufwändige Klassifizierung bei diesem Syntheseverfahren unerlässlich.^[35–37,52] Das Saatverfahren kann als Suspensionspolymerisation angesehen werden, in der die Tropfengröße nicht durch die Rührgeschwindigkeit, sondern durch die monodispersen Saaten vorgegeben wird.^[58] Die Dispersität der aufgequollenen Polymerpartikel hängt von der Keimpartikel ab.^[59]

Im ersten Schritt des Saatverfahrens nach Ugelstad werden dispergierte Saatpartikel mit einer wasserunlöslichen niedermolekularen Substanz aktiviert. Verwendung finden beispielsweise Dibutylphthalat (DBP) oder 1-Chlordecan als fein dispergierte Emulsion.^[60,61] Der Transport der Emulsionströpfchen durch die Lösung zu den Partikeln kann mittels Zugabe von Aceton durch die Erhöhung der Wasserlöslichkeit beschleunigt werden, muss im Anschluss allerdings

wieder entfernt werden.^[37] Im zweiten Schritt wird eine Emulsion aus Monomeren, Quervernetzern, Porogenen und Initiator in einer wässrigen Lösung mit Stabilisator und Emulgator zu den vorgequollenen Saaten gegeben. Nachdem die zugegebene organische Phase vollständig aufgenommen wurde, werden die aufgequollenen Partikel thermisch initiiert polymerisiert.^[37,52,62]

2.1.6 Porenbildung

Die Porenbildung im Polymernetzwerk findet durch eine Phasentrennung während der Polymerisation statt. Monomer- und Porogen-Moleküle sind miteinander mischbar. Das sich aus den Monomeren bildende Polymer ist unlöslich in der Mischung und fällt aus. Die Porogene werden nach ihren porenbildenden Eigenschaften in drei Klassen eingeteilt. Thermodynamisch schlechte Lösungsmittel für das entstehende Polymernetzwerk bilden hauptsächlich Mesoporen (2-50 nm)^[63] und kleinere Makroporen (>50 nm)^[63]. Die spezifische Oberfläche liegt typischerweise bei bis zu 100 m² g⁻¹. Mit thermodynamisch guten Lösungsmitteln werden kleinere Poren gebildet. Entstehende Meso- und Mikroporen (<2 nm)^[63] haben eine große spezifische Oberfläche von mehreren hundert m² g⁻¹ zur Folge. Als dritte Klasse werden makromolekulare Substanzen verwendet. Lineare Polymere wie Polystyrol als Porogen bilden Makroporen und haben entsprechend geringe spezifische Oberflächen von meist weniger als 10 m² g⁻¹.^[29] Die Nutzung unterschiedlicher Porogenklassen ermöglicht die gezielte Einstellung von gewünschten Poreneigenschaften.^[64,65] Auch der prozentual kleine Anteil von Polystyrolkeimen an den Polymerbeads im Saatverfahren hat einen Einfluss auf Porendurchmesser und -verteilung und erzeugt größere Porendurchmesser.^[66] Der Anteil der Mikroporen kann durch eine Erhöhung des Quervernetzervolumens gesteigert werden.^[52,67] Die Kompatibilität von Polymer und Porogen wird über ihre Löslichkeitsparameter beurteilt. Die von Hildebrand entwickelten und von Hansen verbesserten Löslichkeitsparameter ordnen jeder Substanz auf Grundlage thermodynamischer Berechnungen einen Wert zu. Je ähnlicher zwei Werte sind, desto besser löslich sind die beiden Stoffe ineinander. Große Differenzen zwischen den Werten weisen auf ein thermodynamisch schlechtes Lösungsmittel und damit größere Porendurchmesser hin.^[68-70]

2.1.7 Porosimetrie

Quantitative Aussagen über Poreneigenschaften wie Porengröße, -volumen und spezifische Oberfläche können mittels der Porosimetrie getroffen werden. Eine Methode zur Ermittlung von Poreneigenschaften stellt die Stickstoffsorption dar. Aus Stickstoff Adsorptions- und Desorptionsisothermen kann über das BET-Modell nach Brunauer, Emmet und Teller die spezifische Oberfläche ermittelt werden.^[71] Zusätzlich ermöglicht die BJH-Methode nach

II Polymerbeads: Synthese der Templatpartikel

Barrett, Joyner und Halenda mit den gemessenen Daten Aussagen über die Poreneigenschaften des Adsorbens.^[72] Zuverlässige Ergebnisse liefert die Methode für Mikro- und Mesoporen, jedoch nicht für Makroporen.^[67] Bei der Quecksilber- porosimetrie wird flüssiges Quecksilber unter Druck in die Poren einer Probe gepresst. Diese Methode ist wiederum nur auf Bestimmung von Meso- und Makroporen begrenzt, da Quecksilber nicht in die Mikroporen eindringen kann. Zusätzlich ist die Quecksilber- porosimetrie erst ab einem Partikeldurchmesser von 20 µm sinnvoll. Die Messung ermittelt neben den Poren ebenfalls die Partikelzwischenräume. Eine Unterscheidung zwischen beiden ist für kleinere Partikel nicht möglich.^[73,74]

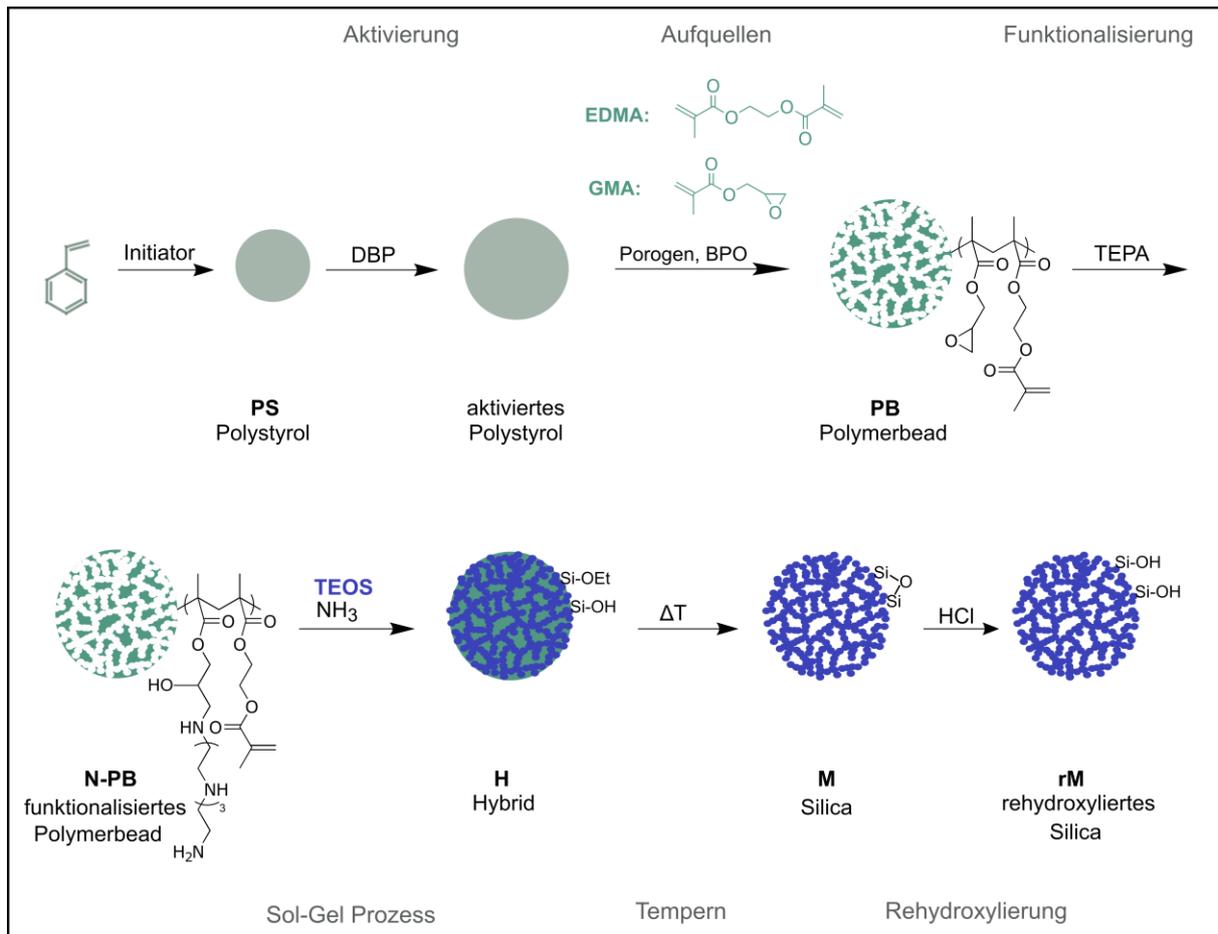
Die inverse Größenausschluss-Chromatographie (I-SEC, *Inverse Size Exclusion Chromatography*) nutzt Polymerstandards unterschiedlicher Molmassen zur Bestimmung der Poreneigenschaften. Meistens verwendete Polystyrolketten liegen als Knäuel mit Durchmessern abhängig ihrer Kettenlänge vor. Im Vergleich zur HPLC treten bei der I-SEC keine Wechselwirkungen zwischen Analyten und stationärer Phase auf. Die Auftrennung erfolgt nach Molekülgrößenunterschieden der Polymerstandards. Polystyrol hohen Molekulargewichts dringt nicht in die Poren ein und wird zügig eluiert. Kleine Polymerknäuel diffundieren wiederum in sämtliche Poren und eluieren spät. Vorteile der Methode sind die Durchführbarkeit mit einer herkömmlichen HPLC-Anlage, ein großer Messbereich an Porendurchmessern sowie die ausschließliche Bestimmung der Poren, die für die HPLC-Trennungen zugänglich sind.^[73,75]

2.2 Synthesepfad

Die in dieser Arbeit verwendete Synthesestrategie beruht auf einer Templatmethode (Schema 2.1). Daher werden für die Synthese poröser Silicapartikel zunächst poröse Polymerpartikel als Templat synthetisiert. Die Templatpartikel dienen als Form und werden aus einem organischen Polymer aufgebaut. In den Poren der Polymerpartikel (Polymerbeads) wird Silica abgeschieden und das organische Polymer durch Kalzinieren entfernt. Somit kann die inverse Form des Polymerbeads generiert werden. Grundlage der Synthesestrategie stellen die Arbeiten von Xia *et al.* dar.^[22,76]

Styrol wird durch den thermisch initiierten Zerfall eines Radikalstarters in einer radikalischen Polymerisation zu Polystyrolpartikeln **PS** umgesetzt (Schema 2.1). Polystyrolsaaten werden in der folgenden Impfsuspensionspolymerisation mit Dibutylphthalat (DBP) aktiviert. Die Diffusion des lipophilen Phthalats in die unporösen Keimpartikel quillt die Polystyrolpartikel auf und wird durch eine aus Wasser bestehende kontinuierliche Phase gefördert. Weitere Quellung erfolgt durch Zugabe einer Emulsion aus Acrylatmonomeren, die das spätere

Polymernetzwerk aufbauen, Porogenen und Dibenzoylperoxid (BPO). Ethylenglycoldimethacrylat (EDMA) als quervernetzendes Monomer gewährleistet die Beständigkeit der Polymerbeads **PB** gegen Lösungsmittel. Glycidylmethacrylat (GMA) stellt mit einem Epoxidrest die benötigte Funktionalität der Polymerpartikel bereit. Nach der vollständigen Aufquellung der Keimpartikel folgt die radikalische Polymerisation der Acrylatfunktionen durch die thermische Spaltung von BPO.



Schema 2.1: Syntheschema der templatgestützten Synthese poröser Silicapartikel. DBP: Dibutylphthalat; EDMA: Ethylenglycoldimethacrylat; GMA: Glycidylmethacrylat; BPO: Dibenzoylperoxid; TEPA: Tetraethylenpentamin; TEOS: Tetraethylorthosilicat.

Im nachfolgenden Syntheseschritt wird die Epoxidfunktion durch eine Ringöffnungsreaktion mit Tetraethylenpentamin (TEPA) zu einer Aminogruppe umfunktionalisiert (**N-PB**, Schema 2.1). Die Umfunktionalisierung steigert die Polarität der Beads und gewährleistet eine Affinität gegenüber den sich im nachfolgenden Schritt anlagernden Silica-Spezies. Ferner stellen die Aminogruppen katalytische Zentren für den folgenden Sol-Gel-Prozess dar. Die Hydrolyse und Kondensation von Tetraethylorthosilicat (TEOS) wird zusätzlich durch die Zugabe von

II Polymerbeads: Synthese der Templatpartikel

Ammoniak katalysiert. Als Zwischenstufe entstehen Hybridpartikel **H**, bestehend aus Polymerbeads mit in den Poren eingelagertem Silica. Das Templat wird im folgenden Schritt durch Tempern eliminiert (**M**). Die während des Temperns an der Partikeloberfläche entstandenen Siloxanbindungen werden im finalen Syntheseschritt mittels einer Rehydroxylierung mit HCl in Silanolgruppen überführt (**rM**).

Der Partikeldurchmesser von Polystyrol und Polymerbeads variiert abhängig von der Batch. Trotz gleicher Reaktionsbedingungen treten leichte Abweichungen von einigen hundert Nanometern auf. Daher unterscheidet sich der angegebene Durchmesser der Polystyrolpartikel **PS** in dieser Arbeit an einigen Stellen leicht. Das Reaktionssystem wird zu Beginn des Abschnitts in seiner Zusammensetzung beschrieben. Angegeben wird das Verhältnis von Polystyrol zu eingesetztem Acrylatvolumen (AC) sowie das Verhältnis von Acrylatvolumen zu Porogenvolumen (P). Die in Kapitel IV eingesetzte Polymerbeads wurden, wenn nicht ausdrücklich aufgeführt, mit der Zusammensetzung PS/AC 1:50 (w/v); AC/P 1:1.5 (v/v) synthetisiert. Ebenso wird für den Sol-Gel-Prozess aufgeführt, ob eine Mischung aus Isopropanol und Wasser oder ausschließlich Wasser als Lösungsmittel verwendet wurde. Die Stoffmenge des Silans wird stets pro Gramm verwendeter Templatpartikel angegeben.

2.3 Einfluss unterschiedlicher Porenbildner auf die Templatpartikel

Das im Sol-Gel-Prozess verwendete Templat muss porös sein, um als Form zu dienen. Die Poreneigenschaften der formgebenden Polymerbeads können durch Verwendung von Porogenen beeinflusst werden. Damit einheitliche Polymerpartikel gebildet werden, muss beim Aufquellen der Saattartikel eine homogene Verteilung aus Polystyrol, den Acrylatmonomeren und Porogen entstehen. Liegt eine Phasentrennung zwischen den Komponenten vor, entstehen bei der Polymerisation keine einheitlichen, sphärischen Polymerpartikel. Auf Grundlage der Synthesevorschrift von Xia *et al.*^[22] wurden Styrol (**PB1a**), Dibutylphthalat (**PB1b**), Anisol (**PB1c**), Toluol (**PB1d**), 1-Butanol (**PB1e**), Cyclohexanol (**PB1f**), Isopropanol (**PB1g**), 3-Heptanon (**PB1h**), Diisodecylphthalat (**PB1i**) und 1-Hexanol (**PB2s**) auf ihre porenbildenden Eigenschaften untersucht. Die resultierenden Polymerbeads wurden anschließend mittels konfokaler Raman-^[1,2] und Rasterelektronenmikroskopie analysiert.

Polymerpartikel **PB1a-i** und **PB2s** wurden aus einer vorgelegten Dispersion von Polystyrolpartikeln **PS** in Wasser unter Zugabe einer stabilisierten Emulsion aus GMA, EDMA, BPO als Radikalstarter und Porogen synthetisiert (Schema 2.1 (ohne Zugabe von DBP); PS/AC 1:14 (w/v); AC/P 1:1 (v/v)). Nach 2.5 h zur Diffusion der Emulsion in die Keimpartikel wurde die Temperatur erhöht, um die aufgequollenen Partikel zu polymerisieren.

2.3 Einfluss unterschiedlicher Porenbildner auf die Templatpartikel

Mit konfokaler Raman-Mikroskopie ist die Lokalisierung chemischer Gruppen über zugehörige Raman-Banden orts aufgelöst möglich. Die Probe wird dazu abgerastert und die gemessenen Signale eines Punktes der Probe farblich codiert dargestellt (Abbildung 2.3 A, B).^[1,2] Dabei steigt die Helligkeit der Darstellung mit steigender Intensität einer Bande. Zusätzlich werden verschiedene chemische Komponenten mittels unterschiedlicher Farben visualisiert. Die Aufnahme mehrerer Ebenen wird durch Nutzung eines konfokalen Mikroskops ermöglicht und erlaubt über Abbildung von Schichten des Partikels eine Darstellung der Raman-Spektren in drei Dimensionen. Der in Abbildung 2.3 dargestellte Polymerpartikel weist zwei unterschiedliche Raman-Spektren auf. Die Banden des in rot dargestellten Spektrums können Polystyrol zugeordnet werden, das blau dargestellte Spektrum zeigt typische Signale des GMA-EDMA-Copolymers (Abbildung 2.3 C, D). Z-Stacks durch den Polymerpartikel zeigen sechs Ebenen des Partikels (Abbildung 2.3 A, B). Die Korrelation von Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen (REM) mit Raman-Mikroskopie-Bildern erweitert die morphologische Untersuchung um die Unterscheidung in unterschiedliche chemische Bereiche.

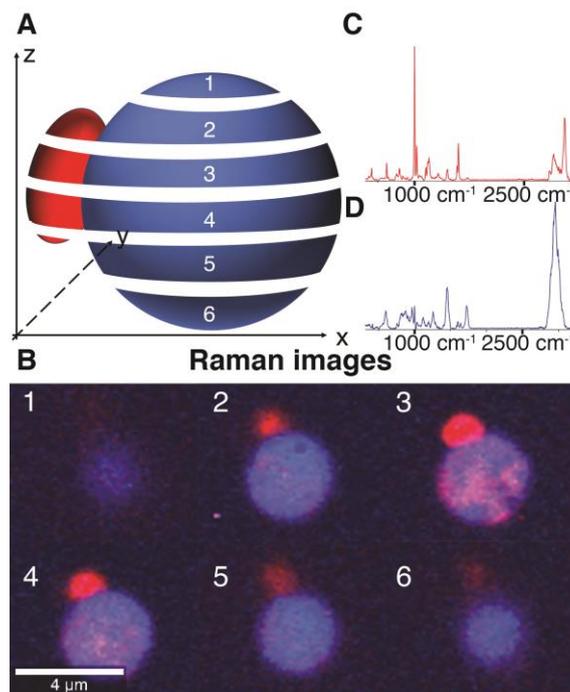


Abbildung 2.3: **A:** Schematische Darstellung eines Polymerbeads (blau) mit anhaftendem Polystyrol (rot). **B:** Darstellung der zugehörigen Raman-Mikroskopie-Aufnahmen mehrerer Ebenen eines Partikels. **C:** Raman-Spektrum von Polystyrol. **D:** Raman-Spektrum des GMA-EDMA-Copolymers.^[1,2]

Die mit Styrol synthetisierten Polymerpartikel **PB1a** sind monodispers und sphärisch, weisen jedoch kaum Poren auf (Abbildung 2.4). Aufgrund der ähnlichen Hansen-Löslichkeitsparameter von Styrol ($19 \text{ MPa}^{1/2}$)^[77] und Polystyrol ($18.6 \text{ MPa}^{1/2}$)^[78] ist eine homogene Verteilung der Komponenten beim Aufquellen gewährleistet (Tabelle 2.1). Allerdings wirkt Styrol

II Polymerbeads: Synthese der Templatpartikel

nicht porenbildend, sondern wird aufgrund der Doppelbindung mit GMA und EDMA copolymerisiert. Die Pixel der Raman-Mikroskopie-Aufnahmen bestätigen die homogene Verteilung von Polystyrol und GMA-EDMA-Copolymer. Das Raman-Spektrum weist hauptsächlich Signale von Polystyrol auf, jedoch ebenfalls eine Keton-Bande bei $\approx 1730\text{ cm}^{-1}$ sowie eine Epoxid-Bande bei $\approx 1250\text{ cm}^{-1}$, welche von GMA und EDMA stammen.

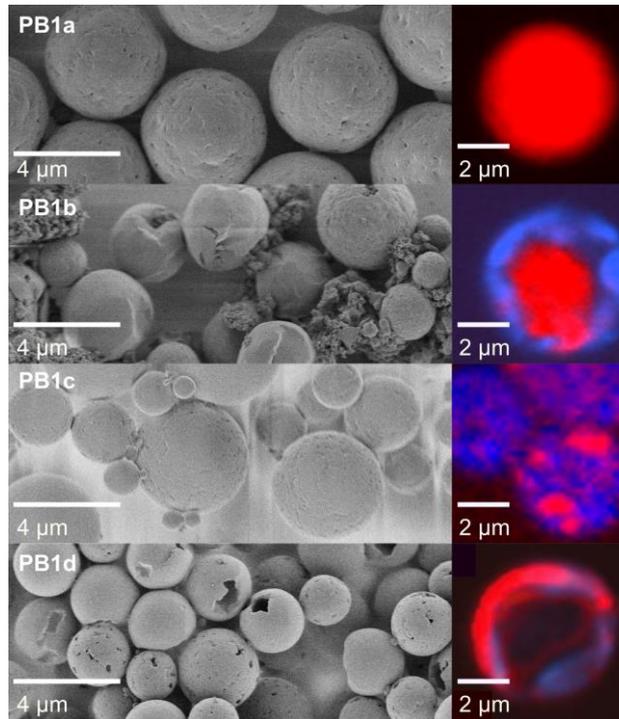


Abbildung 2.4: Raman-Mikroskopie-^[1,2] und REM-Aufnahmen von Polymerbeads synthetisiert mit verschiedenen Porogenen. **PB1a:** Styrol, **PB1b:** Dibutylphthalat, **PB1c:** Anisol, **PB1d:** Toluol.

Die Verwendung von DBP ($20.2\text{ MPa}^{1/2}$)^[77] erzeugt polydisperse Polymerbeads **PB1b**, welche teilweise hohl sind und nur aus einer Hülle bestehen (Abbildung 2.4). Die Raman-Mikroskopie-Aufnahmen zeigen, dass beide Spezies aus GMA-EDMA-Copolymer bestehen. Selten beinhalten die Partikel zusätzlich einen Polystyrolkern. Auch eine Änderung des Alkylrests am Phthalat generiert keine einheitlichen Partikel. Mit Diisodecylphthalat ($14.7\text{ MPa}^{1/2}$)^[77] als Porogen entstehen polydisperse Polymerpartikel **PB1i** mit Eindellungen oder Auswölbungen (Abbildung 2.5). Das Innere ist jedoch nicht hohl, sondern besteht aus in den Raman-Aufnahmen gelb dargestelltem Diisodecylphthalat. Die Verwendung von Toluol ($18.2\text{ MPa}^{1/2}$)^[77] als Porogen führt zu sphärischen Partikeln **PB1d** ähnlichen Durchmessers (Abbildung 2.4). Einige Partikel besitzen wenige große Poren, während der andere Teil der Partikel eine unporöse Struktur aufweist, jedoch einen Riss an einer Stelle des Partikels zeigt. Die zugehörigen Raman Signale deuten auf zwei chemisch unterschiedliche Komponenten hin. Eine Komponente bestehend aus reinem Copolymer, die zweite weist zusätzlich Signale des Polystyrols auf und verteilt sich über den gesamten Partikel. Bruchstücke der Fraktion

2.3 Einfluss unterschiedlicher Porenbildner auf die Templatpartikel

ohne Riss zeigen das poröse Innere der Polymerpartikel **PB1d**. Auch Dubinsky *et al.* synthetisierten GMA-EDMA-Copolymerpartikel mit Toluol als Porogen und fanden ebenfalls im Inneren poröse Partikel, die von einer unporösen Haut umhüllt sind.^[79] Als Grund wird die hohe Grenzflächenspannung zwischen organischer und kontinuierlichen Phase beschrieben. Toluol als unpolares Porogen wird zur Vermeidung der hohen Grenzflächenspannung ins Partikelinnere gedrückt und erzeugt folglich ausschließlich dort Poren. Ein Teil der Acrylatmonomere befindet sich an der Grenzfläche und bildet ohne Porogen eine äußere unporöse Polymerschicht.

Tabelle 2.1: Hansen-Löslichkeitsparameter von Polystyrol, GMA-EDMA-Copolymer, GMA, EDMA und der für die Synthese von Polymerpartikeln **PB1a-f** und **PB2s** verwendeten Porogene.

	Substanz	δ [MPa^{1/2}]
PB1a	Styrol	19.0 ^[77]
PB1b	Dibutylphthalat	20.2 ^[77]
PB1c	Anisol	19.5 ^[80]
PB1d	Toluol	18.2 ^[77]
PB1e	1-Butanol	23.1 ^[77]
PB1f	Cyclohexanol	22.4 ^[77]
PB1g	Isopropanol	23.5 ^[77]
PB1h	3-Heptanon	17.4 ^[77]
PB1i	Diisodecylphthalat	14.7 ^[77]
PB2s	1-Hexanol	22.0 ^[77]
	Polystyrol	18.6 ^[78]
	GMA-EDMA-Copolymer	24.0 ^[81]
	GMA	18.2 ^[82]
	EDMA	18.2 ^[83]

Mit Anisol (19.5 MPa^{1/2})^[80] als Porenbildner synthetisierte Partikel **PB1c** sind leicht porös, jedoch polydispers (Abbildung 2.4). Sie bestehen wie die mit Toluol als Porenbildner synthetisierten Polymerpartikel **PB1d** aus einer reinen Copolymerkomponente sowie aus einer Mischkomponente. Partikel **PB1h** mit 3-Heptanon (17.4 MPa^{1/2})^[77] als Porogen sind unporös und besitzen einen großen Riss (Abbildung 2.5). Die Raman-Aufnahmen zeigen eine Phasentrennung in reine Polystyrol- und reine Copolymerbereiche. Die Verwendung von Isopropanol (23.5 MPa^{1/2})^[77] führt zu unporösen Polymerbeads **PB1g**, welche an einigen Stellen aufgerissen sind. Es findet keine Phasentrennung zwischen den beiden Komponenten der Polymerpartikel statt. Eine Komponente weist ein Spektrum auf, das hauptsächlich aus Poly-

II Polymerbeads: Synthese der Templatpartikel

styrolbanden mit zusätzlichen Acrylatbanden besteht, die zweite Komponente weist Copolymerbanden auf. Polymerpartikel **PB1f**, synthetisiert mit Cyclohexanol ($22.4 \text{ MPa}^{1/2}$)^[77] sind ebenfalls aufgerissen, jedoch porös (Abbildung 2.5). Es findet eine Phasentrennung zwischen dem Polystyrolkeim und dem Polymer, gebildet aus GMA und EDMA, statt. Kleine, unporöse, oft an große Partikel anhaftende Partikel können über Raman-Mikroskopie als reines Polystyrol identifiziert werden. Große Partikel bestehen hingegen ausschließlich aus Copolymer. Ebenso sind Partikel **PB1e** mit 1-Butanol ($23.1 \text{ MPa}^{1/2}$)^[77] und **PB2s** mit 1-Hexanol ($22.0 \text{ MPa}^{1/2}$)^[77] porös (Abbildungen 2.5, 2.6 und 2.8). Polymerpartikel **PB1f**, **PB1e** und **PB2s** haben eine gute Dispersität und weisen eine abgeflachte Stelle auf. Die Komponenten liegen getrennt voneinander vor. Große, poröse Partikel bestehen aus Copolymer, kleine unporöse Partikel und die unporösen abgeflachten Stellen aus Polystyrol (Abbildungen 2.5 und 2.7).

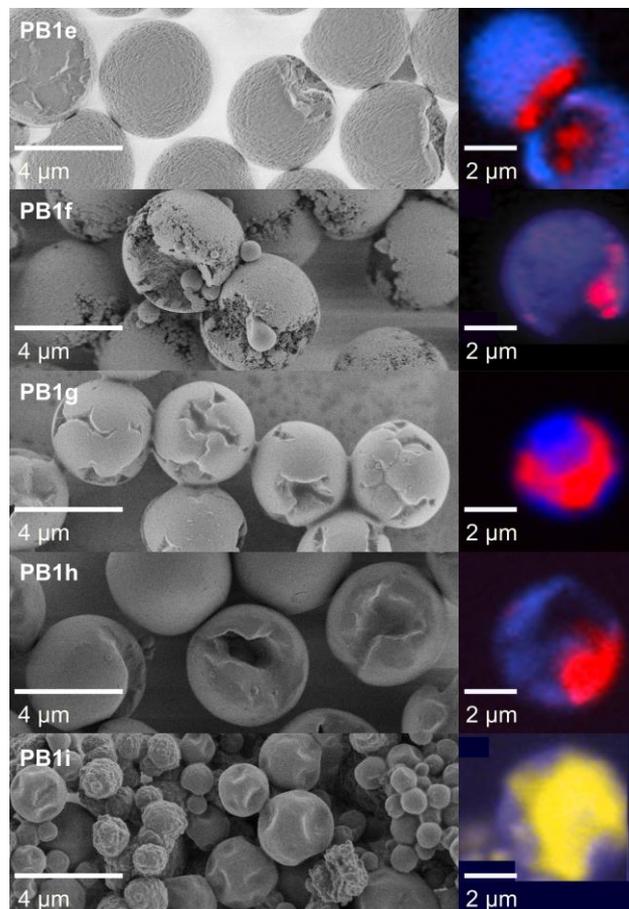


Abbildung 2.5: Raman-Mikroskopie-^[1,2] und REM-Aufnahmen von Polymerbeads synthetisiert mit verschiedenen Porogenen. **PB1e:** 1-Butanol, **PB1f:** Cyclohexanol, **PB1g:** Isopropanol, **PB1h:** 3-Heptanon, **PB1i:** Diisodecylphthalat.

Mit sämtlichen Porogenen gelingt das Quellen der Polystyrolpartikel. Aufgrund des stark abweichenden Löslichkeitsparameters von Wasser ($47.8 \text{ MPa}^{1/2}$)^[77] zu den verwendeten organischen Komponenten bleiben keine Anteile der organischen Phase in Wasser gelöst (Tabelle

2.3 Einfluss unterschiedlicher Porenbildner auf die Templatpartikel

2.1). Die Mehrheit der Proben hat eine inhomogene Zusammensetzung mit einer Phasentrennung in unterschiedliche chemische Komponenten, welche ausschließlich über Raman-Mikroskopie sichtbar ist. Die Proben **PB1e**, **PB1f** und **PB2s**, bei denen ein aliphatischer Alkohol als Porogen verwendet wurde, sind porös. Die Porosität steigt mit steigender Differenz der Löslichkeitsparameter zum Wert vom GMA-EDMA-Copolymer ($24.0 \text{ MPa}^{1/2}$)^[81]. Lediglich Polymerpartikel **PB1g**, hergestellt mit Isopropanol, stellen eine Ausnahme dar. Möglicherweise verdampft Isopropanol durch den Siedepunkt von 82 °C langsam bei einer Reaktionstemperatur von 70 °C , sodass kein Porogen in der organischen Phase vorhanden ist. Mane betont, dass der Siedepunkt der eingesetzten Porogene ausreichend hoch sein muss.^[84] Polymerpartikel, die ohne Einsatz eines Porogens hergestellt wurden, weisen ein sehr ähnliches Aussehen zu Partikeln **PB1g** auf. Auch die Raman-Mikroskopie-Aufnahmen der Polymerpartikel synthetisiert ohne Porogen und mit Isopropanol als Porogen bestätigen eine identische Verteilung der Komponenten.

Porogene mit guten Löslichkeitsparametern in Bezug auf Polystyrol wirken teilweise der strikten Phasentrennung entgegen, führen jedoch nicht zu einer einheitlichen Verteilung der Polystyrolketten im Partikel. Sie zeigen ebenfalls keine porenbildenden Eigenschaften, die ihnen aufgrund der Differenz ihres Löslichkeitsparameters zu dem des GMA-EDMA-Copolymers zugesprochen wird. In Anwesenheit von Porogenen synthetisierte Polymerbeads mit schlechten Löslichkeitsparametern für Polystyrol weisen eine Phasentrennung in zwei chemische Komponenten auf. Die aufquellende organische Phase diffundiert zwar aufgrund des großen Polaritätsunterschieds zu Wasser in die unpolaren Templatpartikel aus Polystyrol, separiert sich nachfolgend jedoch von Polystyrol. Ogino *et al.* beschreiben ebenfalls deformierte Partikel beim Aufquellen von Saatpartikeln und geben als Grund ein zu geringes Verhältnis von organischer Phase (Monomer + Porogenvolumen) zu Polystyrolkeimen an.^[85] Die organische Phase muss die Saatpartikel vollständig solvatisieren, um eine homogene Verteilung zu bewirken. Jedoch erläutern sie lediglich die Folgen der veränderten Reaktionsparameter ohne eine Aufklärung der chemischen Komponenten der Partikel. Auch Xu *et al.* beschreiben, ebenfalls bei einer Impfsuspensionspolymerisation von GMA und EDMA mit Polystyrol als Saatpartikel, irregulär geformte Partikel.^[86] Durch eine starke Phasentrennung beider Komponenten beim Aufquellen und einer ausgeprägten Auftrennung in separierte Kompartimente nach der Polymerisation gelang ihnen der Bruch der Partikel mittels Ultraschall. Nach der Abtrennung eines Bestandteils wiesen sie die Phasentrennung in Polystyrol und GMA-EDMA-Copolymer nach. Die Untersuchung mittels Raman-Mikroskopie ist ohne eine aufwändige Separierung von Bestandteilen möglich. Die morphologische Untersuchung der REM-Aufnahmen kann um die Untersuchung der unterschiedlichen chemischen Komponenten der Partikel erweitert werden und erlaubt Rückschlüsse, um der Phasentrennung entgegen zu wirken.

Silicapartikel aus mit 1-Hexanol als Porogen synthetisierten Templatbeads

Im vorherigen Abschnitt beschriebene Polymerbeads **PB2s**, synthetisiert mit 1-Hexanol als Porogen, wiesen die höchste Porosität auf. Eine ausreichende Porosität muss gegeben sein, um Silica in den Poren abzuscheiden. Folgend werden Polymerpartikel **PB2s** als Templat zur Synthese poröser Silicapartikel eingesetzt und die einzelnen Stufen des Syntheseschemas vollständig charakterisiert.

Die Epoxidfunktionen der Polymerbeads **PB2s** wurden mit einem Überschuss des Pentamins TEPA umgesetzt, um die Polymerpartikel mit einer Aminogruppe zu funktionalisieren (Schema 2.1). Anschließend wurden die Templatpartikel vorgelegt und durch Zugabe von TEOS und Ammoniaklösung ein Sol-Gel-Prozess initiiert (Lösungsmittel (LM): Isopropanol, 9 M H₂O, 0.06 M NH₃, 10.8 mmol g⁻¹ TEOS). Die dabei entstandenen Hybridpartikel wurden bei 600 °C kalziniert und resultierende Silicapartikel in verdünnter Salzsäure rehydroxyliert.^[3]

Zunächst synthetisierte Polystyrolpartikel **PS** sind unporös, monodispers und weisen einen Durchmesser von 1.5 µm auf (Abbildung 2.6). Der Quellprozess liefert poröse Polymerpartikel **PB2s** mit einer guten Dispersität und einem Durchmesser von 3.1 µm. Eine Seite der Polymerpartikel ist abgeflacht und unporös (Abbildungen 2.6 und 2.8).

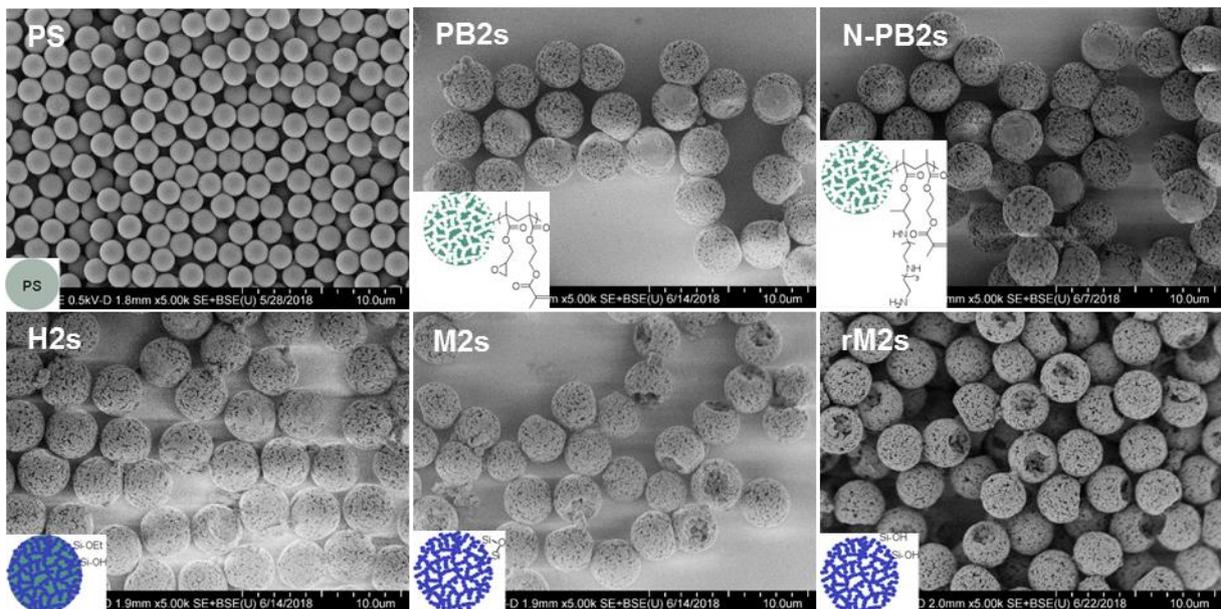


Abbildung 2.6: REM-Aufnahmen (5k) der Polystyrolpartikel **PS**, Polymerpartikel **PB2s**, aminofunktionalisierten Polymerpartikel **N-PB2s**, Hybridpartikel **H2s**, Silicapartikel **M2s** und rehydroxylierten Silicapartikel **rM2s**.

Die porösen Anteile der Polymerpartikel **PB2s** bestehen aus reinem Copolymer und sind in blau dargestellt (Abbildung 2.7). Unporöse, abgeflachte Stellen sind in rot dargestellt und zeigen ein reines Polystyrol Spektrum.

2.3 Einfluss unterschiedlicher Porenbildner auf die Templatpartikel

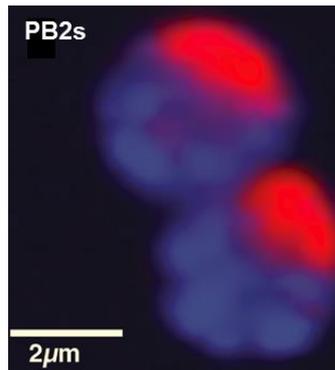


Abbildung 2.7: Raman-Mikroskopie-Aufnahme^[1,2] von Polymerbeads **PB2s** synthetisiert mit dem Porenbildner 1-Hexanol.

Die Partikelgröße und die Morphologie der aminofunktionalisierten Polymerpartikel **N-PB2s** bleiben unverändert zum Polymerpartikel **PB2s** (Abbildung 2.6). Der nachfolgende Sol-Gel-Prozess liefert Hybridpartikel **H2s** mit einer nanopartikulären Struktur (Abbildung 2.8). An den gesamten Partikel und in den Poren haben sich Nanometer-große Silicapartikel angelagert. Es bleiben jedoch Zwischenräume an der Oberfläche bestehen, welche nicht lückenlos mit Silicapartikeln gefüllt werden. Der Durchmesser der Polymerbeads **PB2s** (3.1 µm) erhöht sich durch den Sol-Gel-Prozess nur leicht auf 3.2 µm (**H2s**) und schrumpft durch die Kalzinierung zu Silicapartikeln **M2s** auf 3.0 µm (Abbildung 2.6). Silica wird folglich hauptsächlich in die Poren des Templats eingelagert und bildet keine Hülle um den Polymerpartikel. Sichtbar ändern sich Oberfläche und Poren vom Hybridpartikel zum Silicapartikel kaum, jedoch ist die unporöse, abgeflachte Stelle der Partikel verschwunden. Stattdessen weisen alle Silicapartikel eine tiefe Senke auf. Aufgrund der fehlenden Aminogruppen an den unporösen Stellen lagert sich an den abgeflachten Stellen aus Polystyrol des Hybridpartikels **H2s** kaum Silica an (Abbildung 2.8). Nach Entfernen des Templats entsteht daher eine Senke anstelle des Polystyrols. Rehydroxylieren der Silicapartikel **rM2s** ändert die Morphologie und den Partikeldurchmesser nicht (Abbildungen 2.6 und 2.8).

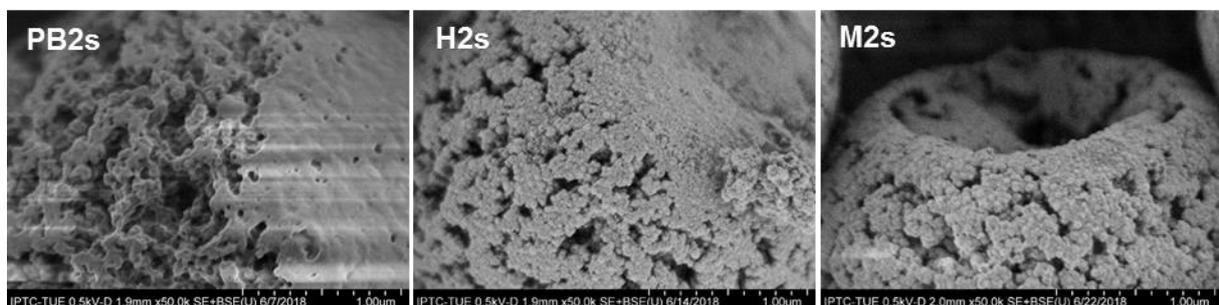


Abbildung 2.8: REM-Aufnahmen (50k) der Polymerpartikel **PB2s**, Hybridpartikel **H2s** und Silicapartikel **M2s**.

II Polymerbeads: Synthese der Templatpartikel

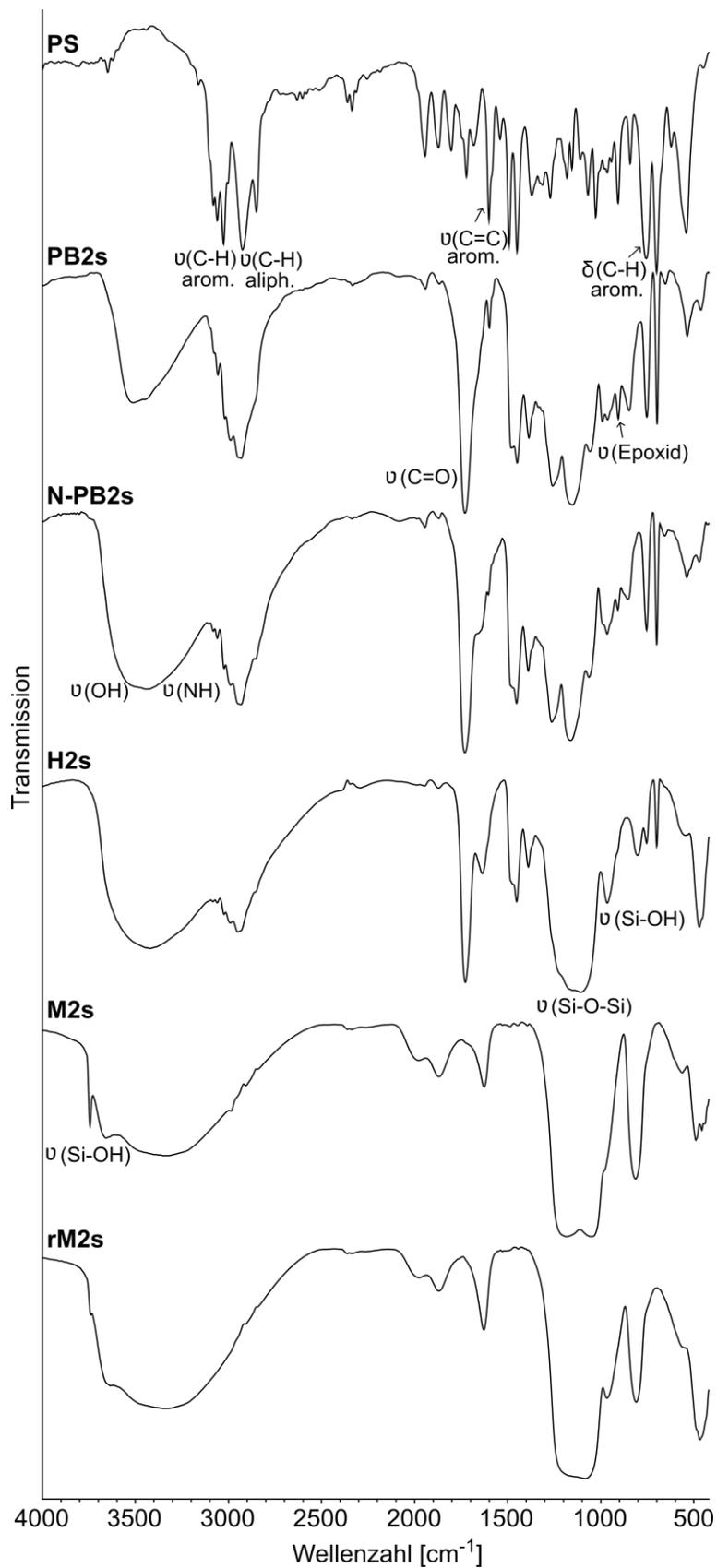


Abbildung 2.9: DRIFT-Spektren der Polystyrolpartikel **PS**, Polymerpartikel **PB2s**, aminofunktionalisierten Polymerpartikel **N-PB2s**, Hybridpartikel **H2s**, Silicapartikel **M2s** und rehydroxylierten Silicapartikel **rM2s**.

2.3 Einfluss unterschiedlicher Porenbildner auf die Templatpartikel

Das Diffuse Reflexions-Fouriertransformationsinfrarot-(DRIFT) Spektrum von Partikeln **PS** weist charakteristische Banden von Polystyrol auf (Abbildung 2.9, Tabelle 2.2). Die Zweige von 3080-3004 cm^{-1} und 2923-2850 cm^{-1} resultieren aus aromatischen und aliphatischen C-H-Streckschwingungen. Auch die Obertöne und Kombinationsschwingungen bei 1942 cm^{-1} , 1870 cm^{-1} , 1802 cm^{-1} , 1745 cm^{-1} , 1719 cm^{-1} und 1682 cm^{-1} zeigen ein charakteristisches Muster monosubstituierter Aromaten. Gleiches gilt für die aromatische Streckschwingung bei 1600 cm^{-1} und aromatische Deformationsschwingungen bei 753 cm^{-1} und 700 cm^{-1} . Die Schwingungen sind abgeschwächt ebenfalls im Spektrum der Polymerbeads **PB2s** sichtbar. Zusätzliche C-H Schwingungen erzeugen Signale um 2950 cm^{-1} . Hinzu kommen eine Bande der Carbonylgruppen bei 1730 cm^{-1} und eine Bande des Epoxids bei 908 cm^{-1} . Die Bande des Epoxids ist nach der Funktionalisierung mit TEPA zu Partikeln **N-PB2s** zwar weniger intensiv, jedoch werden nicht alle Epoxidgruppen erfolgreich umgesetzt. Die intensiveren OH-Schwingungen im Vergleich zum Spektrum des Polymerbeads sind auf entstandene Aminoalkohole zurückzuführen. Auch benachbarte NH-Schwingungen bei Wellenzahlen von 3500-3300 cm^{-1} sind sichtbar.

Tabelle 2.2: Zuordnung der IR-Banden von Partikeln **PS**, **PB2s**, **N-PB2s**, **H2s**, **M2s**, **rM2s** zu Valenz- und Deformationsschwingungen.

Wellenzahl [cm^{-1}]	Zuordnung
3744	$\nu(\text{Si-OH})$
3700-2500	$\nu(\text{OH})$, $\nu(\text{NH})$
3080-3004	$\nu(\text{C-H})$ arom.
2923-2850	$\nu(\text{C-H})$ aliph.
1942, 1870, 1802, 1745, 1719, 1682	$\delta(\text{C-H})$ arom.
1730	$\nu(\text{C=O})$
1633	$\delta(\text{H}_2\text{O})$
1600	$\nu(\text{C=C})$ arom.
1492, 1449	$\delta(\text{C-H})$ aliph.
1260-1000	$\nu(\text{Si-O-Si})$
1159	$\nu(\text{C-O-C})$
950	$\nu(\text{Si-OH})$
908	$\nu(\text{Epoxid})$
800	$\nu(\text{Si-O-Si})$
753, 700	$\delta(\text{C-H})$ arom.

Das Spektrum der Hybridpartikel **H2s** behält die Banden der aminofunktionalisierten Polymerbeads bei und wird durch die typischen Silicabanden ergänzt (Abbildung 2.9). Neben den

II Polymerbeads: Synthese der Templatpartikel

Streckschwingungen des Siloxannetzwerks zwischen 1260 und 1000 cm^{-1} tritt insbesondere die Streckschwingung der Silanolgruppen bei 950 cm^{-1} auf. Auch die durch adsorbiertes Wasser, Alkohole und Aminoalkohole bereits vorhandene OH-Streckschwingung intensiviert sich aufgrund der Silanolfunktionen. Nach dem Kalzinieren zu Silicapartikeln **M2s** nimmt die Bande durch das Entfernen von adsorbierten Lösungsmitteln sowie Kondensation der Silanolgruppen deutlich ab. Ebenso verschwinden die C-H-Schwingungen fast gänzlich. Die Bande bei 3744 cm^{-1} kann isolierten Silanolgruppen zugeordnet werden.^[87] Die durch Rehydroxylierung wiedergewonnenen Hydroxylfunktionen der Partikel **rM2s** zeigen sich in den intensiveren Banden der OH-Streckschwingungen sowie der Si-OH-Bande bei 950 cm^{-1} .

Das ^{13}C -CP/MAS-Spektrum (*Cross-Polarised Magic Angle Spinning*) der Partikel **PS** weist bei 40 ppm (**17**) und 45 ppm (**16**) die beiden aliphatischen Polystyrolkohlenstoffatome sowie Signale der aromatischen Kohlenstoffe bei 128 ppm (**15**) und 145 ppm (**14**) auf (Abbildung 2.10). Wie bereits im DRIFT-Spektrum bleiben die Resonanzen des Polystyrols im Kernspinresonanz-Spektrum (NMR, *Nuclear Magnetic Resonance*) der Polymerbeads **PB2s** erhalten (Abbildung 2.9). Das Rückgrat des Polymers aus GMA und EDMA zeigt Resonanzen bei 18 ppm (**3**), 55 ppm (**2**) und einen von zwei weiteren Kohlenstoffatomen überlagerten Peak des Methylenkohlenstoffs bei 45 ppm (**1**).

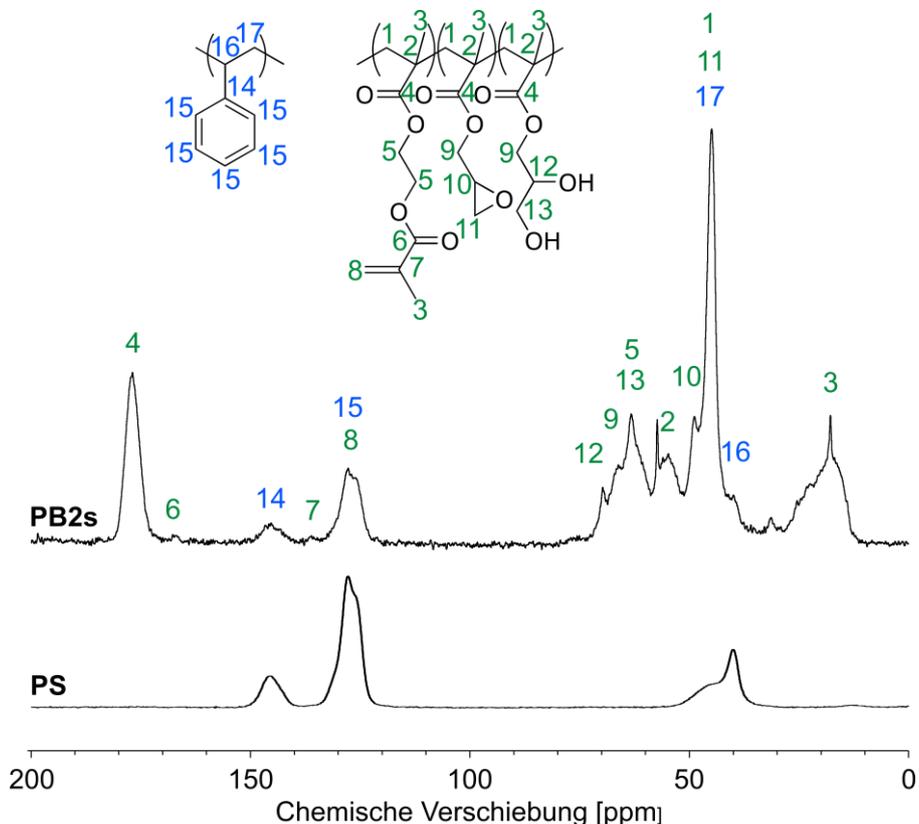


Abbildung 2.10: ^{13}C -CP/MAS-Spektren der Polystyrolpartikel **PS** und der Polymerbeads **PB2s**.

2.3 Einfluss unterschiedlicher Porenbildner auf die Templatpartikel

Die Polymerisation läuft fast vollständig ab. Schwache Signale der unpolymersierten Doppelbindung zeigen sich bei 178 ppm (**8**) und 136 ppm (**7**). Dazu benachbarte Carbonylkohlenstoffe ergeben Resonanzen bei 167 ppm (**6**). Am Rückgrat anhängende Carbonylgruppen sind mit einem deutlich intensiveren Signal bei 177 ppm (**4**) zu finden. Die Epoxyfunktion weist bei 44 ppm (**11**) einen Peak für den Methylenkohlenstoff sowie bei 48 ppm (**10**) für die Methingruppe auf. Teilweise liegt der Dreiring geöffnet zum Diol vor, sichtbar an Signalen bei 63 ppm (**13**) und 69 ppm (**12**). Die Methylenkohlenstoffe des EDMA ergeben Signale bei 53 ppm (**5**), die des GMA sind bei 66 ppm (**9**) zu finden. Die Peaks bei 18 und 57 ppm stammen von adsorbiertem Ethanol.^[88] Aufgrund der Beweglichkeit der Moleküle sind die Signale scharf.

Die Signale bei -91 ppm, -101 ppm und -111 ppm in den ^{29}Si -NMR-Spektren von Hybridpartikeln **H2s**, Silicapartikeln **M2s** und rehydroxylierten Silicapartikeln **rM2s** können Q-Gruppen zugeordnet werden (Abbildung 2.11).^[89] Über den Sol-Gel-Prozess wird bereits auf der Stufe der Hybridpartikel **H2s** eine hohe Vernetzung erreicht. Das ^{29}Si -HPDEC/MAS-Spektrum weist vorwiegend Q⁴-Gruppen auf (Abbildung 2.11). Jedoch sind im ^{29}Si -CP/MAS-Spektrum ebenfalls Q²- und Q³-Gruppen aufzufinden. Das Kalzinieren der Silicapartikel **M2s** führt zusätzlich zur Entfernung des Templats zu einer Erhöhung des Kondensationsgrades, da die Signale der Q⁴-Gruppen zunehmen. Rehydroxylierung der Silicapartikel **rM2s** regeneriert die Silanolfunktionen an der Oberfläche und zeigt sich vor allem im ^{29}Si -CP/MAS-Spektrum aufgrund der Kreuzpolarisierung in intensiveren Q²- und Q³-Gruppen.

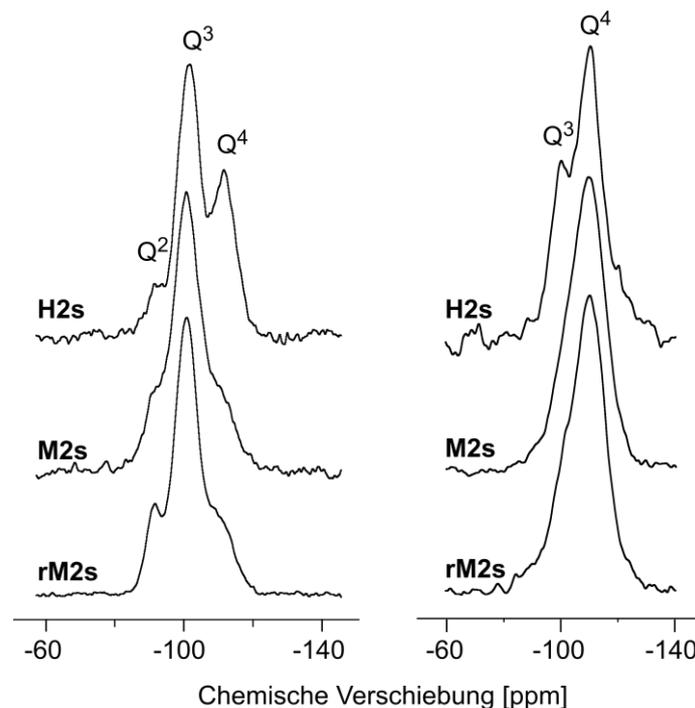


Abbildung 2.11: ^{29}Si -CP/MAS-Spektren (links) und ^{29}Si -HPDEC/MAS-Spektren (rechts) der Hybridpartikel **H2s**, Silicapartikel **M2s** und rehydroxylierten Silicapartikel **rM2s**.

II Polymerbeads: Synthese der Templatpartikel

Mittels Elementaranalyse erhaltene Stickstoff- und Kohlenstoffmassenanteile bestätigen die erfolgreiche Synthese qualitativ (Tabelle 2.3). Der Massenanteil des Kohlenstoffs der Polystyrolpartikel **PS** beträgt 92.1% und sinkt durch das Quellen der Partikel, da die Monomere GMA und EDMA neben Kohlenstoffatomen auch Sauerstoff enthalten. Die erfolgreiche Aminofunktionalisierung der Partikel **N-PB2s** wird mit einem Stickstoffgehalt von 1.8% bestätigt, welcher sowohl den höchsten, als auch den einzigen Wert im Kalibrierbereich darstellt. Einlagern von Silica im Hybridpartikel **H2s** senkt den Kohlenstoffanteil der Partikel auf 28.1%. Die Kalzinierung im folgenden Syntheseschritt senkt den Kohlenstoffmassenanteil durch Entfernen des Templats auf 1.3%. Die rehydroxylierten Partikel **rM2s** weisen einen Kohlenstoffgehalt von 0.2% auf.

Tabelle 2.3: Stickstoff-, Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt der Partikel **PS**, **PB2s**, **N-PB2s**, **H2s**, **M2s**, **rM2s**. ^a Wert nicht im Kalibrierbereich

	N [%]	C [%]	H [%]
PS	0.2 ^a	92.1	7.4
PB2s	0.5 ^a	61.6	7.6
N-PB2s	1.8	60.1	7.7
H2s	0.8 ^a	28.1	7.0
M2s	0.1 ^a	1.3	0.8
rM2s	0.1 ^a	0.2	0.9

Dibutylphthalat als Aktivierungsreagenz

Im vorangegangenen Abschnitt wurde die Synthese poröser Silicapartikel präsentiert. Jedoch wurden aufgrund von Fehlstellen in den synthetisierten Templaten keine sphärischen Silicapartikel erhalten. Mit Deformationen des Materials sind Einbußen in der Performance daraus hergestellter HPLC-Säulen zu erwarten. Ein Problem stellte die Phasentrennung durch ein zu niedriges Verhältnis von organischer Phase zu Polystyrol und Differenzen der Löslichkeitsparameter von Polystyrol und Porogen dar. Der folgende Abschnitt schildert die Optimierung der Polymerbeads.

Das Syntheschema (Schema 2.1) wurde erweitert und die Polystyrolpartikel **PS** für 24 h mit einer Emulsion aus DBP vorgequollen. Anschließend wurde eine Emulsion aus Acrylatmonomeren, einer Mischung aus Cyclohexanol und Toluol als Porogen und BPO zugegeben. Die gequollenen Partikel wurden durch Temperaturerhöhung polymerisiert. Das Verhältnis der organischen Phase zu den Saatpartikeln wurde erhöht und eine Mischung aus Cyclohexanol und Toluol als Porogen verwendet (**PB3s**, **PB4**, **PB5**: PS/AC 1:50 (w/v); AC/P 1:1.5 (v/v)). Die Polymerpartikel wurden aminofunktionalisiert und im Sol-Gel-Prozess eingesetzt (LM:

2.3 Einfluss unterschiedlicher Porenbildner auf die Templatpartikel

Isopropanol, 6 M H₂O, 0.04 M NH₃, 10.8 mmol g⁻¹ TEOS). Aus den erhaltenen Hybridpartikeln wurden durch Kalzinieren bei 600 °C poröse Silicapartikel erhalten.

Die Anpassung des Quellprozesses durch Aktivierung der Polystyrolpartikel mit DBP, Erhöhung des Anteils der organischen Phase und Verwendung von Cyclohexanol und Toluol als Porogene führt zu einheitlichen, porösen Polymerbeads **PB3s** mit einem Durchmesser von 10.2 µm (Abbildung 2.12). Mit 20.2 MPa^{1/2}[77] hat DBP einen ähnlichen Löslichkeitsparameter wie Polystyrol (18.6 MPa^{1/2})[78] und wird durch die Zugabe in Form einer fein verteilten Dispersion von den Saatpartikeln absorbiert.[28,29,77,78,90–92] Durch DBP als Aktivator und eine Erhöhung des Anteils der organischen Phase (PS/org. Phase 1:28 (w/v) **PB2s**; 1:132 **PB3s**) werden die Polystyrolketten ausreichend solvatisiert und es gelingt ein homogenes Aufquellen der Saatpartikel zu einheitlichen Polymerpartikeln **PB3s**. Über die Zwischenstufe der Hybridpartikel **H3s** mit 11.1 µm Durchmesser werden erfolgreich Silicapartikel **M3s** mit einem Durchmesser von 9.5 µm synthetisiert.

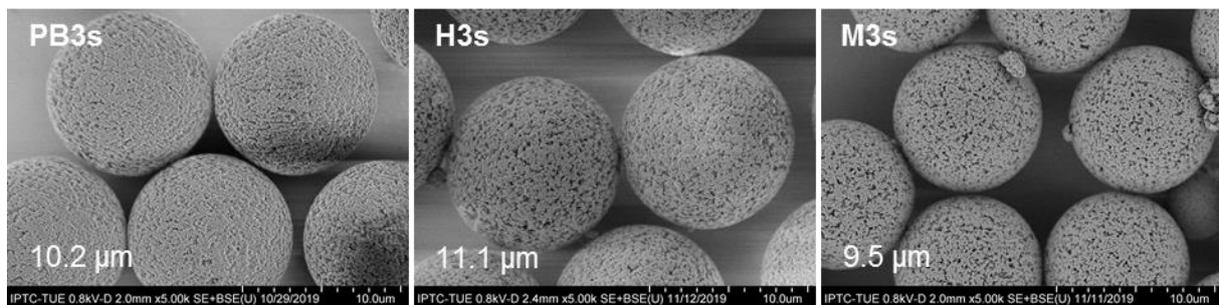


Abbildung 2.12: REM-Aufnahmen (5k) der Polymerpartikel **PB3s**, Hybridpartikel **H3s** und Silicapartikel **M3s**.

Die simultan zur Synthese verwendeten Porenbildner Toluol und Cyclohexanol wurden auch separat eingesetzt. Mit Cyclohexanol als Porogen werden Polymerbeads **PB4** mit einem Durchmesser von 9.8 µm erhalten (Abbildung 2.13). Polymerpartikel **PB5**, synthetisiert unter Verwendung von Toluol als Porogen, weisen einen Durchmesser von 11.7 µm auf (Abbildung 2.13).

Qualitativ sind die Poren mit Cyclohexanol als Porogen, dem thermodynamisch besseren Lösungsmittel für das Polymer, kleiner und einheitlicher als bei Verwendung von Toluol mit einem schlechteren Löslichkeitsparameter (Abbildung 2.13). Jedoch haben die mit Cyclohexanol synthetisierten Polymerpartikel **PB4** eine Senke, welche auch im späteren Silicapartikel erhalten bleibt. Dieses Phänomen ist literaturbekannt.[28,52,86] Xu *et al.*, die mit Ausnahme des verwendeten Radikalstarters die gleichen Komponenten zum Aufquellen von Polystyrolpartikeln verwenden, begründen das Phänomen mit der Inkompatibilität der Komponenten.[86] Durch eine Phasentrennung während des Quellens wird Polystyrol bei der

II Polymerbeads: Synthese der Templatpartikel

Polymerisation der Monomere aus dem GMA-EDMA-Copolymerpartikel ausgeschlossen und hinterlässt die Senke.

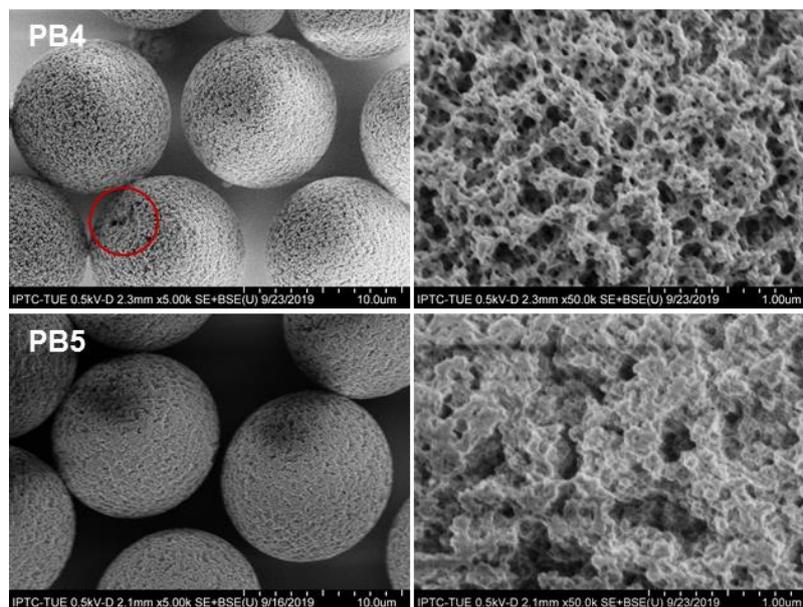


Abbildung 2.13: REM-Aufnahmen (5k) der Polymerpartikel **PB4** und **PB5**.

2.4 Einfluss der Templatporosität auf resultierende Silicapartikel

In diesem Abschnitt wird die Einstellung der Templatporosität und ihr Einfluss auf die Partikelgröße, die Partikelmorphologie und die Porenparameter daraus synthetisierter Silicapartikel beschrieben.

Polystyrolpartikel **PS** wurden mit DBP aktiviert und anschließend mit einer organischen Phase aus den Acrylatmonomeren GMA und EDMA und den Porogenen Cyclohexanol und Toluol sowie BPO als Initiator aufgequollen und polymerisiert (Schema 2.1). Der Volumenanteil des Porogens in der organischen Phase wurde systematisch erhöht und anschließend daraus erhaltene Polymerbeads aminofunktionalisiert und als Templat im Sol-Gel-Prozess eingesetzt (PS/AC 1:50 (w/v); AC/P 1:0.5 (**PB6a**), 1:0.75 (**PB6b**), 1:1 (**PB6c**), 1:1.5 (**PB6d**), 1:2 (**PB6e**), 1:2.4 (**PB6f**) (v/v); Sol-Gel-Prozess: LM: H₂O, 0.04 M NH₃, 9.7 mmol g⁻¹ TEOS). Die Hybridpartikel wurden bei 600 °C kalziniert, um entsprechende Silicapartikel zu erhalten (Abbildungen 2.14–2.16). Die Porenparameter von Templat und Silicapartikeln wurden mittels I-SEC und BJH untersucht.^[5]

Mit steigendem Porogenvolumen nimmt der Durchmesser der Polymerbeads von 8.8 µm (**PB6a**) auf 11.0 µm (**PB6e**) zu (Abbildung 2.14). Grund hierfür ist die gesteigerte Porosität (Abbildung 2.15). Šmigol und Švec beschreiben ebenfalls eine Steigerung der Porosität mit erhöhtem Porogenvolumen.^[28]

2.4 Einfluss der Templatporosität auf resultierende Silicapartikel

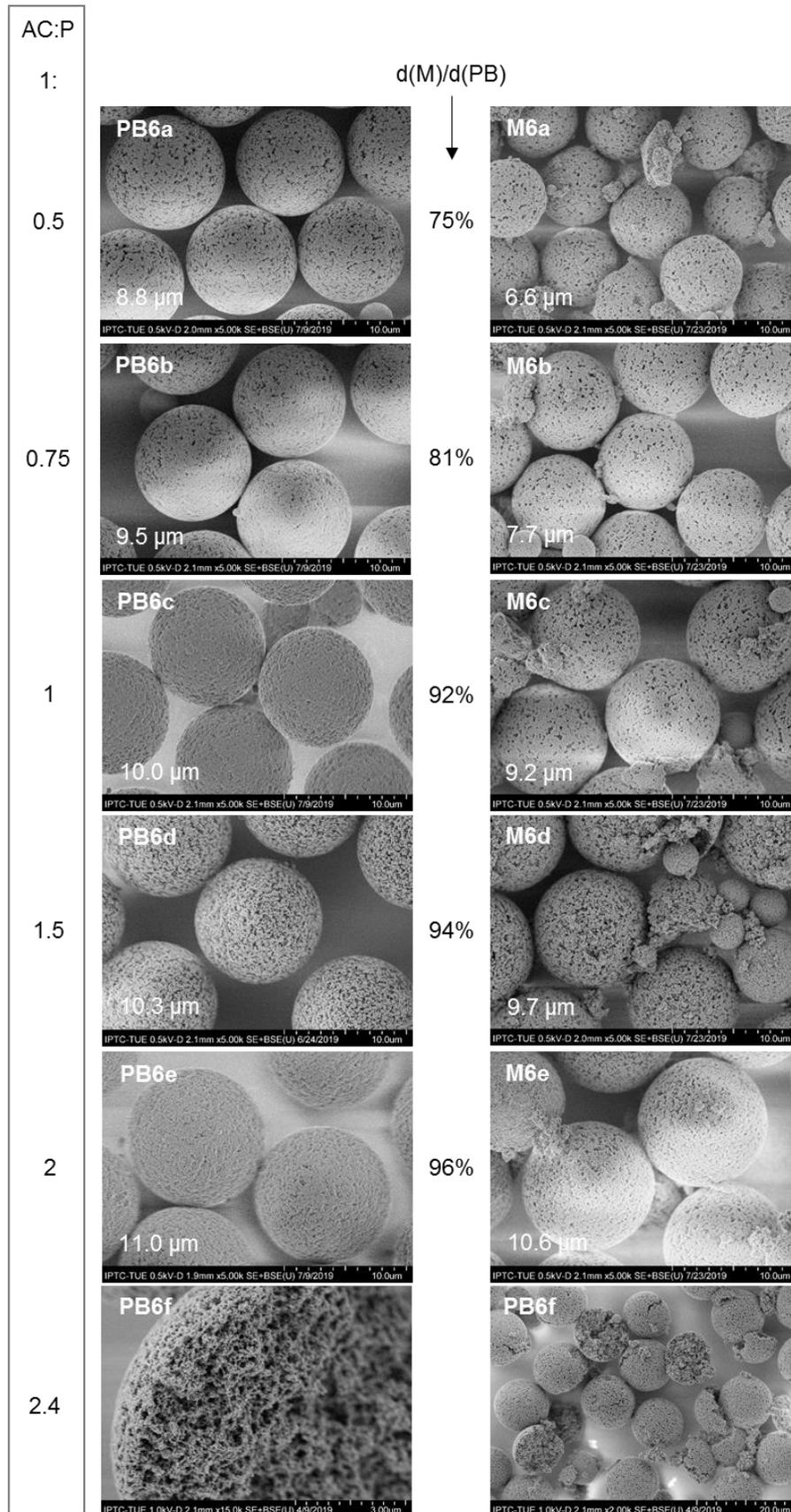


Abbildung 2.14: REM-Aufnahmen (5k (**PB6a-e**, **M6a-e**), 15k und 2k (**PB6f**)) der Polymerpartikel **PB6a-f** und der Silicapartikel **M6a-e** sowie prozentualer Anteil des Silicapartikeldurchmessers am Polymerbeaddurchmesser. Die REM-Aufnahmen der Silicapartikel zeigen einige Bruchstücke, die durch Reibung bei Verwendung eines Rührstabs zur Rehydroxylierung entstanden sind.

II Polymerbeads: Synthese der Templatpartikel

Eine Steigerung über das doppelte Volumen des Monomeranteils hinaus wie bei Polymerpartikeln **PB6f** ist nicht sinnvoll, da das Polymernetzwerk zu fragil wird und Bruchstücke entstehen (Abbildung 2.14).

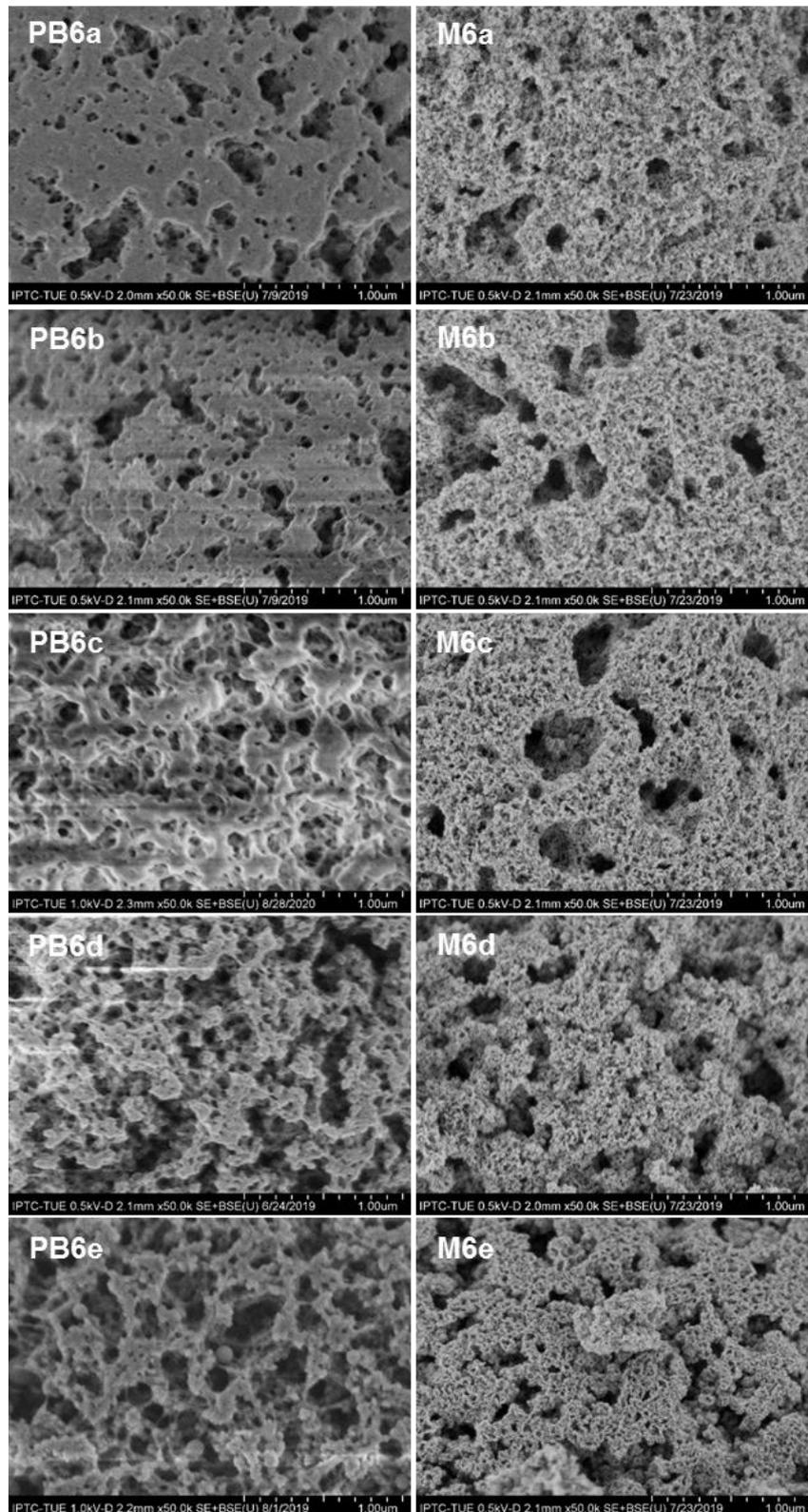


Abbildung 2.15: REM-Aufnahmen (50k) der Polymerpartikel **PB6a-e** und der Silicapartikel **M6a-e**.

2.4 Einfluss der Templatporosität auf resultierende Silicapartikel

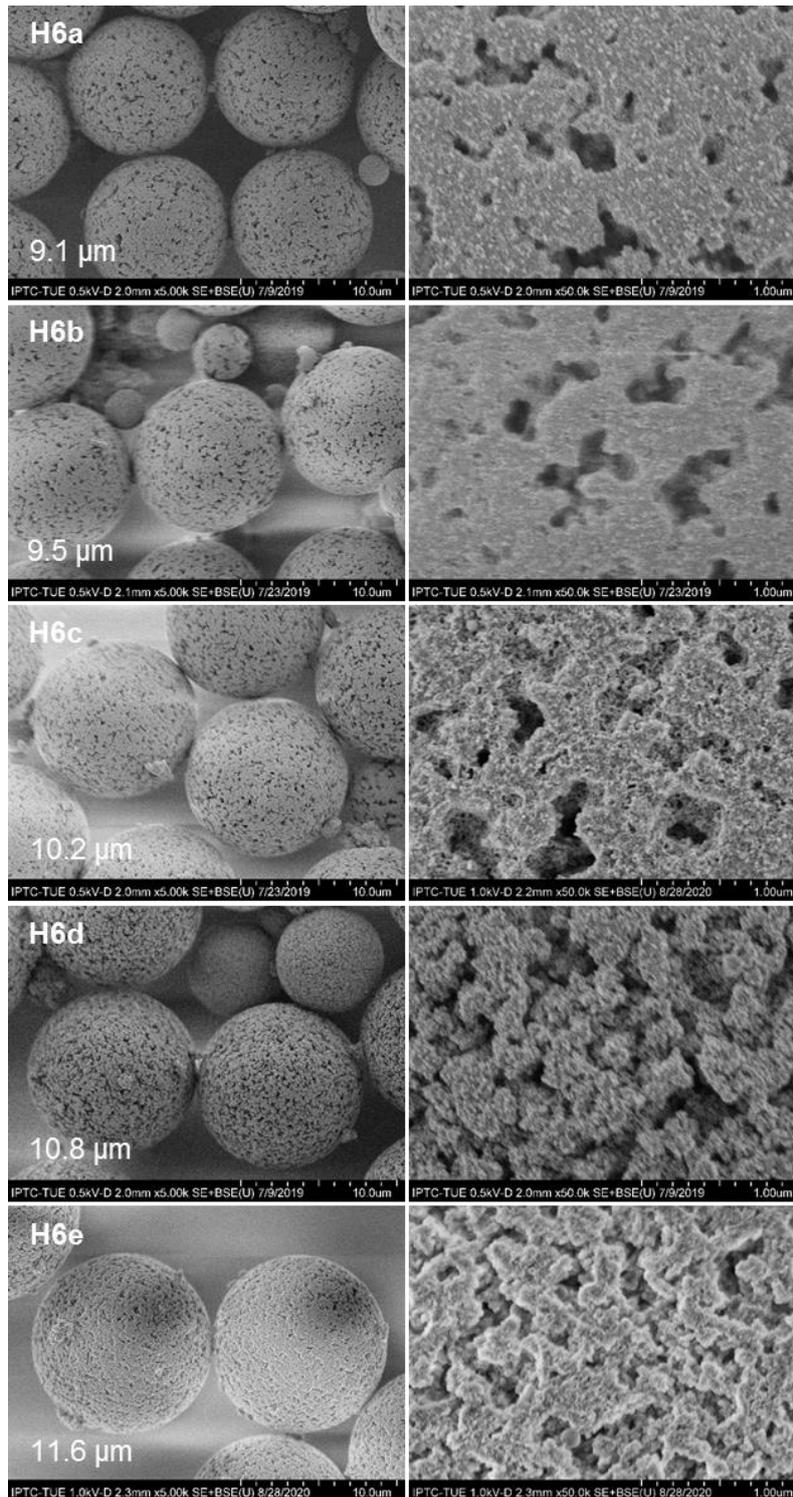


Abbildung 2.16: REM-Aufnahmen (5k und 50k) der Hybridpartikel **H6a-e**.

Nach dem folgenden Sol-Gel-Prozess nimmt interessanterweise die Rauigkeit der Oberfläche der Hybridpartikel mit zunehmender Porosität des Templats zu (Abbildung 2.16). Hybridpartikel **H6a** und **H6b** weisen eine glatte Oberfläche auf, während Partikel **H6d** und **H6e** eine nanopartikuläre Oberfläche besitzen. **H6c** stellt optisch einen Übergang zwischen beiden Gruppen dar. In der Synthese der Hybridpartikel wurde zunächst nur TEOS zu den in Wasser

II Polymerbeads: Synthese der Templatpartikel

dispergierten aminofunktionalisierten Polymerbeads gegeben. Nach 48 h, in denen das unpolare Silan in die Poren der Polymerbeads diffundieren konnte, wird der Sol-Gel-Prozess durch die Zugabe von Ammoniak katalysiert. Aufgrund der kleinen Poren der Polymerbeads **PB6a** und **PB6b** diffundiert TEOS als unpolares Molekül zunächst in die Templatporen und kondensiert erst dort. Daher entsteht eine glatte Hybridpartikeloberfläche. Mit poröseren Polymerbeads bilden sich im ersten Schritt Silicapartikel in der Lösung, die sich anschließend an die Polymerbeads anlagern.

Der Durchmesser der Silicapartikel steigt von 6.6 μm (**M6a**) auf 10.6 μm an (**M6e**) (Abbildung 2.14). Aus Templatpartikeln größeren Durchmessers werden auch größere Silicapartikel erhalten. Die Differenz der Durchmesser zwischen Polymerbead und Silicapartikel ist jedoch nicht äquidistant. Von der Partikelgröße des unporösesten Polymerbeads **PB6a** (8.8 μm) bleiben im Silicapartikel **M6a** (6.6 μm) lediglich 75% erhalten. Der Durchmesser des porösesten Templats **PB6e** (11.0 μm) bleibt im Silicapartikel **M6e** (10.6 μm) zu 96% erhalten. Der Prozentsatz wächst kontinuierlich mit gesteigerter Templatporosität. Je größer die Poren des Polymerbeads, desto mehr Silica kann sich einlagern. Folglich weisen die Silicapartikel mit steigender Porosität der Polymerbeads immer ähnlichere Partikeldurchmesser zu ihrem Templat auf und bilden den der Templatdurchmesser erfolgreich ab. Allerdings besitzt die unterschiedliche Porosität der Polymerbeads **PB6a–PB6e** keinen optisch erkennbaren Einfluss auf die resultierende Porosität der jeweiligen Silicapartikel **M6a–M6e** (Abbildung 2.15). Die Charakterisierung der Poren mittels I-SEC und BJH bestätigen diesen Trend. (Tabelle 2.4, Abbildung 2.17).

Tabelle 2.4: Porendurchmesser von Polymerbeads **PB6a-e** und Silicapartikeln **M6a-e** ermittelt über I-SEC und BJH.

	$\varnothing_{p,I-SEC}$ [Å]		$\varnothing_{p,I-SEC}$ [Å]	$\varnothing_{p,BJH}$ [Å]
PB6a	95	M6a	202	153
PB6b	115	M6b	194	176
PB6c	142	M6c	192	191
PB6d	205	M6d	180	162
PB6e	265	M6e	202	179

Die mittels I-SEC gemessenen Porendurchmesser der Polymerbeads steigen kontinuierlich von 95 auf 265 Å an (Tabelle 2.4, Abbildung 2.17). Interessanterweise schwanken die gemessenen Porendurchmesser der korrespondierenden Silicapartikel, ebenfalls ermittelt über I-SEC, zwischen 180 und 202 Å. Die Messung der Porendurchmesser durch das BJH-Verfahren liefert systematisch niedrigere, jedoch ebenfalls schwankende Porendurchmesser zwischen 153 und 191 Å.

2.4 Einfluss der Templatporosität auf resultierende Silicapartikel

Die Arbeitshypothese, dass die Silicapartikel das Negativ ihres Templats bilden, kann nicht für jeden Partikel bestätigt werden. Aus den Poren der Polymerbeads, die mit Silica aufgefüllt werden, sollte nach dem Kalzinieren demnach im Silicapartikel eine Wand aus Silica entstehen. Über die Porosität der Polymerpartikel sollte somit die Porosität der Silicapartikel gesteuert werden.

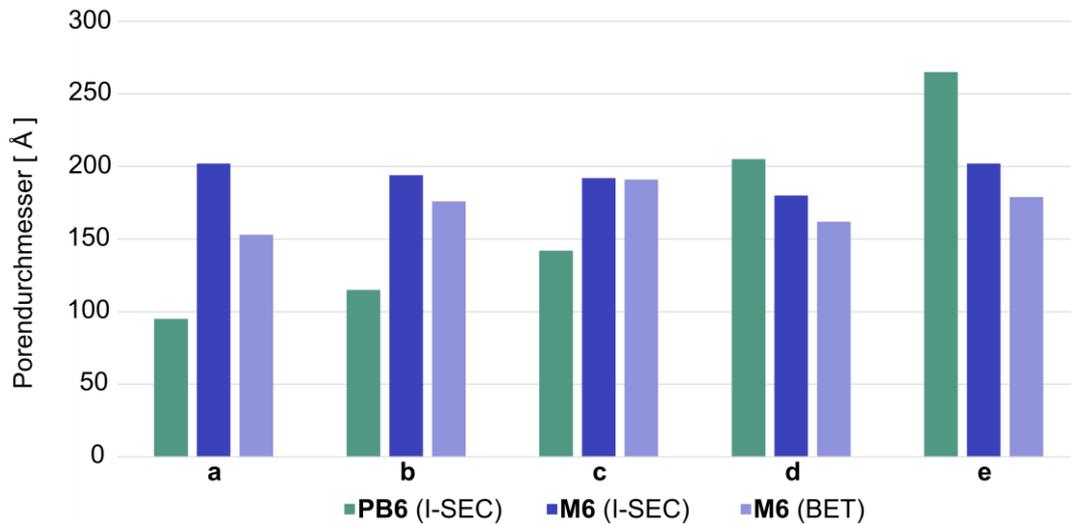


Abbildung 2.17: Vergleich der Porendurchmesser von Polymerpartikeln **PB6a-e** und Silicapartikeln **M6a-e** ermittelt über I-SEC und BJH.

Die Mehrzahl der Templatpartikel werden jedoch nachgebildet statt ihr Inverses zu bilden. Silica umhüllt die Wände des Polymerpartikels statt die Poren komplett auszufüllen. Beim Entfernen des Templats mittels Kalzinieren, kondensieren die beiden äußeren Silicaschichten zu einer neuerlich gebildeten Silica-Wand (Abbildung 2.18). Die gleichmäßigen Porendurchmesser unabhängig von der Templatporosität stellen vermutlich den thermodynamisch günstigsten Porendurchmesser für Silica bei der verwendeten Kalziniertemperatur dar.

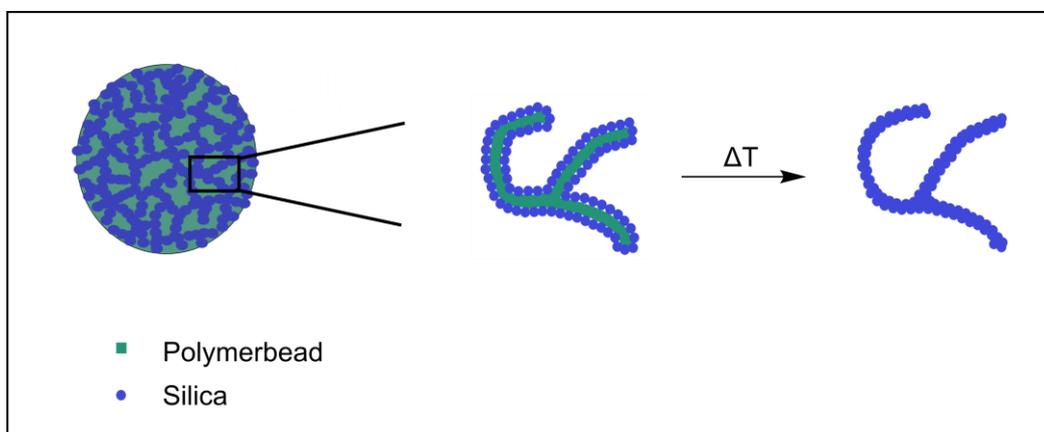


Abbildung 2.18: Darstellung der Silicahülle um das Polymertemplat und Zusammenlagerung des Silicas durch Kondensation.

2.5 Einstellen des Templat-Durchmessers

Dieser Abschnitt beschreibt die systematische Untersuchung zur Einstellung des Templat-Durchmessers.

Polystyrolpartikel **PS** wurden mit DBP vorgequollen und anschließend mit einer organischen Phase bestehend aus den Acrylatmonomeren GMA und EDMA und den Porogenen Cyclohexanol und Toluol sowie BPO als Initiator aufgequollen und polymerisiert (Schema 2.1). Verwendete Monomervolumina wurden bezogen auf die eingesetzte Menge Polystyrol von Faktor 13 bis Faktor 350 gesteigert (PS/AC 1:13 (**PB7a**), 1:50 (**PB7b**), 1:67 (**PB7c**), 1:117 (**PB7d**), 1:350 (**PB7e**) (w/v)). Die Porogenvolumina wurden in einem Verhältnis von ≈ 1.5 eingesetzt (AC/P 1:2 (**PB7a**), 1:1.5 (**PB7b**), 1:1.5 (**PB7c**), 1:1.43 (**PB7d**), 1:1.43 (**PB7e**) (v/v)). Partikel **PB7a** wurden aminofunktionalisiert, in einem Sol-Gel-Prozess als Templatpartikel eingesetzt und anschließend bei 600 °C zu Silicapartikeln **M7a** kalziniert (Sol-Gel-Prozess: LM: Isopropanol, 9 M H₂O, 0.06 M NH₃, 10.8 mmol g⁻¹ TEOS).

Mit steigendem Monomervolumen steigt der Durchmesser der Polymerbeads (Abbildung 2.20). Diese Ergebnisse stimmen mit den Untersuchungen von Tuncel *et al.* überein.^[92] Die Erhöhung des Monomervolumens von der 13fachen Menge (**PB7a**) auf die 350fache Menge (**PB7e**) steigert den Partikeldurchmesser der Polymerbeads von 6.4 auf 18.0 μm . Die Porosität der Polymerpartikel ist qualitativ ähnlich. Lediglich Polymerbeads **PB7a** besitzen keine feinporöse Oberfläche, sondern weisen einige Risse mit zwischenliegenden unporösen Flächen auf, obwohl das Porogenverhältnis auf 1:2 (AC/P; (v/v)) gesteigert wurde. Eine mit Polymerpartikeln **PB7a** gepackte HPLC-Säule weist einen hohen Rückdruck auf und bestätigt, dass die Partikel zu unporös für einen Einsatz als Trennphase sind. Dennoch wurden Polymerbeads **PB7a** im Sol-Gel-Prozess zu Hybridpartikeln **H7a** umgesetzt, das Templat entfernt und Silicapartikel **M7a** erhalten (Abbildung 2.19). Erneut bildet sich nach der Kalzinierung kein Negativ der Polymertemplate, sondern vielmehr eine Nachbildung von Polymerbeads **PB7a**, wie bereits in Kapitel 2.4 beschrieben.

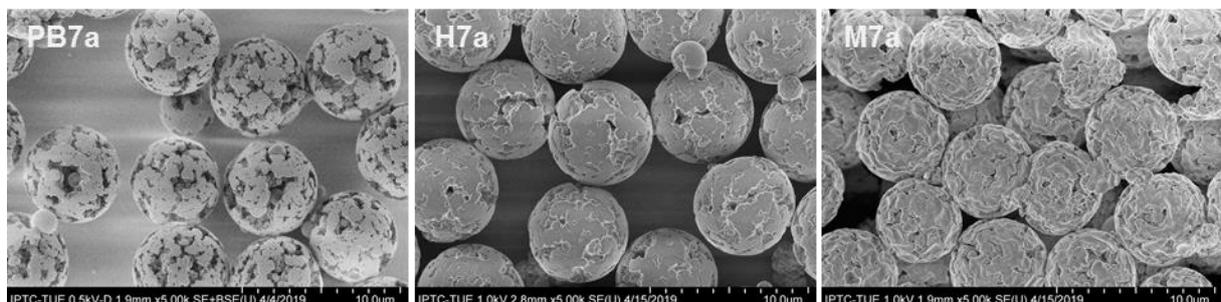


Abbildung 2.19: REM-Aufnahmen (5k) der Polymerpartikel **PB7a**, Hybridpartikel **H7a** und Silicapartikel **M7a**.

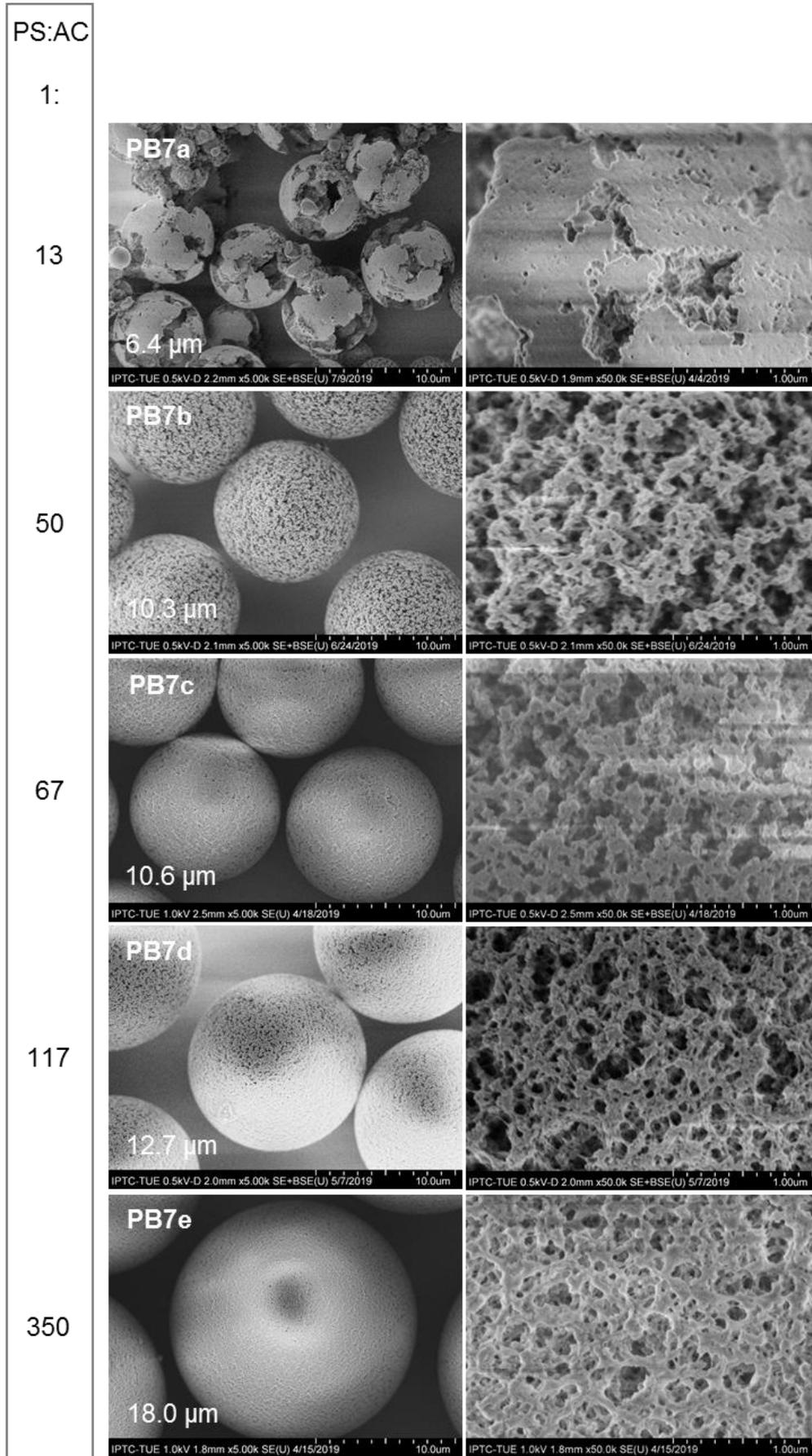


Abbildung 2.20: REM-Aufnahmen (5k und 50k) der Polymerpartikel PB7a-e.

2.6 Optimierung der Saatpartikel

Je nach Trennproblematik ist der Einsatz stationärer Phasen unterschiedlicher Partikeldurchmesser sinnvoll. Die gängigen Trennphasen weisen Partikeldurchmesser von 2–5 μm auf, da die Auflösung von HPLC-Säulen mit sinkendem Partikeldurchmesser steigt. Wie im vorherigen Abschnitt gezeigt, ist eine Verringerung des Partikeldurchmessers unter 10 μm durch Minderung der Monomervolumina unter Erhalt der Porosität nicht möglich. Daher wird in folgendem Abschnitt der Durchmesser der Saatpartikel optimiert.

Polystyrolsynthese mittels Emulsionspolymerisation

Emulsionspolymerisationen liefern üblicherweise Partikel mit kleineren Durchmessern als Dispersionspolymerisationen.^[41] Polystyrolpartikel **PS8s** wurden daher in einer Emulsionspolymerisation mit Wasser als Lösungsmittel und KPS als Initiator synthetisiert und anschließend zu Polymerbeads **PB8s** umgesetzt (Schema 2.1; PS/AC 1:50 (w/v); AC/P 1:1.5 (v/v)).

Polystyrolpartikel **PS8s** weisen einen verringerten Durchmesser von 556 nm verglichen mit **PS** ($\approx 2 \mu\text{m}$) auf und ordnen sich aufgrund ihrer Monodispersität zu dichten Kugelpackungen an (Abbildung 2.21). Die daraus aufgequollenen Polymerpartikel **PB8s** sind hingegen polydispers. Neben porösen Partikeln unterschiedlicher Durchmesser, weisen einige Partikel einen einheitlichen Durchmesser von $\approx 1.4 \mu\text{m}$ und eine ellipsoide Form auf. Sie bestehen halbseitig aus einer intakten, unporösen, kugelförmigen Oberfläche. Der restliche Partikel ist leicht porös und wurde teilweise in der organischen Phase solvatisiert. Die Spektren von Raman-Mikroskopie-Aufnahmen der Partikel belegen, dass es sich hierbei um Polystyrol handelt.^[1] Die polydispersen, porösen Partikel bestehen aus Copolymer und sind vermutlich in einer Suspensionspolymerisation unabhängig von den als Templat vorgelegten Polystyrolpartikeln entstanden.

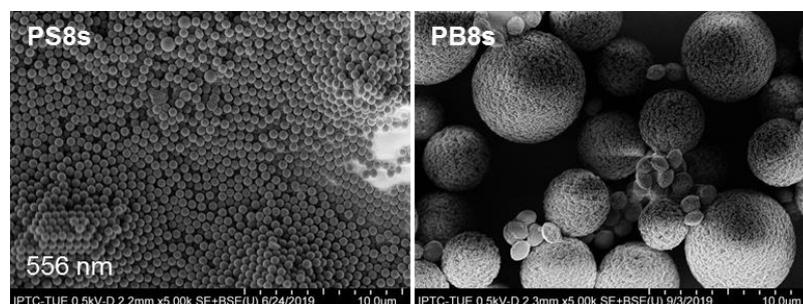


Abbildung 2.21: REM-Aufnahmen (5k) der Polystyrolpartikel **PS8s** und Polymerpartikel **PB8s**.

Das mittels dynamischer Lichtstreuung (DLS) ermittelte Molekulargewicht (M_w) der Polystyrolketten von Partikeln **PS8s** ($80\,183 \text{ g mol}^{-1}$) weist eine deutlich größere Kettenlänge als das bisher verwendete Polystyrol **PS** ($22\,205 \text{ g mol}^{-1}$) auf. Die Polystyrolpartikel **PS8s**

quellen vermutlich leicht, sodass sich der Durchmesser der Polystyrolpartikel vergrößert. Die Polymerketten sind allerdings zu lang, um sich aus dem Knäuel an Polystyrolketten zu entwirren.

Srisopa *et al.* beschreiben ebenfalls Schwierigkeiten beim Aufquellen der Saatpartikel je größer das Molekulargewicht des verwendeten Polystyrols ist.^[93] Je länger die Polystyrolkettenlängen sind, desto größer muss der Anteil der organischen Phase bezogen auf die Menge der eingesetzten Polystyrolpartikel sein um die Polymerketten ausreichend zu solvatisieren. Mit einer Volumensteigerung der organischen Phase geht jedoch ein gesteigerter Partikeldurchmesser einher (s. Kapitel 2.5). Ogino *et al.* wie auch Srisopa *et al.* berichten von mindestens notwendigen Verhältnissen von organischer Phase zu Polystyrol, um Keimpartikel einheitlich aufzuquellen.^[85,93] Ihre beobachteten Verhältnisse weichen jedoch voneinander ab, da sie Polystyrol verschiedener Kettenlängen verwenden. Beim Aufquellen von Keimpartikeln ist neben dem Verhältnis von organischer Phase zur eingesetzten Menge Polystyrol und der Kompatibilität der Monomere, Porogene und Saatpartikel auch das Molekulargewicht des Polystyrols zu beachten.

Veränderte Reaktionsbedingungen der Dispersionspolymerisation

Ausgehend von Polystyrolpartikeln **PS** wurde die Abhängigkeit des Partikeldurchmessers von der Initiatorkonzentration und der Reaktionstemperatur untersucht. Die Initiatorkonzentration wurde relativ zur für **PS** verwendeten Konzentration verdoppelt (**PS9a**) und halbiert (**PS9b**), sowie die Reaktionstemperatur von ursprünglich 70 °C, auf 80 °C erhöht (**PS9c**) sowie auf 60 °C verringert (**PS9d**). Synthetisierte Polystyrolpartikel wurden anschließend zu Polymerbeads umgesetzt (Schema 2.1; PS/AC 1:50 (w/v); AC/P 1:1.5 (v/v)).

Polystyrolpartikel **PS9a** weisen mit 2.4 µm aufgrund der doppelten Initiatorkonzentration einen größeren Durchmesser verglichen mit Polystyrolpartikeln **PS** (2.1 µm) auf. (Abbildung 2.22). Das Molekulargewicht fällt dabei von 22 205 g mol⁻¹ (**PS**) auf 11 566 g mol⁻¹ (Tabelle 2.5). Polystyrolpartikel **PS9b** synthetisiert mit der halbierten Initiatorkonzentration im Vergleich zu den Partikeln **PS**, weisen mit 2.0 µm einen etwas geringeren Partikeldurchmesser auf. Das Molekulargewicht steigt auf 27 007 g mol⁻¹. Tuncel *et al.* untersuchten Dispersionspolymerisationen mit verschiedenen Alkohol/Wasser Verhältnissen als Lösungsmittel, Polyacrylsäure als Stabilisator und Azobis(isobutyronitril) (AIBN) als Initiator und fanden ebenfalls für alle Lösungsmittel einen verringerten Partikeldurchmesser mit niedrigerer Initiatorkonzentration.^[94] Eine erhöhte Initiatorkonzentration hat eine gesteigerte Anzahl an Radikalen zur Folge. Damit steigt auch die Wahrscheinlichkeit für Abbruchreaktionen woraus kürzere Kettenlängen resultieren, die eine höhere Löslichkeit aufweisen. Erst mit größerem Molekulargewicht fallen

II Polymerbeads: Synthese der Templatpartikel

sie als Keime aus. Aufgrund der geringen Konzentration an Ketten mit ausreichender Kettenlänge entstehen nur wenige Keime und folglich Partikel größeren Durchmessers.^[92,94]

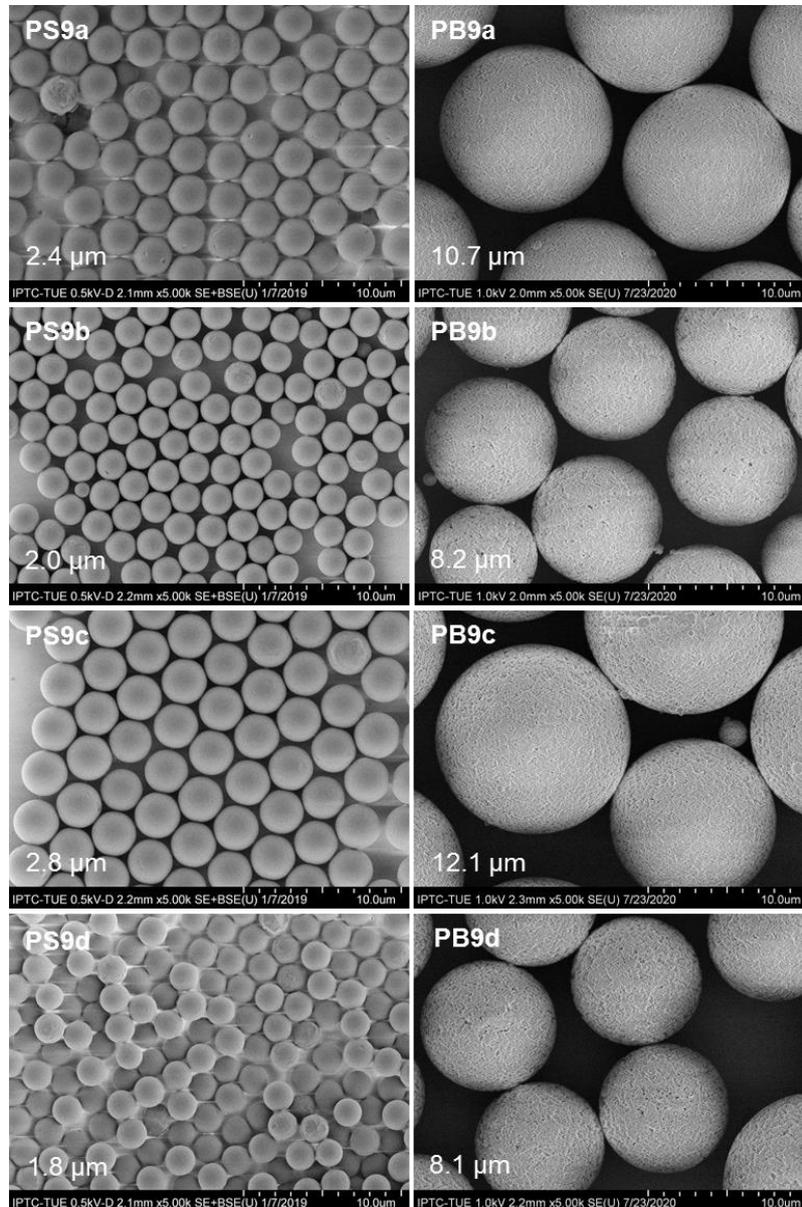


Abbildung 2.22: REM-Aufnahmen (5k) der Polystyrolpartikel **PS9a-d** und Polymerbeads **PB9a-d**.

Die Steigerung der Reaktionstemperatur von 70 °C auf 80 °C liefert Polystyrolpartikel **PS9c** mit einem Durchmesser von 2.8 μm (Abbildung 2.22). Das Molekulargewicht von 23 798 g mol⁻¹ ist jedoch ähnlich zu Polystyrolpartikeln **PS** (22 205 g mol⁻¹, Tabelle 2.5). Durch die Reduktion der Reaktionstemperatur auf 60 °C entstehen Polystyrolpartikel **PS9d** mit einem Durchmesser von 1.8 μm und einem Molekulargewicht von 34 758 g mol⁻¹. Ober und Hair synthetisierten mit geringeren Temperaturen ebenfalls kleinere Partikeldurchmesser in ihrem System aus Ethanol und 2-Methoxyethanol als Lösungsmittel, Hydroxypropylcellulose als

Stabilisator und BPO als Initiator. Ferner stieg das Molekulargewicht ebenfalls mit sinkender Temperatur an.^[95]

Tabelle 2.5: Partikeldurchmesser und Molekulargewicht von Polystyrolpartikeln **PS** und **PS9a-d** sowie Durchmesser der daraus entstandenen Polymerbeads. ^a 100mol%. Molekulargewicht über DLS ermittelt

	d(PS) [μm]	M_w^a [g mol^{-1}]	d(PB) [μm]
PS	2.1	22 205	9.0
PS9a	2.4	11 566	10.7
PS9b	2.0	27 007	8.2
PS9c	2.8	23 798	12.1
PS9d	1.8	34 758	8.1

Das Molekulargewicht der Polystyrolpartikel **PS9a-d** ist ausreichend gering, sodass das Aufquellen zu einheitlichen Polymerbeads **PB9a-d** gelingt (Abbildung 2.22). Ein verringerter Polystyrol Durchmesser wird sowohl mit gesenkter Initiatorkonzentration als auch mit niedrigerer Reaktionstemperatur erreicht. Beide Faktoren sind jedoch nicht mehr wesentlich zu steigern.

Einsatz von 1,1-Diphenylethylen als Retardierungsreagenz

1,1-Diphenylethylen (DPE) wird zur Kontrolle von radikalischen Kettenreaktionen verwendet.^[96,97] Fischer beschreibt die Abnahme der Polystyrolkettenlängen durch einen Zusatz von 1,1-Diphenylethylen (DPE) während der Polymerisation von Styrol.^[98] Srisopa *et al.* berichten zudem von der Verringerung des Partikeldurchmessers.^[93] DPE retardierte die Reaktion durch Bildung von resonanzstabilisierten Kettenenden mit zwei Phenylgruppen. Zusätzlich ist die weitere Addition von Styrolmonomeren sterisch gehindert. Um die Monodispersität nicht zu beeinträchtigen, ist laut Song *et al.* die Zugabe von DPE erst nach dem Nukleationsschritt entscheidend.^[99] Im Gegensatz zur Nukleation ist die Wachstumsphase robust und ermöglicht sogar die Einführung polarer Gruppen. Auch die Verwendung von Stabilisatoren höheren Molekulargewichts in Dispersionspolymerisationen ermöglichen die Synthese von Polystyrolpartikeln mit verringertem Durchmesser.^[100] Bamnolker und Margel gelang es, den Durchmesser ihrer Polystyrolpartikel von 4.5 auf 2.3 μm zu senken durch den Einsatz von PVP mit einem Molekulargewicht von 360 000 statt 40 000 g mol^{-1} .^[46]

In der Synthese zu Polystyrolpartikeln **PS11s** wurden 1.5 h nach Erreichen der Reaktionstemperatur 2 w% DPE zugegeben.^[4] Mit Polystyrolpartikeln **PS12s** wurde ebenso verfahren und zusätzlich PVP mit einem Molekulargewicht von 360 000 g mol^{-1} verwendet (**PS**: $M_w(\text{PVP})$):

II Polymerbeads: Synthese der Templatpartikel

40 000 g mol⁻¹). Polystyrolpartikel **PS**, **PS11s** und **PS12s** wurden im Anschluss zu Polymerbeads (Schema 2.1; PS/AC 1:50 (w/v); AC/P 1:1.5 (v/v)) umgesetzt und diese wiederum aminofunktionalisiert und als Templatpartikel in der Synthese zu Hybridpartikeln eingesetzt (LM: Isopropanol, 6 M H₂O, 0.04 M NH₃, 10.8 mmol g⁻¹ TEOS). Die Hybridpartikel wurden bei 600 °C kalziniert, um Silicapartikel zu erhalten.

Der Durchmesser der monodispersen Polystyrolpartikel **PS11s** wurde durch die Verwendung von DPE erfolgreich auf 1.3 µm gesenkt (**PS**: 2.4 µm, Abbildung 2.23). Ferner wurde das Molekulargewicht auf 14 929 g mol⁻¹ gesenkt (**PS**: 22 205 g mol⁻¹, Tabelle 2.6). Daraus hergestellte Polymerbeads **PB11s** sind einheitlich, porös und besitzen einen Durchmesser von 5.9 µm (Abbildung 2.23).

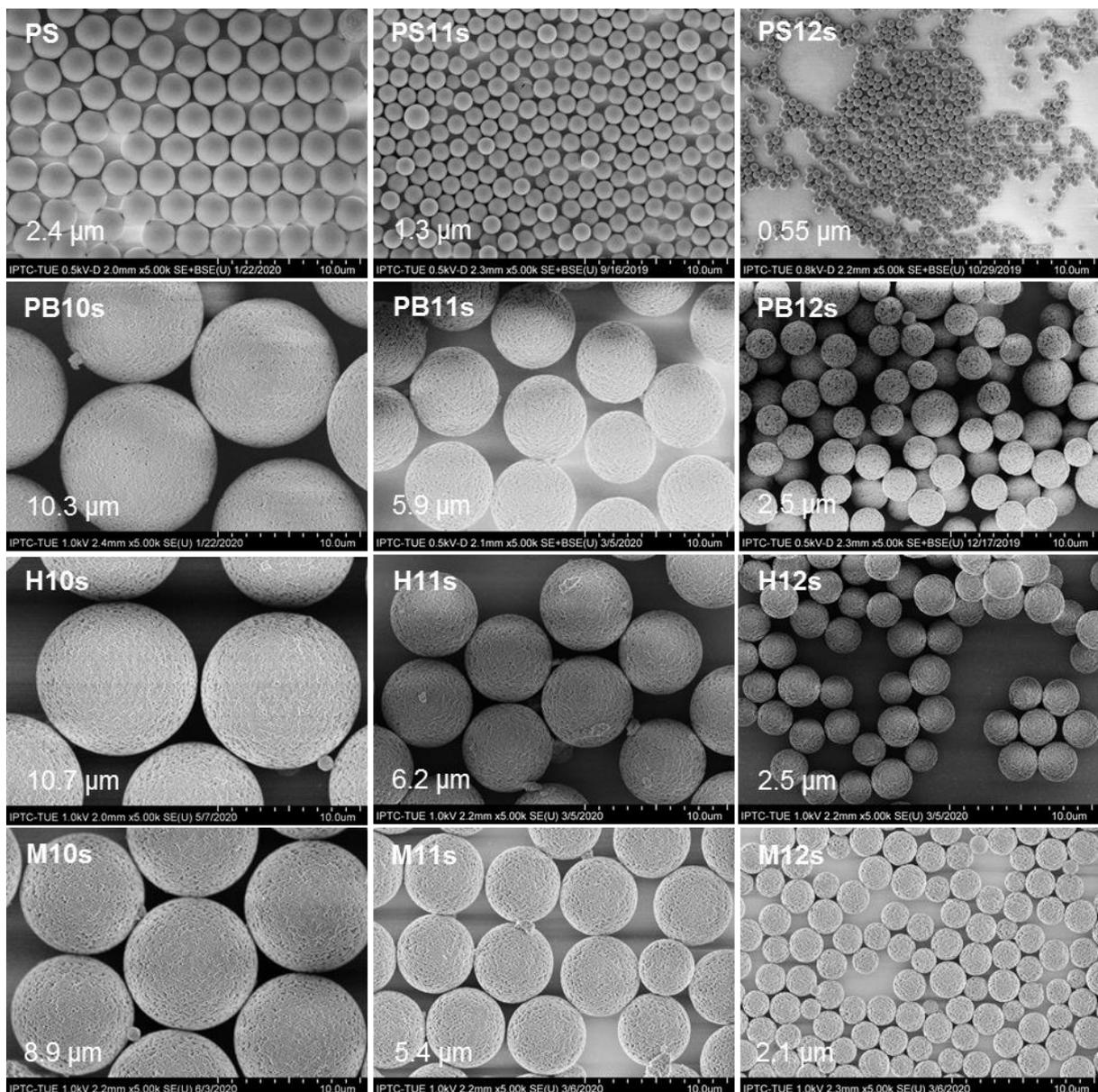


Abbildung 2.23: REM-Aufnahmen (5k) der Polystyrolpartikel **PS**, **PS11-12**, Polymerbeads **PB10-12s**, Hybridpartikel **H10-12s** und Silicapartikel **M10-12s**.

Polymerpartikel **PB11s** enthalten weniger unerwünschte Partikel kleineren Durchmessers als die größeren Polymerbeads **PB10s**. Bei der identischen Menge an eingesetztem Polystyrol, ist bei Polystyrol kleineren Durchmessers eine größere Anzahl an Partikeln sowie eine größere Oberfläche vorhanden. Damit werden die Monomere von den Keimpartikeln besser absorbiert und es verbleiben weniger Monomere in der wässrigen Phase, die in Form einer Suspensionspolymerisation reagieren können.^[92] Die aus dem Templat **PB11s** hergestellten Hybridpartikel **H11s** weisen einen Durchmesser von 6.2 μm auf, daraus gewonnene Silicapartikel **M11s** besitzen einen Durchmesser von 5.4 μm (Abbildung 2.23).

Polystyrolpartikel **PS12s**, die mit einem Stabilisator mit höherem Molekulargewicht ($M_w(\text{PVP})$: 360 000 g mol^{-1} , **PS**, **PS11s**: 40 000 g mol^{-1}) synthetisiert wurden, sind monodispers und weisen einen Durchmesser von nur 0.55 μm auf (**PS**: 2.4 μm , **PS11s**: 1.3 μm , Abbildung 2.23). Das Molekulargewicht der Polystyrolketten beträgt 2 893 g mol^{-1} . Daraus gewonnene Polymerbeads **PB12s** besitzen keinen einheitlichen Durchmesser. Im Mittel haben sie einen Durchmesser von 2.5 μm und sind porös. Ebenso sind die dazugehörigen Hybridpartikel **H12s** nicht einheitlich und weisen ebenfalls einen Durchmesser von 2.5 μm auf. Es ist anzunehmen, dass aufgrund der Standardabweichung nominal kein Unterschied der Durchmesser besteht. Die daraus resultierenden Silicapartikel **M12s** sind porös und besitzen einen Durchmesser von 2.1 μm .

Tabelle 2.6: Partikeldurchmesser und Molekulargewicht von Polystyrolpartikeln **PS11s-PS12s** sowie Durchmesser der daraus entstandenen Polymerbeads. ^a 100mol%. Molekulargewicht über DLS ermittelt

	d(PS) [μm]	M_w^a [g mol^{-1}]	d(PB) [μm]
PS11s	1.3	14 929	5.9
PS12s	0.55	2 893	2.5

Der Polystyrol Durchmesser kann durch einen Zusatz von DPE sowie durch Steigerung des Molekulargewichts des Stabilisators gesenkt werden und hat beim Aufquellen der Keime mit gleichbleibender Zusammensetzung der organischen Phase einen geringeren Polymerbeaddurchmesser zur Folge. Der Durchmesser sämtlicher in diesem Abschnitt synthetisierten Polystyrolpartikel wird beim Aufquellen zu Polymerbeads um den Faktor 4.3 gesteigert. Voraussetzung sind gleichbleibende Verhältnisse der organischen Phase (PS/AC 1:50 (w/v); AC/P 1:1.5 (v/v)). Die Korrelation der Partikeldurchmesser unter gleichbleibender Zusammensetzung des Reaktionsgemischs berichteten Tuncel *et al.* ebenfalls.^[92]

2.7 Chromatographische Eigenschaften

Poröse Silicapartikel werden zumeist als C_{18} -funktionalisierte Materialien in der Umkehrphasenchromatographie eingesetzt.^[15,101,102] Typische Anwendungsbereiche von Materialien mit Eigenschaften von Silicapartikeln **M10s** ist die Nutzung als Trennphasen in präparativen HPLC-Säulen, beispielweise zur großtechnischen Aufreinigung von Insulin oder Ribonukleinsäuren (RNA). Materialien mit Eigenschaften von Partikeln **M11s** hingegen werden standardmäßig in analytischen HPLC-Säulen eingesetzt. Die Auftrennung von Cannabinoiden stellt eine mögliche Applikation dar. Silicapartikel **M12s** sind für die Verwendung in Nanokapillarsäulen geeignet, die für Hochgeschwindigkeitsanalysen sowie Spurenanalytik genutzt werden.^[103]

Die im vorherigen Abschnitt synthetisierten Materialien **M10s**, **M11s** und **M12s** wurden mit Trimethoxy(octadecyl)silan (C_{18} -TMOS) in Toluol und Triethylamin als Base in einem Sol-Gel-Prozess C_{18} -funktionalisiert und in Trennsäulen gepackt. Die Prototypen wurden auf ihre chromatographischen Eigenschaften getestet sowie ihre Poreneigenschaften mittels I-SEC untersucht.

Morphologisch ist durch C_{18} -Funktionalisierung der Partikel keine Veränderung zu beobachten (Abbildung 2.24). Ebenso unterscheiden sich ^{29}Si - und ^{13}C -NMR-Spektren sowie DRIFT-Spektren von Partikeln **C18-M10s**, **C18-M11s** und **C18-M12s** nicht.

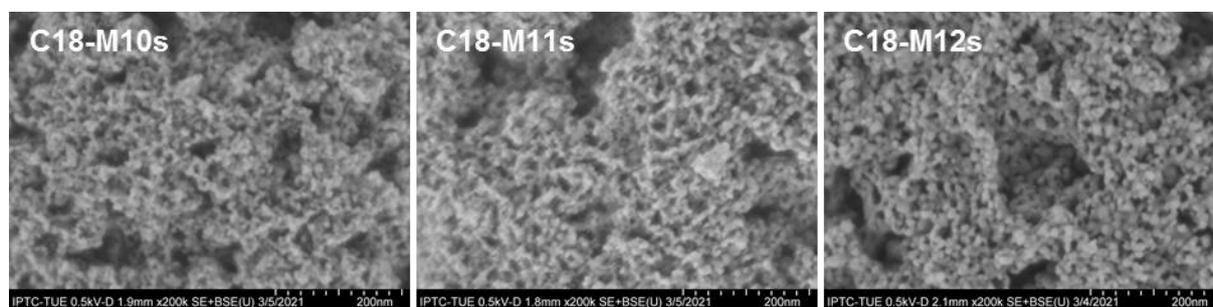


Abbildung 2.24: REM-Aufnahmen (200k) der C_{18} -funktionalisierten Silicapartikel **C18-M10s**-**C18-M12s**.

Die C_{18} -Reste der Funktionalisierung sind im DRIFT-Spektrum durch Valenz- und Deformationsschwingungen um 2926 cm^{-1} und bei 1463 cm^{-1} nachzuweisen (Abbildung 2.25). Jedoch hat aufgrund der Anwesenheit restlicher Silanolgruppen keine vollständige Funktionalisierung stattgefunden. Charakteristische Valenzschwingung sind durch die Bande bei 958 cm^{-1} sichtbar.

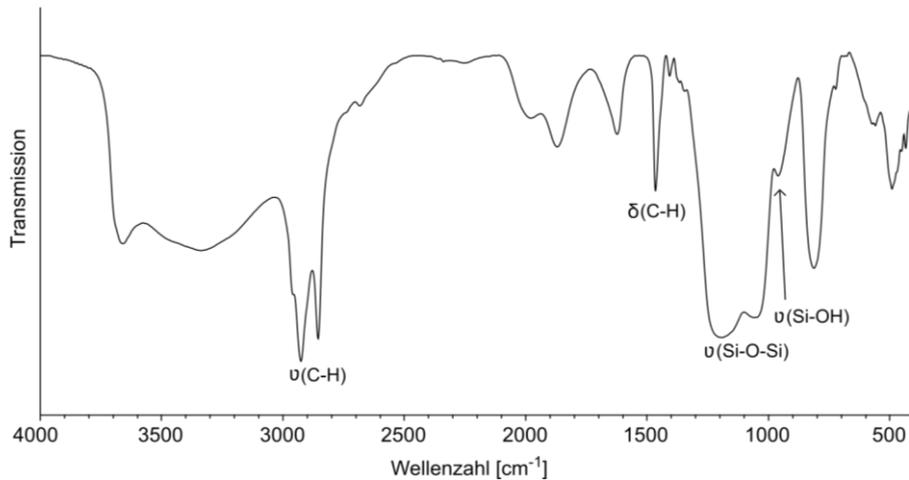


Abbildung 2.25: DRIFT-Spektrum der C₁₈-funktionalisierten Silicapartikel **C18-M11s**.

Die C₁₈-Ketten sind mobil und gleichmäßig verteilt, erkennbar an einem ausgeprägten Signal bei 30 ppm in den ¹³C-CP/MAS-Spektren. Ein sehr schwaches Signal bei 32 ppm zeigt wenige Domänen, in denen C₁₈-Funktionen durch räumliche Nähe in eine geordnete Konformation gezwungen werden.^[104] Durch Kreuzpolarisierung sind die T-Gruppen-Signale des verwendeten C₁₈-Alkoxysilans bei -49, -56 und -65 ppm in den ²⁹Si-CP/MAS-Spektren sehr ausgeprägt sichtbar. Aufgrund des überwiegend aus Q-Gruppen bestehenden Bulk-Materials sind die Peaks der T-Gruppen in den ²⁹Si-HPDEC/MAS-Spektren nur schwach erkennbar. Die Poreneigenschaften der Silicapartikel **C18-M10s-C18-M12s** wurden über I-SEC ermittelt (Tabelle 2.7).

Tabelle 2.7: Poreneigenschaften der Partikel **C18-M10s-C18-M12s** ermittelt über I-SEC.

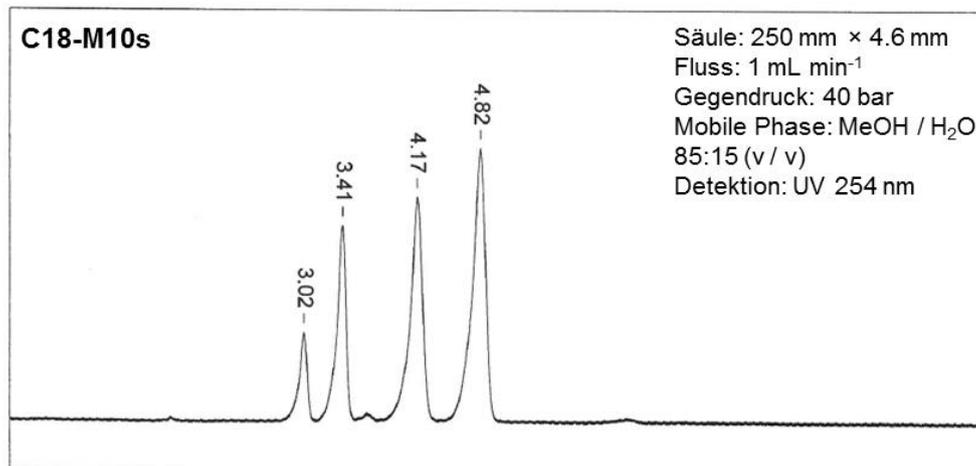
	C18-M10s	C18-M11s	C18-M12s
Partikeldurchmesser	8.9 μm	5.4 μm	2.1 μm
Porendurchmesser	137 Å	97 Å	89 Å
Totale Porosität	0.73	0.78	0.74
Porenvolumen	0.79 mL g ⁻¹	0.85 mL g ⁻¹	0.52 mL g ⁻¹
A_{I-SEC}	229 m ² g ⁻¹	353 m ² g ⁻¹	235 m ² g ⁻¹

Die totale Porosität der Partikel **C18-M10s-C18-M12s** ist ähnlich (≈0.75, Tabelle 2.7). Die Porendurchmesser, das Porenvolumen und die gemessene Oberfläche der Materialien unterscheiden sich stark und stehen über die Wheeler-Gleichung^[105] in Zusammenhang:

$$d_p = \frac{40\,000 \cdot V_p}{A_{I-SEC}} \quad (\text{Gl. 2.1})$$

II Polymerbeads: Synthese der Templatpartikel

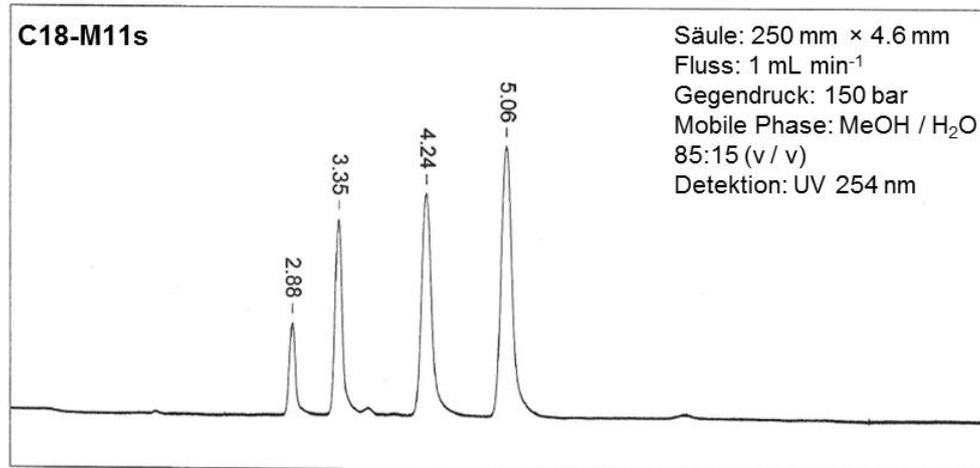
Die Materialien wurden auf ihr Trennverhalten als Umkehrphase in der HPLC untersucht. Die Trennphasen weisen eine hervorragende Trennleistung des Testgemischs bestehend aus Uracil, Phenol, *N,N*-Diethyl-*m*-toluamid und Toluol auf (Abbildungen 2.26, 2.27 und 2.28). Das Material **C18-M12s** mit den kleinsten Partikeln besitzt in Übereinstimmung mit der Theorie die höchste theoretische Bodenzahl (Theoretische Böden (N): 58 460 m^{-1} (**C18-M12s**), 41 073 m^{-1} (**C18-M11s**), 32 500 m^{-1} (**C18-M10s**)). Die umgekehrte Proportionalität zwischen theoretischer Bodenzahl und Partikelgröße besteht aufgrund kürzerer Diffusionswege mit abnehmendem Partikeldurchmesser. Gleichzeitig steigt der Gegendruck der Säule quadratisch mit dem Partikeldurchmesser an.^[106] Daher wurden Partikel **C18-M12s** statt in eine Trennsäule mit einer Länge von 250 mm in eine 100 mm lange Säule gepackt. Aufgrund des verwendeten niedrigeren Flusses sind die Retentionszeiten jedoch direkt mit den Retentionszeiten der Partikel **C18-M10s** und **C18-M11s** vergleichbar. Trotz der kürzeren Säule weisen Partikel **C18-M12s** den höchsten Gegendruck auf (240 bar, 150 bar (**C18-M11s**), 40 bar (**C18-M10s**)).



Analyt	Retentionszeit	Theoretische Böden
Uracil	3.02 min	32 500 m^{-1}
Phenol	3.41 min	30 994 m^{-1}
<i>N,N</i> -Diethyl- <i>m</i> -toluamid	4.17 min	25 215 m^{-1}
Toluol	4.82 min	27 543 m^{-1}

Abbildung 2.26: Chromatogramm der Partikel **C18-M10s**.

Partikel **C18-M11s** weisen das größte Retentionsvermögen auf, gefolgt von Partikeln **C18-M12s** und **C18-M10s** (Abbildungen 2.26, 2.27 und 2.28). Das Retentionsvermögen ist direkt proportional zur Oberfläche des Materials, da mit einer größeren Oberfläche mehr Wechselwirkungen mit den Analyten stattfinden können. Die mittels I-SEC gemessene Oberfläche $A_{\text{I-SEC}}$ bestätigt den Trend des Retentionsvermögens (Tabelle 2.7).



Analyt	Retentionszeit	Theoretische Böden
Uracil	2.88 min	41 073 m ⁻¹
Phenol	3.35 min	40 915 m ⁻¹
<i>N,N</i> -Diethyl- <i>m</i> -toluamid	4.24 min	34 220 m ⁻¹
Toluol	5.06 min	40 030 m ⁻¹

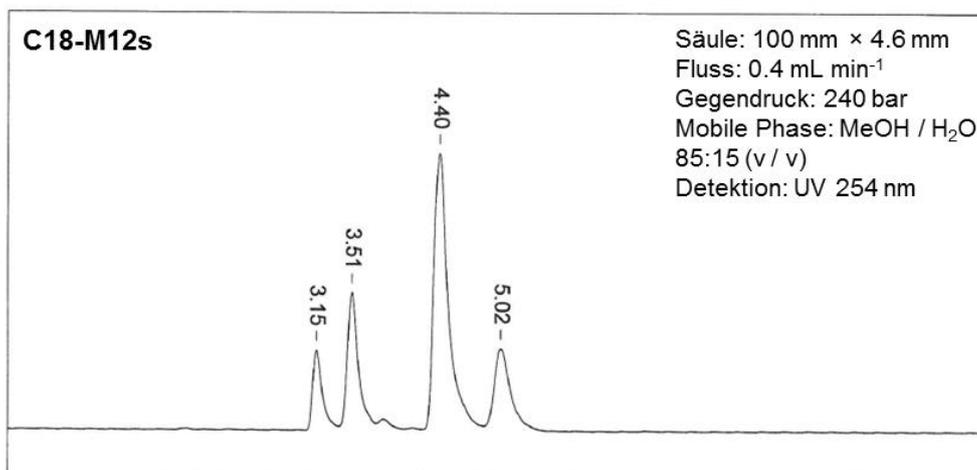
Abbildung 2.27: Chromatogramm der Partikel **C18-M11s**.

Die zur Testung der Trennsäulen verwendeten Komponenten geben über die Art ihrer Wechselwirkungen mit der Säule eine zusätzliche Auskunft über Eigenschaften der Materialien und ergeben für jede Trennsäule ein individuelles Peakpattern (Abbildungen 2.26, 2.27 und 2.28). Diethyltoluamid als schwache Base ermöglicht Aussagen über die Acidität der stationären Phase. Es wurde nach der C₁₈-Funktionalisierung kein Endcapping vorgenommen, sodass einige Silanolgruppen an der Partikeloberfläche vorhanden sind (Abbildung 2.25). Die Retentionszeit des Diethyltoluamids steigt von der Trennsäule der Partikel **C18-M10s** über **C18-M11s** zu **C18-M12s** an. Damit besitzt das Material **C18-M12s** die acidesten Eigenschaften. Der Analyt Uracil wird als Totzeitmarker verwendet, da Uracil als polares Molekül keine Wechselwirkungen mit C₁₈-funktionalisierten Phasen eingeht. Die Retentionszeit von Uracil korreliert folglich mit dem Porenvolumen des Materials und zeigt mit einer raschen Diffusion ein kleines Porenvolumen an. Aufgrund der restlichen Silanolgruppen wird Uracil jedoch an den Trennphasen retardiert und es kann keine Beziehung zum mittels I-SEC ermittelten Porenvolumen hergestellt werden.

Phenol gibt durch seine schwach sauren Eigenschaften Auskunft über die polare Selektivität der Säule. Säulen mit hoher polarer Selektivität retardieren polare Analyte stärker als neutrale Analyte. Die Hydrophobie einer Trennphase kann mit dem Analyt Toluol abgeschätzt werden. Je hydrophober eine stationäre Phase, desto später eluiert Toluol. Demnach steigt die Hydrophobie von Material **C18-M10s** über **C18-M12s** zu **C18-M11s**. Bestätigt wird dieses Ergebnis von dem ebenfalls in dieser Reihenfolge ansteigenden Kohlenstoffgehalt (Tabelle 2.8).

Tabelle 2.8: Stickstoff-, Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt der Partikel **C18-M10s-C18-M12s**.

	N [%]	C [%]	H [%]
C18-M10s	0.2	12.9	2.6
C18-M11s	0.3	15.0	3.0
C18-M12s	0.0	13.4	2.9



Analyt	Retentionszeit	Theoretische Böden
Uracil	3.15 min	58 460 m ⁻¹
Phenol	3.51 min	58 243 m ⁻¹
<i>N,N</i> -Diethyl- <i>m</i> -toluamid	4.40 min	49 308 m ⁻¹
Toluol	5.02 min	48 459 m ⁻¹

Abbildung 2.28: Chromatogramm der Partikel **C18-M12s**.

2.8 Applikation

Die Hanfpflanze *Cannabis sativa* enthält 113 Phytocannabinoide, darunter die bekanntesten Δ^9 -Tetrahydrocannabinol (THC) und Cannabidiol (CBD) (Abbildung 2.29).^[107] Das für seine berauschende Wirkung bekannte THC war lange illegal, wird in den letzten Jahren jedoch in einer zunehmenden Zahl an Ländern zur medizinisch indizierten Schmerzbehandlung legalisiert.^[108] CBD, als im Gegensatz zu THC nicht psychoaktivem Cannabinoid, stellte in letzter Zeit einen Trend der Nahrungsmittelergänzungsindustrie dar. Es gilt beispielsweise als entzündungshemmend und angstlösend.^[109,110]

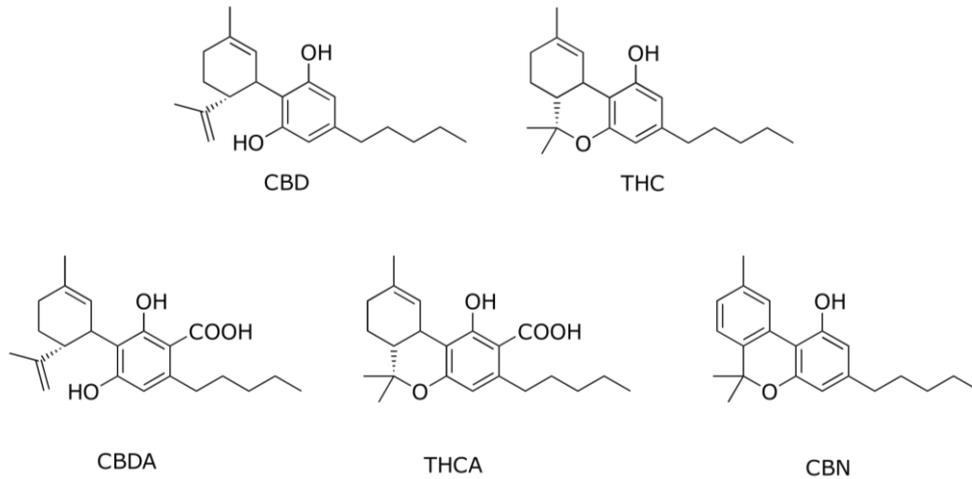


Abbildung 2.29: Strukturformeln der Cannabinoide CBD, CBDA, CBN, THC, THCA.

CBD Produkte sind streng reglementiert und müssen einen THC-Gehalt von unter 0.2% aufweisen, um nicht unter das Betäubungsmittelgesetz zu fallen. Grenzwertüberschreitungen führten häufig dazu, dass die Produkte vom Markt genommen werden mussten.^[111] Die Auftrennung der Cannabinoide stellt damit ein aktuelles Trennproblem dar.

Die Trennsäule **C18-M11s** wurde verwendet, um ein Gemisch aus THC, CBD, Cannabidiol-säure (CBDA), Δ^9 -Tetrahydrocannabinolsäure (THCA) und Cannabinol (CBN) aufzutrennen.

Die Umkehrphase **C18-M11s** trennt das Gemisch aus CBD, CBDA, CBN, THC, THCA erfolgreich auf (Abbildung 2.30). Auch die strukturell ähnlichen Moleküle CBD und CBDS sowie THC und THCA werden getrennt.

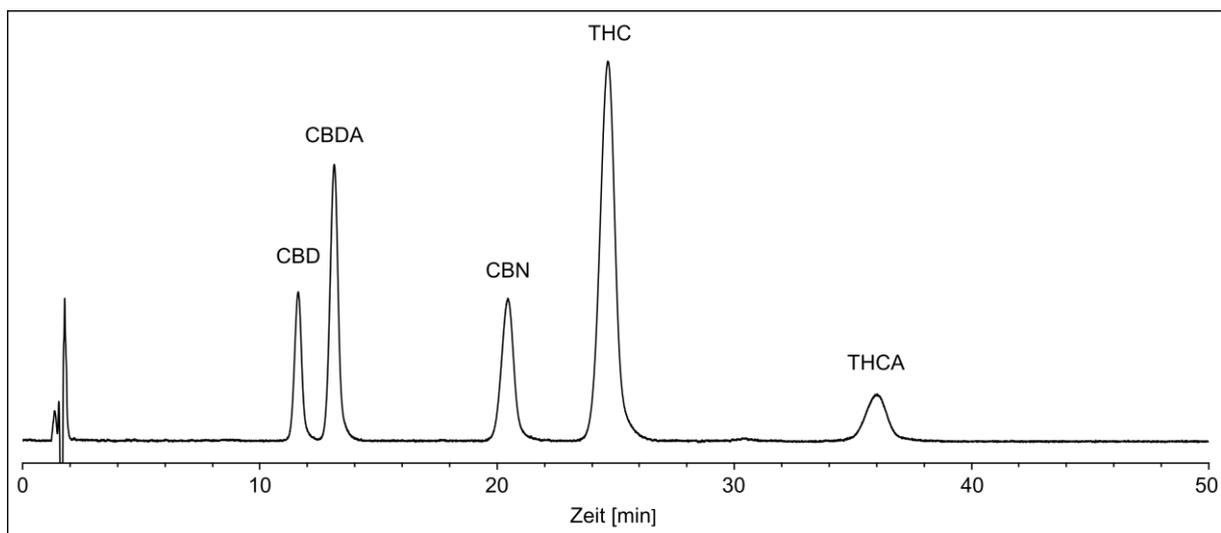


Abbildung 2.30: Chromatogramm der Trennung eines Gemischs der Cannabinoide CBD, CBDA, CBN, THC, THCA über die Trennphase **C18-M11s**. Mobile Phase: Acetonitril/H₂O 59:41 (v/v) mit 0.1% Ameisensäure, Fluss: 1.8 mL min⁻¹, Gegendruck: 220 bar, Detektion: UV 210 nm.

2.9 Schlussfolgerung

Die Durchmesser und Kettenlängen des eingesetzten Polystyrols sind entscheidende Faktoren bei der Einstellung des gewünschten Polymerbeaddurchmessers. Dabei darf ein geringer Partikeldurchmesser nicht zulasten eines hohen Molekulargewichts der Polymerketten fallen, da sich Polystyrolketten mit großem Molekulargewicht in Impfsuspensionspolymerisationen nicht ausreichend entknäulen können. In dem komplexen System zur Herstellung poröser Templatpartikel gilt es die unterschiedlichen Wechselwirkungen von Polystyrol, Monomeren, Porogenen und entstehendem Copolymer zu beherrschen, um Templatpartikel mit den gewünschten Eigenschaften zu erhalten. Die Verwendung von DBP als Aktivator in der Synthese der Polymerpartikel ist essentiell, um Phasentrennungen zu vermeiden und sphärische, poröse Polymerbeads zu synthetisieren. Ebenso spielt das Verhältnis von Polystyrol zu organischer Phase eine entscheidende Rolle und ist auf die Kettenlänge des verwendeten Polystyrols anzupassen. Poreneigenschaften der Beads können über das Volumen der Porenbildner Toluol und Cyclohexanol beeinflusst werden. Die Porosität der Polymerbeads hat allerdings keinen Einfluss auf die Porosität daraus resultierender Silicapartikel. Der Templatdurchmesser und damit der Durchmesser der Silicapartikel kann hingegen durch Steigerung des Acrylatvolumens vergrößert werden.

Mit einer organischen Phase in unveränderter Zusammensetzung ist eine Steuerung der Polymerbeaddurchmesser bereits über den Durchmesser der Saatpartikel möglich. Die in dieser Arbeit gewählte Zusammensetzung der organischen Phase liefert eine Steigerung des Polystyrols durchmessers um den Faktor 4.3.

Die Polymerbeads ähneln idealerweise den favorisierten Eigenschaften des finalen Silicapartikels, da Silica das Templat umhüllt und es in seiner Form nachbildet. Nach einer C₁₈-Funktionalisierung weisen die Materialien hervorragende Trenneigenschaften als Umkehrphasen in der HPLC auf.

III Innovative Synthesepfade

Polymerbeads aus GMA-EDMA-Copolymer (**PB**) bieten hervorragende Möglichkeiten gewünschte Porengrößen einzustellen. Jedoch ist für den Einsatz als Templat zur Synthese poröser Silicapartikel stets eine polymeranaloge Reaktion zur Modifizierung der Oberfläche nötig. Die Substitution des Monomers GMA durch ein Monomer mit einer hohen Attraktivität gegenüber Silica, wäre vorteilhaft. Dies ermöglicht die unmittelbare Umsetzung der synthetisierten Polymerbeads im Sol-Gel-Prozess. Als problematisch stellt sich die Polarität vieler Monomere dar. Hydrophile Moleküle weisen eine erhöhte Löslichkeit in der zum Aufquellen der Keimpartikel verwendeten kontinuierlichen wässrigen Phase auf und sind zudem nicht kompatibel zur Absorption in unpolare Saatpartikel. Lewandowski *et al.* scheiterten an der Synthese von Polymerbeads aus Methacrylsäure und EDMA aufgrund der Hydrophilie der Methacrylsäure und mussten auf einen Umweg zurückgreifen.^[112] Die Synthese gelang mit dem ausreichend hydrophoben Monomer *tert*-Butylmethacrylat und der nachfolgenden Abspaltung der säurelabilen Schutzgruppe.

Ziel dieses Kapitels ist die Untersuchung einer alternativen Syntheseroute unter Verwendung von Monomeren, die für den Sol-Gel-Prozess kompatible funktionellen Gruppen tragen, GMA ersetzen und die zusätzliche Synthesestufe der Modifizierung obsolet machen.

3.1 Austausch der funktionellen Gruppe

Kriterien für die Monomerauswahl stellen sowohl im Molekül vorhandene Reste, wie auch eine geringe Löslichkeit in Wasser dar. Als funktionelle Gruppe ist eine Doppelbindung zur radikalischen Polymerisation mit dem Quervernetzer EDMA nötig, zusätzlich sollte eine Amino- oder Alkoxysilanfunktion vorhanden sein. Durch die Bifunktionalität der Monomere ist die Synthese anspruchsvoll. Die Reaktivität einer funktionellen Gruppe muss über die sorgfältige Steuerung der Reaktionsbedingungen geringgehalten werden, um Nebenreaktionen zu vermeiden.

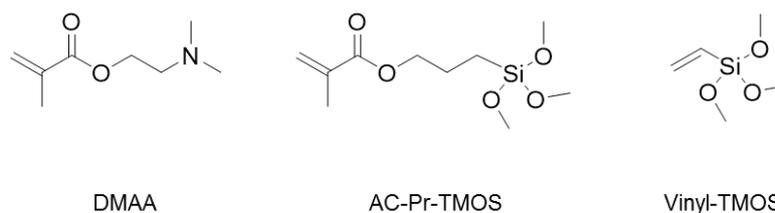
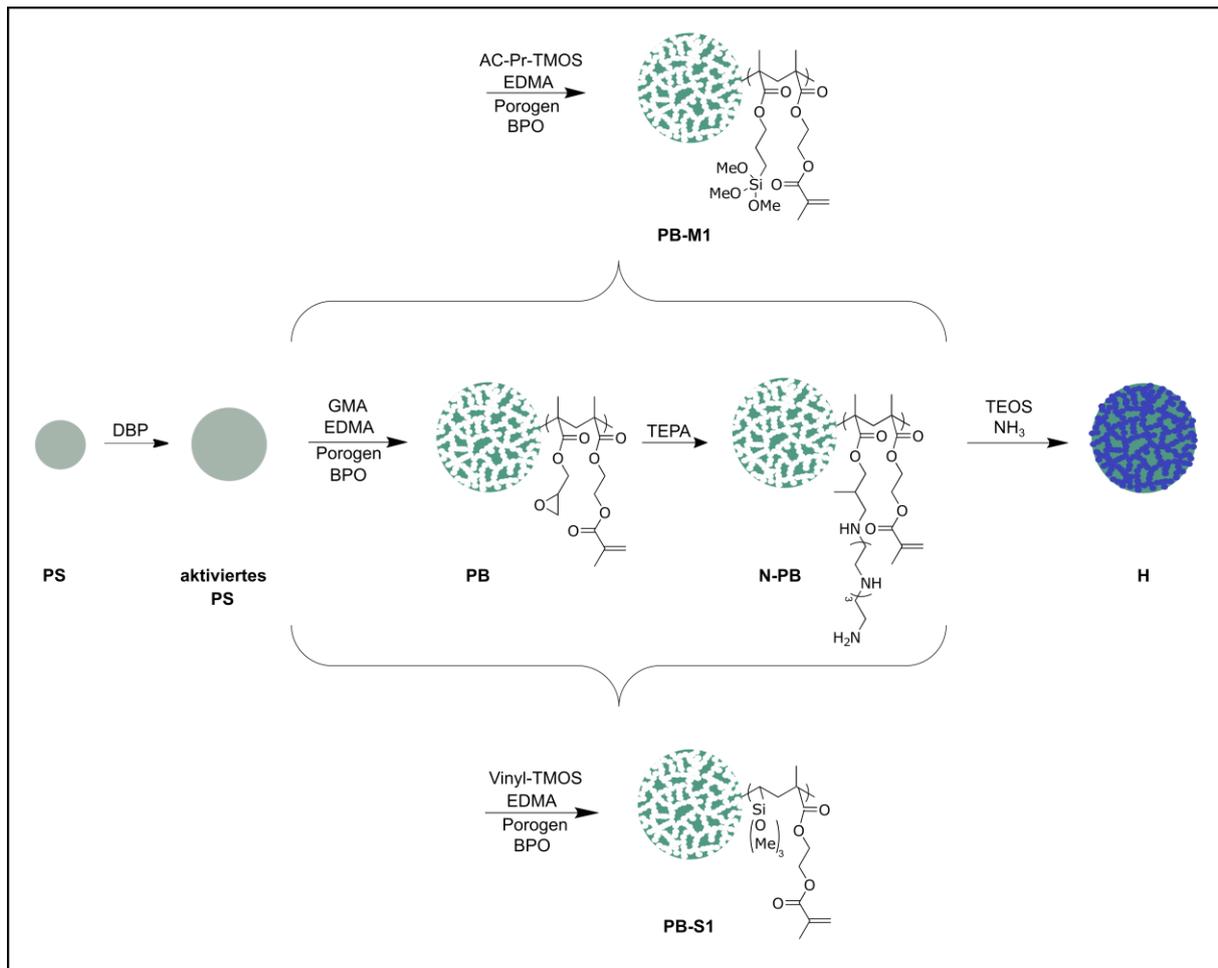


Abbildung 3.1: Als Ersatz für GMA untersuchte Monomere Dimethylaminoethylmethacrylat (DMAA), Trimethoxysilylpropylmethacrylat (AC-Pr-TMOS) und Trimethoxyvinylsilan (Vinyl-TMOS).

III Innovative Synthesepfade

Dimethylaminoethylmethacrylat (DMAA) wurde exemplarisch als Monomer mit einer Aminofunktion getestet (Abbildung 3.1). Eine erfolgreiche Synthese der Polymerbeads blieb aufgrund einer zu hohen Wasserlöslichkeit jedoch aus. Die Monomere Trimethoxysilylpropylmethacrylat (AC-Pr-TMOS) und Trimethoxyvinylsilan (Vinyl-TMOS) dienten der Untersuchung der Alkoxy-silanfunktion als Ankergruppe für den folgenden Sol-Gel-Prozess. Zur Anbindung im Polymerbead wurde die Vinyl- bzw. Acrylatfunktion untersucht.



Schema 3.1: Verkürzung des Syntheseschemas durch die Substitution von Glycidylmethacrylat (GMA) durch Trimethoxysilylpropylmethacrylat (AC-Pr-TMOS) oder Trimethoxyvinylsilan (Vinyl-TMOS). DBP: Dibutylphthalat; EDMA: Ethylenglycoldimethacrylat; BPO: Dibenzoylperoxid; TEPA: Tetraethylenpentamin; TEOS: Tetraethylorthosilicat; **PS**: Polystyrol; **PB**: Polymerbead; **N-PB**: aminofunktionalisiertes Polymerbead; **H**: Hybridpartikel.

Polystyrolpartikel **PS** wurden mit DBP aktiviert und anschließend mit einer organischen Phase aufgequollen. Das Monomer GMA wurde in Polymerpartikeln **PB-M1** durch AC-Pr-TMOS als Monomer und in Partikeln **PB-S1** durch das Monomer Vinyl-TMOS ersetzt (Schema 3.1). Die organische Phase wurde zum Aufquellen der Polystyrolkeime in Bezug auf die bisherigen verwendeten Volumina in der Standardzusammensetzung (PS/AC 1:50 (w/v); AC/P 1:1.5 (v/v)) belassen. Die polymeranaloge Reaktion zur Funktionalisierung der Polymerpartikel mit TEPA

kann durch die eingeführte Alkoxysilanfunktion entfallen. Die synthetisierten Polymerbeads wurden im Sol-Prozess eingesetzt und anschließend bei 600 °C zu Silicapartikeln umgesetzt (LM: Isopropanol, 6 M H₂O, 0.04 M NH₃, 10.8 mmol g⁻¹ TEOS). Zusätzlich wurden auch die Polymerbeads kalziniert, um zu ermitteln, wie hoch der tatsächlich ins Polymernetzwerk eingebaute Silica-Anteil ist (**Mk-M1**, **Mk-S1**).

Polymerbeads **PB-M1** besitzen einen Durchmesser von 8.2 µm, weisen wenige Makroporen auf und zeigen eine angeraute Oberfläche (Abbildung 3.2). Teilweise sind an die Partikel angewachsene polymere Strukturen sichtbar. Die daraus synthetisierten Hybridpartikel **H-M1** weisen einen Durchmesser von 8.4 µm und eine nanopartikuläre Oberflächenmorphologie auf.

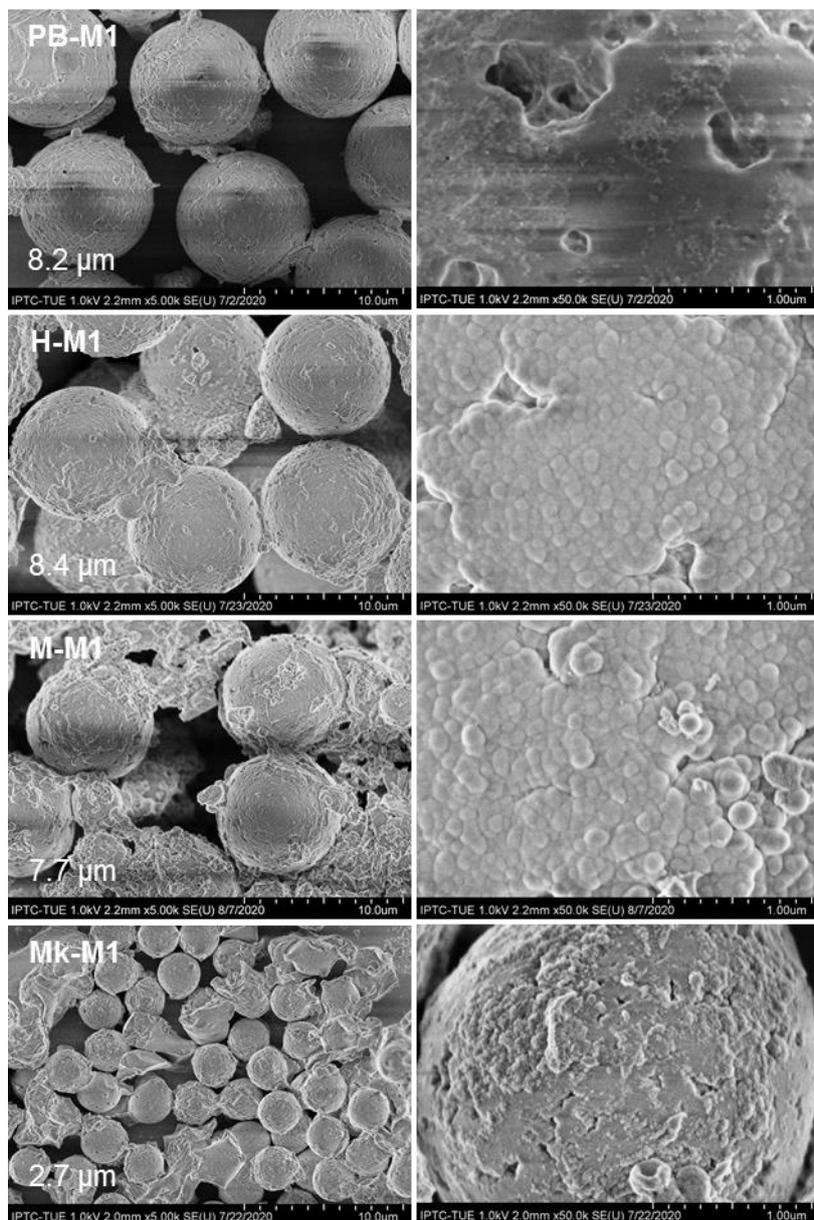


Abbildung 3.2: REM-Aufnahmen (5k und 50k) der Polymerpartikel **PB-M1**, Hybridpartikel **H-M1**, Silicapartikel **M-M1** und Silicapartikel **Mk-M1** aus den kalzinierten Polymerpartikeln.

Aufgrund der fehlenden Poren ist Silica nicht ausschließlich am Templat, sondern zusätzlich unabhängig von den vorgelegten Polymerpartikeln kondensiert. Silicapartikel **M-M1** weisen einige dieser polymeren Strukturen auf (Abbildung 3.2). Zusätzlich sind mehrere Hüllenfragmente einer Silicaschale als Bruchstücke aufzufinden. Kalzinieren der Polymerbeads **PB-M1**, generiert Silicapartikel **Mk-M1** mit einem Durchmesser von $2.7 \mu\text{m}$ ($10 \mu\text{m}^3$). Für Polymerpartikel **PB-M1** errechnet sich ein Volumen von $289 \mu\text{m}^3$ ($8.2 \mu\text{m}$). Unter Berücksichtigung, dass AC-Pr-TMOS einen Volumenanteil von 40% an der Mischung beider Monomere hat, weisen kalzinierte Polymerpartikel **Mk-M1** lediglich 9% des erwarteten Volumens auf. Damit wird bestätigt, dass viele Monomere in der wässrigen Phase hydrolysieren und kondensieren und nicht am Quellprozess teilnehmen.

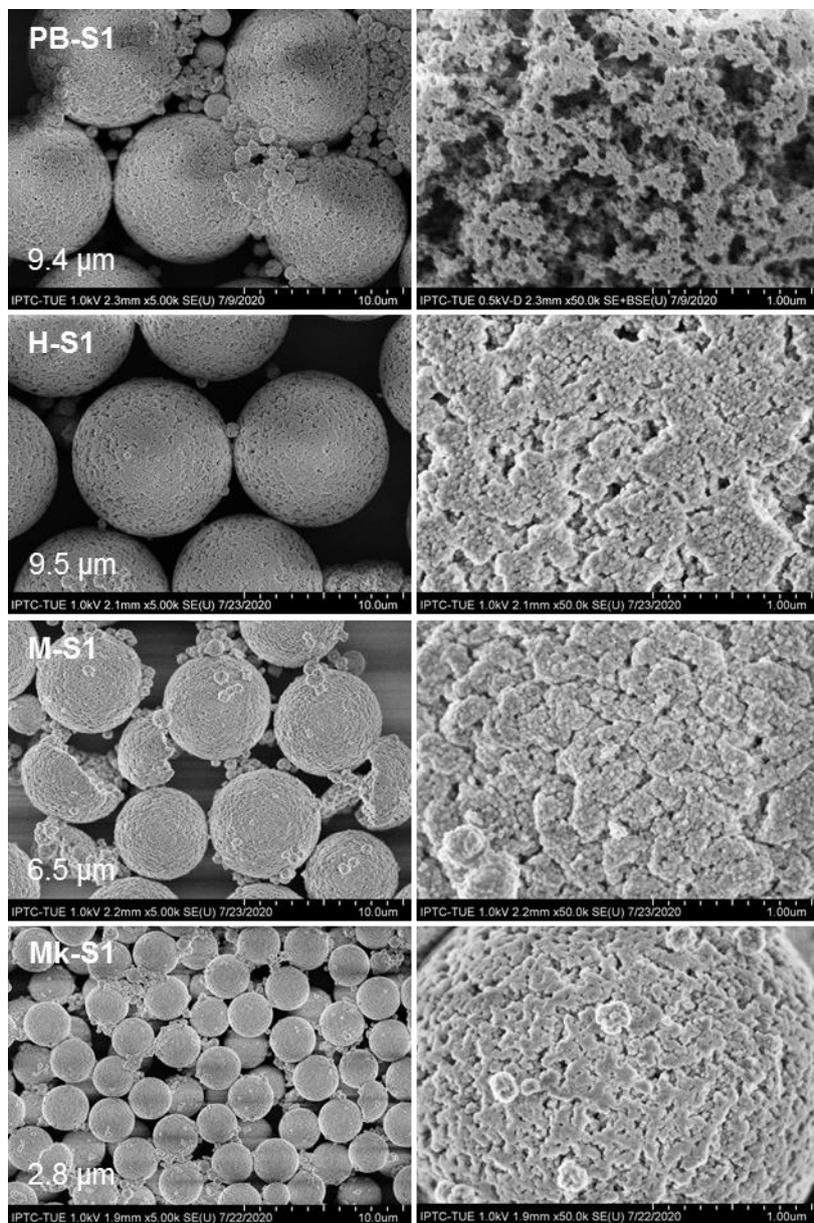


Abbildung 3.3: REM-Aufnahmen (5k und 50k) der Polymerpartikel **PB-S1**, Hybridpartikel **H-S1**, Silicapartikel **M-S1** und Silicapartikel **Mk-S1** aus den kalzinierten Polymerpartikeln.

Die Polymerbeads **PB-S1** weisen einen Durchmesser von 9.4 μm auf und sind porös (Abbildung 3.3). Neben den außergewöhnlich monodispersen Partikeln, sind zusätzliche kleine, ebenfalls poröse Partikel vorhanden. Nach dem Sol-Gel-Prozess zeigen Hybridpartikel **H-S1** mit einem Durchmesser von 9.5 μm eine Oberfläche, bestehend aus vielen kleinen sich anlagernden Silicapartikeln im Nanometerbereich. Kalzinieren reduziert die Partikelgröße von Silicapartikeln **M-S1** auf 6.5 μm . Werden Polymerbeads **PB-S1** kalziniert, entstehen Partikel **Mk-S1** mit einem Durchmesser von 2.8 μm (Abbildung 3.3). Die kleinen, porösen Partikel bleiben erhalten. Womit bestätigt wird, dass auch dieses Silanmonomer in der wässrigen Phase zusätzliche Partikel bildet.

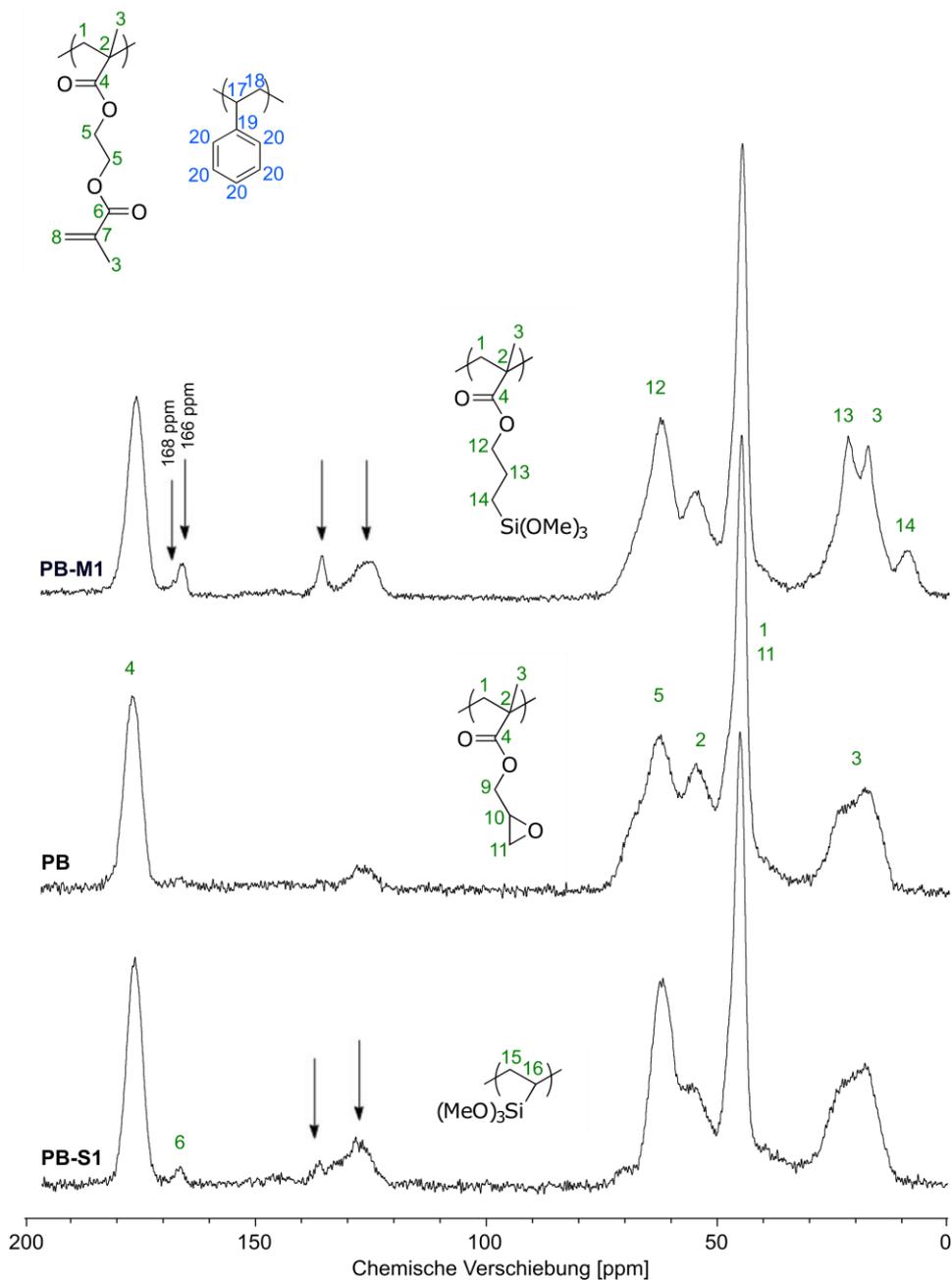


Abbildung 3.4: ^{13}C -CP/MAS-Spektren der Polymerpartikel **PB-M1**, **PB** und **PB-S1**.

Abbildung 3.4 zeigt neben den ^{13}C -CP/MAS-Spektren von Polymerpartikeln **PB-S1** und **PB-M1** vergleichend ein Spektrum des Copolymers aus GMA und EDMA (**PB**). Das Spektrum von Polymerbeads **PB-M1** bestätigt die erfolgreiche Reaktion von AC-Pr-TMOS und EDMA. Die aliphatischen Kohlenstoffatome von AC-Pr-TMOS ergeben Signale bei 9 (**14**), 22 (**13**) und 63 ppm (**12**). Bei 136 und 127 ppm zeigen sich Resonanzen unpolymerisierter Doppelbindungen. Die benachbarte Carbonylgruppe weist ein Signal bei 166 ppm auf. Das weniger intensive, tieffeldverschobene Signal bei 168 ppm deutet auf ein zweites Monomer hin. Die Peaks sind nicht eindeutig jeweils einem Monomer zuzuordnen. Signale einer unpolymerisierten Doppelbindung sind für AC-Pr-TMOS jedoch nur über Anbindung ins Polymernetzwerk durch Kondensation der Silanfunktion in wässriger kontinuierlicher Phase zu erklären. Das Spektrum von Polymerbeads **PB-S1** weist keine Peaks auf, die eindeutig Vinyl-TMOS zuzuordnen sind. Lediglich Resonanzen des Quervernetzers EDMA sind sichtbar. Die Signale unpolymerisierter Doppelbindungen bei 136 ppm und 127 ppm sind intensiver als im Spektrum von Polymerpartikeln **PB** und könnten Vinylgruppen zugeordnet werden. Jedoch ist die Resonanz bei 166 ppm einer Carbonylfunktion unpolymerisierter Acrylatgruppen zuzuordnen. Zuvor genannte Signale sind damit der Acrylatfunktion von EDMA zugehörig.

Das ^{29}Si -CP/MAS-Spektrum von Polymerbeads **PB-M1** weist T^0 - (-40 ppm), T^1 - (-48 ppm), T^2 - (-58 ppm) und T^3 - (-67 ppm) Gruppen auf (Abbildung 3.5). Folglich konnten Kondensationen der Methoxysilanfunktionen während der radikalischen Polymerisation des Acrylatrestes nicht verhindert werden. Lediglich ein kleiner Teil liegt unkondensiert als T^0 -Gruppe vor. Quantitativ bestehen laut ^{29}Si -HPDEC/MAS-Spektrum jeweils die Hälfte der Siloxane aus T^1 - und T^2 -Gruppen.

Alkylgruppen tragende T-Gruppen Siloxanverbindungen zeigen in ^{29}Si -CP/MAS-Spektren Signale bei -48, -58 und -65 ppm. Die Resonanzen Vinylgruppen tragender T-Gruppen Siloxanverbindungen sind aufgrund der Vinylgruppe in der ersten Koordinationssphäre des Siliciumatoms hochfeldverschoben (-64 ppm, -71 ppm, -81 ppm). Das Spektrum von Polymerpartikeln **PB-S1** weist durch die Peaks bei -50, -55, -71 und -79 ppm Signale in beiden Bereichen auf (Abbildung 3.5). Durch Polymerisation der Doppelbindungen von EDMA und Vinyl-TMOS sind Alkylgruppen vorhanden, jedoch wurden nicht alle Vinylgruppen tragenden Monomere in der radikalischen Polymerisation umgesetzt. Eine Zuordnung der Peaks ist durch die komplexe Signalstruktur nicht eindeutig möglich. Mit fortschreitender Hydrolyse und Kondensation der Silanfunktion entstehen für vorhandene Siliciumatome unterschiedliche chemische Umgebungen. Durch den zusätzlich im Molekül vorhandenen Vinylrest wird die Anzahl an unterschiedlichen Silicium-Spezies durch verschiedene Substituenten nach der Polymerisation zu Polymerpartikeln **PB-S1** nochmals gesteigert.

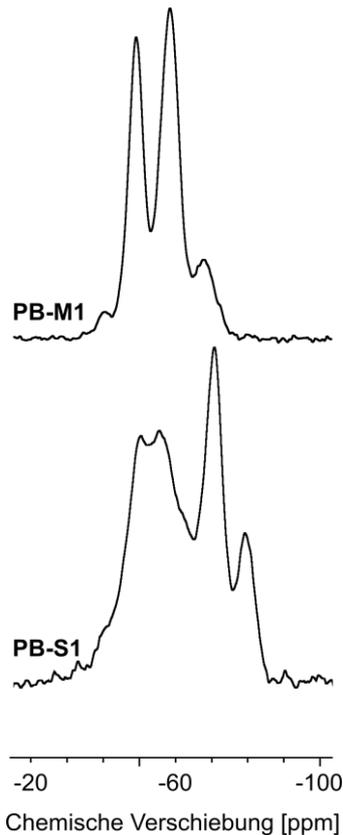


Abbildung 3.5: ^{29}Si -CP/MAS-NMR-Spektren der Polymerpartikel **PB-M1** und **PB-S1**.

Die Monomere AC-Pr-TMOS und Vinyl-TMOS wurden ebenfalls als Präkursor in einem Sol-Gel-Prozess mit aminofunktionalisierten Polymerbeads eingesetzt (**H21c**: AC-Pr-TMOS, **H21i**: Vinyl-TMOS). Dabei reagieren die Alkoxysilanfunktionen und weder die Acrylat- noch die Vinylfunktion werden angegriffen (DRIFT-Spektren s. Anhang, Abbildung 7.1). Verglichen mit den DRIFT-Spektren von Partikeln **H21c** und **H21i** zeigt sich die erfolgreiche Polymerisierung der Acrylatfunktion in Polymerpartikeln **PB-M1** durch eine Abnahme der C=C-Valenzschwingung bei 1639 cm^{-1} sowie der =CH-Deformationsschwingung bei 1322 cm^{-1} und der =CH₂-Deformationsschwingung bei 940 cm^{-1} (Abbildung 3.6). Die OH-Streckschwingungen zwischen 3700 cm^{-1} und 3100 cm^{-1} hingegen nehmen durch hydrolysierte Alkoxyfunktionen zu. Die typischen Banden von Siloxannetzwerken sind im Spektrum nicht vorhanden. Im Spektrum von Polymerbeads **PB-S1** nehmen die der Vinylfunktion zuzuordnenden Banden ab. C=C-Valenzschwingungen bei 1600 cm^{-1} , CH₂-Valenzschwingungen der Vinylgruppe bei 3064 cm^{-1} und der Oberton der Si-CH=CH₂-Gruppe bei 1933 cm^{-1} sind deutlich weniger intensiv verglichen mit dem Sol-Gel-prozessierten Material. Die Banden aliphatischer C-H-Deformationsschwingungen um 1473 und 1455 cm^{-1} sind hingegen deutlich intensiver. Restliche C=C-Valenzschwingungen bei 1636 cm^{-1} sind wie bereits in den ^{13}C -CP/MAS-Spektren auch in den DRIFT-Spektren beider Materialien sichtbar. Jedoch findet auch bei Polymerpartikeln **PB** aus copolymerisiertem GMA und EDMA keine vollständige Polymerisation der Acrylatfunktion statt.

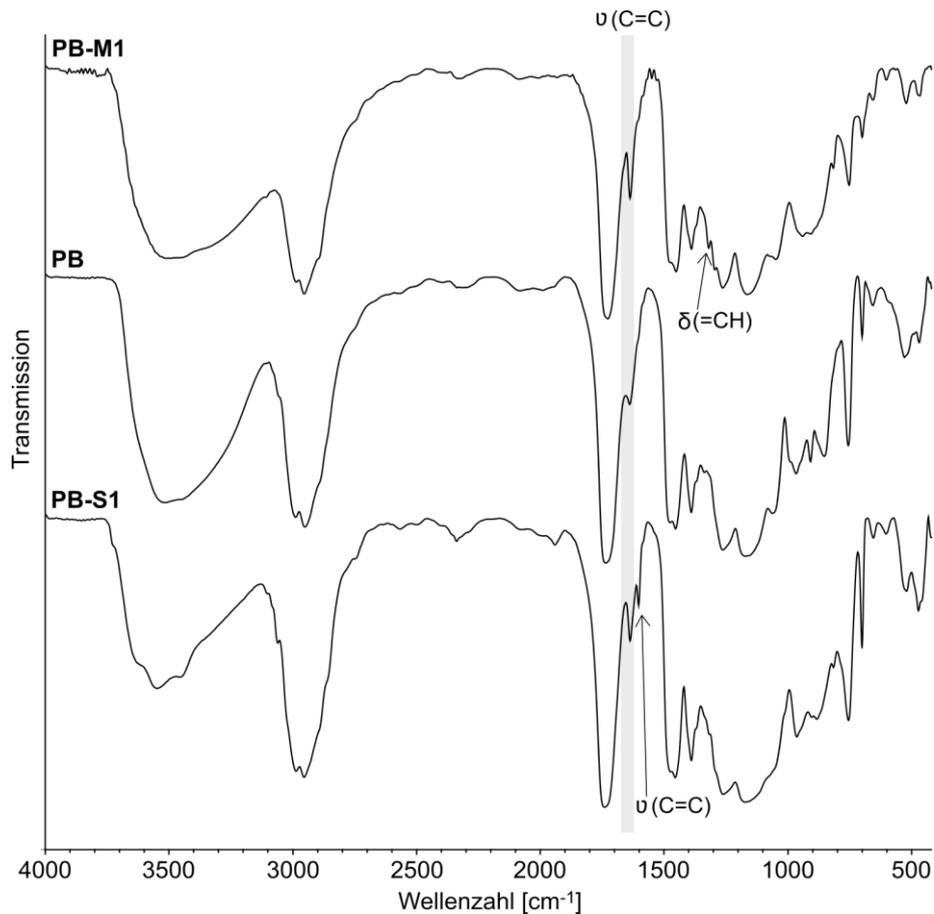


Abbildung 3.6: DRIFT-Spektren der Polymerpartikel **PB-M1**, **PB** und **PB-S1**.

3.2 Schlussfolgerung

Die Verwendung von Monomeren mit Alkoxysilanfunktion (AC-Pr-TMOS und Vinyl-TMOS) in der Polymerbeadsynthese ist möglich. Zwar findet unter Verwendung von AC-Pr-TMOS teilweise eine Kondensation des Alkoxysilanrests statt, sichtbar im ^{29}Si -CP/MAS-Spektrum von Polymerpartikeln **PB-M1**, jedoch belegt das DRIFT-Spektrum die Polymerisation der Acrylatfunktion. Entscheidend ist insbesondere die erfolgreiche Anlagerung von Silica-Spezies im Sol-Gel-Prozess. Jedoch gilt es künftig ein geeignetes Porogen für das AC-Pr-TMOS-EDMA-Copolymer zu finden. Toluol und Cyclohexanol stellen, anders als im Copolymer aus GMA und EDMA, keine geeigneten Porenbildner dar. Die Copolymerisation von Vinyl-TMOS und EDMA mit Verwendung von Cyclohexanol und Toluol als Porogene führt zu porösen Polymerpartikeln **PB-S1**. Die partielle radikalische Polymerisation der Vinylgruppe in Polymerpartikeln **PB-S1** wird sowohl durch die DRIFT- als auch ^{29}Si -CP/MAS-Spektren belegt. Es entstehen jedoch zusätzlich kleinere Partikel in der wässrigen Phase des Systems.

Nebenreaktionen der Acrylat-, Vinyl-, und Silanfunktionen in der kontinuierlichen wässrigen Phase gilt es künftig zu vermeiden. Schon eine geringe Wasserlöslichkeit eines Monomers resultiert in einer radikalischen Polymerisation in wässriger Lösung. Noch unpolymerisierte Monomere diffundieren in der Folge aus bereits gequollenen Partikeln zurück in die kontinuierliche Phase, um die Verschiebung des Gleichgewichts zu kompensieren.^[29] Die radikalische Polymerisation in wässriger Phase kann möglicherweise durch Zusatz von Natriumnitrit als wasserlöslichem Inhibitor verhindert werden. Wang *et al.* unterbanden damit die Lösungspolymerisation von Methylmethacrylat und wiesen einen wachsenden Partikeldurchmesser ihrer Polymerbeads aufgrund des geringeren Monomerverlusts nach.^[29] Potentielle Nebenreaktionen der Silanfunktion durch einen Sol-Gel-Prozess könnten durch eine Verlängerung der Alkylkette und die damit verbundene geringere Hydrolysegeschwindigkeit unterbunden werden.

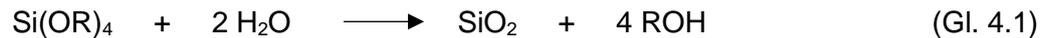
IV Sol-Gel-Prozess

Der Stöber-Prozess als spezielle Form des Sol-Gel-Prozesses ermöglicht eine einfache und kostengünstige Methode zur Herstellung von monodispersen, unporösen und sphärischen Silicapartikeln mit Durchmessern zwischen 0.05 und 2 μm .^[27] Der Prozess ist weitreichend untersucht und erlaubt über Steuerung der Reaktionsparameter die gezielte Beeinflussung des entstehenden Silicas. Jedoch stellt die Synthese mesoporöser Silicapartikel im Mikrometerbereich eine Herausforderung dar. Der Einsatz von *soft templates*, die über intermolekulare Interaktion Präkursoren organisieren oder *hard templates* aus rigideren Strukturen ist hierbei unumgänglich.^[113,114] Methoden unter Verwendung von *soft templates* führten lediglich zu Silicapartikeln mit Porendurchmessern bis circa 11 nm mit uneinheitlichen Partikeldurchmessern.^[115–117] Chen *et al.* gelang die erfolgreiche Synthese Mikrometer großer mesoporöser Silicapartikel, jedoch in einer mikrofluidischen Synthese unter Verwendung einer aufwändigen Apparatur.^[118] Die erfolgreiche Synthese durch den Einsatz eines *hard templates* konnten He *et al.* an mesoporösen Silicapartikeln mit Partikeldurchmessern von 6 μm zeigen.^[26] He verwendete mit Ethylendiamin funktionalisierte GMA-EDMA-Copolymerpartikel in einem Sol-Gel-Prozess unter Zugabe von TEOS und Tetra-*n*-butylammoniumbromid. Die Synthese gelang jedoch lediglich in kleinem Maßstab mit Ausbeuten von ≈ 100 mg und misslingt beim *Up-Scaling* des Prozesses. Grama *et al.* gelang die Synthese durch Einsatz von unfunktionalisierte GMA-EDMA-Copolymerpartikeln als Templat, gefolgt von einem sauer katalysierten Sol-Gel-Prozess.^[119–121] Gleiches gelang Xia *et al.* mit TEPA funktionalisierten GMA-EDMA-Copolymerpartikeln in einem basisch katalysierten Sol-Gel-Prozess.^[22,76] Jedoch werden in keiner der Arbeiten die Einflussmöglichkeiten über den Sol-Gel-Prozess auf das resultierende Material untersucht.

Ziel dieses Kapitels ist zunächst die Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen Templatpartikeln, Lösungsmittel, Präkursor und entstehendem Silica. Damit soll ein Verständnis für den Sol-Gel-Prozess in den Poren vorgelegter aminofunktionalisierter Polymerbeads erlangt werden, um den Prozess gezielt zu steuern. Die Grenzen der TEOS-, Wasser- und Ammoniak-Konzentration in der Synthese der Hybridpartikel, bestehend aus Polymerbead und Silica, werden ausgelotet und ihr Effekt auf Partikeldurchmesser- und morphologie ermittelt. Die Einflussmöglichkeiten über die Verwendung von Tetraalkoxysilan unterschiedlicher Alkylkettenlänge als Präkursoren auf das Material sollen untersucht und ihre Auswirkung auf die chromatographischen Eigenschaften der Trennphasen analysiert werden. Außerdem werden Funktionalisierungen der Partikel durch T-Silane beschrieben, um den Materialien gezielte Reaktivität zu verleihen. In der Synthese der Silicapartikel soll die Kalziniertemperatur als Reaktionsparameter untersucht und ihr Einfluss auf resultierende Partikeldurchmesser- und morphologie ermittelt werden.

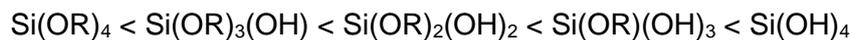
4.1 Grundlagen der Partikelsynthese mittels Sol-Gel-Prozess

Der Sol-Gel-Prozess kann sowohl sauer als auch basisch katalysiert werden. Im sauren Milieu entstehen bevorzugt kettenförmige Netzwerke, weshalb für die Partikelsynthese die basische Katalyse mit sich bildenden sphärischen Netzwerken bevorzugt wird. Der 1968 von Stöber beschriebene basisch katalysierte Sol-Gel-Prozess verwendet Tetraalkylorthosilicate als Präkursoren, die in Alkohol und Wasser als Lösungsmittel mit Ammoniak als Katalysator durch Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen zu Silica umgesetzt werden:^[27]



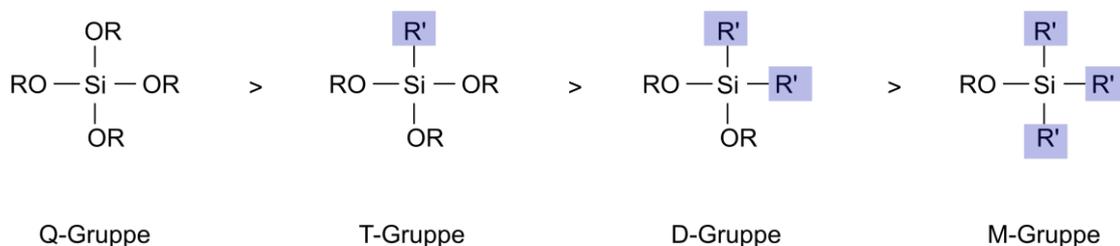
Dabei kann die Gesamtreaktionsgleichung in zwei Teilschritte gegliedert werden. Zunächst werden Alkoxysilane in einer nukleophilen Substitutionsreaktion mit Hydroxidionen zu Silanolen hydrolysiert. Im folgenden Schritt der Kondensation findet ebenfalls in einer nukleophilen Substitution die Verknüpfung von Silanolationen zu Siloxannetzwerken statt. Die Reaktionsgeschwindigkeiten von Hydrolyse und Kondensation sind abhängig von den Resten am Siliciumatom. Die Hydrolyse stellt den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktionskaskade dar.

Je stärker elektronenziehend ein Rest, desto geringer ist die Elektronendichte am Siliciumatom. Damit wird ein nukleophiler Angriff eines Hydroxidions oder eines Silanolationen begünstigt und die Reaktionsgeschwindigkeit von Hydrolyse und Kondensation in folgender Reihenfolge gesteigert:



Ebenso sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit von Hydrolyse und Kondensation mit steigender Anzahl an Kohlenstoffbindungen am Siliciumatom aufgrund der steigenden Elektronendichte:^[122,123]

R = H, Alkyl; R' = Alkyl



Schema 4.1: Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit von Hydrolyse und Kondensation in Abhängigkeit der Substituenten des Siliciums.

Die Nomenklatur bezieht die hydrolysierbaren Gruppen am Siliciumatom ein und benennt monofunktionale Silane als M-Gruppe, difunktionale Silane als D-Gruppe, trifunktionale Silane als T-Gruppe sowie quadrifunktionale Silane als Q-Gruppe (Schema 4.1).^[89,124]

Das im Sol-Gel-Prozess entstehende Silica ist beispielsweise über folgende Faktoren zu beeinflussen:^[27,122,125–127]

- Kettenlänge des Alkylrests am als Lösungsmittel verwendeten Alkohol
- Kettenlänge des Alkylrests am Alkoxysilan
- Ammoniak-Konzentration
- Wasser-Konzentration
- Temperatur

4.2 Grundlegende Reaktionsbedingungen

Das literaturbekannte Reaktionssystem^[22,76] aus mit TEPA funktionalisierten Polymerbeads und TEOS in Isopropanol wurde im zweiten Kapitel dieser Arbeit erfolgreich adaptiert. Die Einflussmöglichkeiten über variierte Reaktionsparameter auf das sich abscheidende Silica sind zahlreich und die Auswirkungen bisher nicht untersucht. Um einen Einfluss auf die Morphologie des Materials zu haben, muss der Ablauf der Reaktion bzw. der Ort der Reaktion beeinflusst werden. Der Sol-Gel-Prozess kann durch Bildung von Silicapartikeln in der Reaktionslösung mit anschließender Anlagerung an die Polymerpartikel ablaufen (Abbildung 4.1, links). Ebenso ist eine Diffusion von TEOS in die Templatporen mit anschließendem Sol-Gel-Prozess in den Poren denkbar. Dazu ist die Einflussnahme auf das Diffusionsverhalten von TEOS nötig. Im erstgenannten Fall, der Bildung von Silicapartikeln mit anschließender Anlagerung, ist der Stöber-Prozess als Konkurrenzreaktion zu beachten. Die Sogwirkung der aminofunktionalisierten Polymerpartikel auf die Silica-Spezies muss stark genug sein, um die Anlagerung zu garantieren und eine Bildung von unporösen Silicapartikeln unabhängig der Polymerbeads zu verhindern.

In diesem Abschnitt werden zunächst die Wechselwirkungen zwischen Templatpartikeln und Silica analysiert. Außerdem werden die Grenzen der Konzentrationen der grundlegend nötigen Reagenzien TEOS, Ammoniak und Wasser untersucht, sowie der Einfluss der Zugabe von TEOS mit einer Dosierate untersucht. Im Folgenden werden die zunächst entstehenden Silicapartikel im Nanometerbereich als Primärpartikel bezeichnet (Abbildung 4.1, rechts). Daraus aufgebaute Hybrid- bzw. Silicapartikel weisen einen Durchmesser im Mikrometerbereich auf.

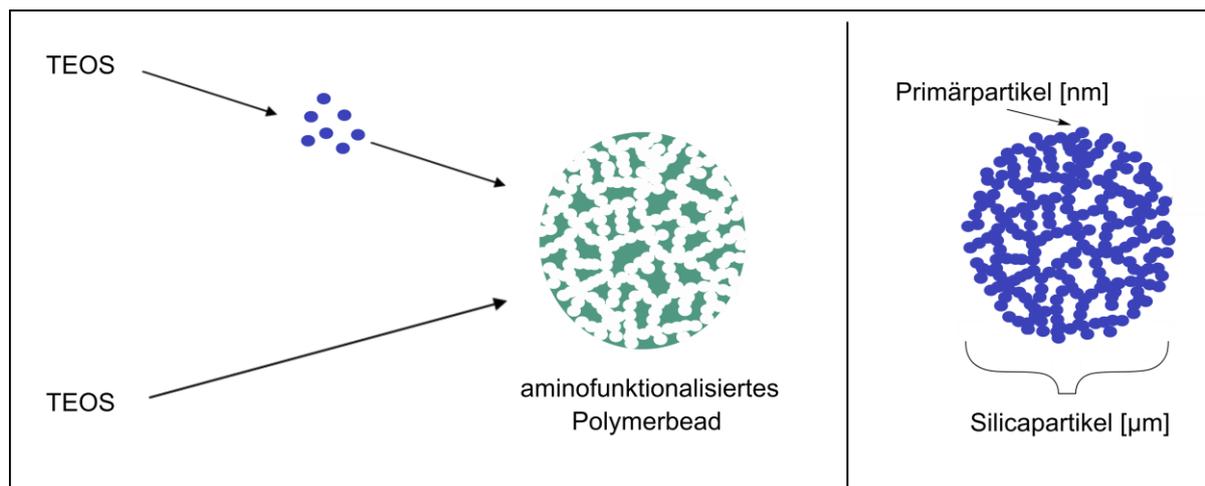


Abbildung 4.1: Denkbare Möglichkeiten des Ablaufs des Sol-Gel-Prozesses (links). Zunächst Bildung von Silicapartikeln, die sich anschließend anlagern (oben). Oder Diffusion von TEOS in die Templatporen mit nachgelagertem Sol-Gel-Prozess in den Templatporen (unten). Schematische Darstellung eines Silicapartikels (rechts). Zusammengelagerte Primärpartikel im Nanometerbereich bilden einen Mikrometer großen Silicapartikel.

Aminofunktionalisierung

Die Synthesestrategie beinhaltet die Funktionalisierung der Polymerbeads mit einem Pentamin bevor die Partikel im Sol-Gel-Prozess eingesetzt werden (Schema 2.1). Die polymeranaloge Reaktion stellt eine weitere Synthesestufe dar und wird auf ihren Einfluss untersucht. Daher werden zunächst vergleichend unfunktionalisierte Polymerpartikel im Sol-Gel-Prozess verwendet.

Unfunktionalisierte Polymerbeads wurden als Templat im Sol-Gel-Prozess zur Synthese von Hybridpartikeln **H13s** eingesetzt und anschließend bei 600 °C zu Silicapartikeln **M13s** kalziniert (Schema 2.1; LM: Isopropanol, 6 M H₂O, 0.04 NH₃, 12.2 mmol g⁻¹ TEOS). Verwendete Polymerbeads wiesen Durchmesser von 13.3 μm auf (vgl. **PB7d**, PS/AC 1:117 (w/v); AC/P 1:1.43 (v/v)).

Aus einem Sol-Gel-Prozess mit unfunktionalisierten Polymerpartikeln gewonnene Hybridpartikel **H13s** sind von Silica überzogen, zeigen eine nanopartikuläre Morphologie und einen Durchmesser von 13.9 μm (Abbildung 4.2). Aus TEOS entstehen kleine Silicapartikel, die sich an das unfunktionalisierte Polymerbead anlagern. An wenigen Stellen ist die Silicaschicht nicht geschlossen und das Templat unter einer Hülle aus Silica erkennbar.

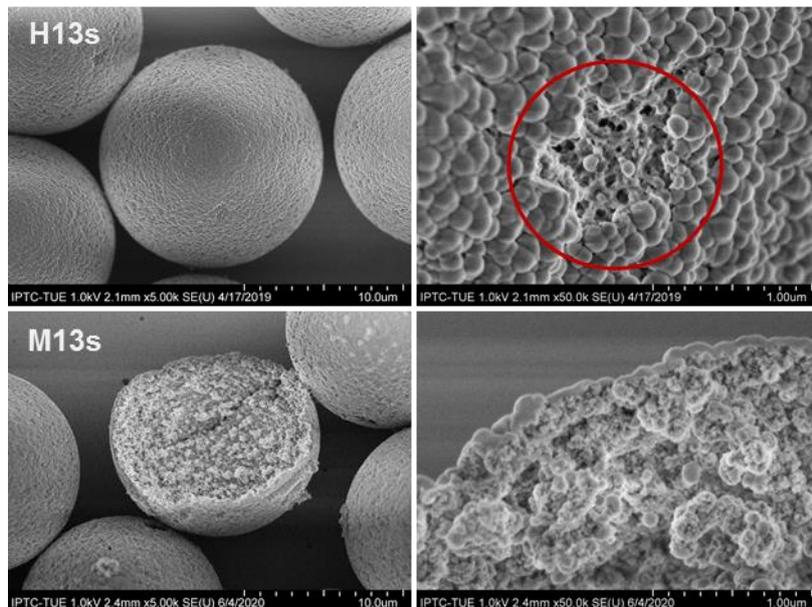


Abbildung 4.2: REM-Aufnahmen (5k und 50k) der Hybridpartikel **H13s** und der Silicapartikel **M13s**. Das Polymernetzwerk der Templatpartikel ist unter der Hülle aus Silica teilweise sichtbar (rote Markierung).

Durch Kalzinieren bei 600 °C wird das rein organische Templat vollständig entfernt. Zurück bleiben hohle Silicapartikel **M13s** mit einem Durchmesser von 12.8 µm. Die Silicahülle mit einer Dicke von ≈220 nm ist ausreichend stabil, sodass die Mehrzahl der Partikel intakt ist. Die innere Seite der Hülle besteht aus kleinen, agglomerierten Primärpartikeln (Abbildung 4.2). Der äußere Teil hingegen aus großen Silicapartikeln mit Durchmessern von ca. 130 nm. Durch die fehlenden Aminogruppen von TEPA an der Partikeloberfläche ist keine ausreichende Sogwirkung auf kleine, sich bildende Silica-Spezies gegeben. Die entstehenden Silicakeime wachsen daher unabhängig von den Templatpartikeln auf Durchmesser >100 nm und lagern sich anschließend an die Polymerpartikel an. Damit sind sie zu groß um tiefer in die Poren vorzudringen. Im Laufe des Sol-Gel-Prozesses entsteht mit der äußeren Silicahülle um die Polymerbeads eine Barriere und es können keine weiteren Partikel in die Poren des Templats eingelagert werden.

pH-Wert-Untersuchungen

Der Sol-Gel-Prozess ist stark vom pH-Wert des Reaktionsgemischs abhängig. Daher soll die Synthese zu Hybridpartikeln auf vorherrschende pH-Werte untersucht werden.

Unfunktionalisierte und aminofunktionalisierte Polymerpartikel wurden in Wasser dispergiert und der vorliegende pH-Wert ermittelt. Zusätzlich wurde der pH-Wert des Reaktionsgemischs nach Zugabe von TEOS und Ammoniak gemessen.

Unfunktionalisierte Polymerbeads reagieren in VE-Wasser leicht sauer (pH-Wert = 4.5). Reines VE-Wasser hingegen hat einen pH-Wert von 5.8. Der niedrigere pH-Wert rührt vermutlich von dem als Stabilisator in der Synthese der Polymerbeads verwendeten PVA her. Sind die Polymerbeads aminofunktionalisiert, reagieren sie in VE-Wasser hingegen basisch (pH-Wert = 8.1). Wird der pH-Wert statt mit einem pH-Meter mit pH-Testpapier unmittelbar nach Dispergieren der Polymerbeads in Wasser ermittelt, färben sich Bereiche, auf welchen sich Partikel ablagern und indizieren einen pH-Wert von 8. Bereiche, welche ausschließlich von VE-Wasser durchtränkt werden, weisen einen pH-Wert von 5–6 auf und bestätigen den Anstieg des pH-Werts durch die angebondenen Aminofunktionen. Nach Zugabe von TEOS und Ammoniak weist das Reaktionsgemisch einen pH-Wert von 10.3 auf.

Durch eine partielle Protonierung hat TEPA eine attraktive Wirkung auf negativ geladene Silica-Spezies ($pK_{s1}=9.83$, $pK_{s2}=9.01$, $pK_{s3}=7.73$, $pK_{s4}=3.91$, $pK_{s5}=1.88$).^[128,129] Es ist auf eine Balance zwischen ausreichend hohem pH-Wert zum ungehinderten Ablauf des Sol-Gel-Prozesses sowie auf Vermeidung zu hoher Werte zu achten, um die partielle Protonierung von TEPA zu erhalten. Diese positive Oberflächenladung begründet die, wie im vorherigen Abschnitt gezeigt, nötige Funktionalisierung mit TEPA, um die Poren des Polymerbeads mit Silica zu füllen. Der Nachweis eines positiven Oberflächenpotentials der aminofunktionalisierten Polymerbeads über Messung des Zeta-Potentials kann wegen einer zu raschen Sedimentation der Partikel nicht geführt werden.

TEOS-, Ammoniak- und Wasser-Konzentrationen

Das Reaktionsgemisch besteht neben den aminofunktionalisierten Polymerbeads und einem Lösungsmittel aus TEOS, Ammoniak und Wasser. Die Einflüsse zuletzt genannter Parameter werden in diesem Abschnitt systematisch untersucht. Dabei werden die Konzentrationen stark variiert, um Effekte auf Partikeldurchmesser und Morphologie deutlich darzustellen.

Aminofunktionalisierte Polymerbeads wurden in einem Sol-Gel-Prozess eingesetzt (Schema 2.1). Verwendete TEOS-Konzentrationen wurden auf 0.02 mol L^{-1} (1.5 mmol g^{-1}), 0.13 mol L^{-1} (9.7 mmol g^{-1}) und 1 mol L^{-1} (75 mmol g^{-1}) festgelegt (Abbildung 4.3). Ammoniak wurde mit den Konzentrationen 0.001 mol L^{-1} , 0.04 mol L^{-1} und 1.5 mol L^{-1} eingesetzt. Da für die Wasser-Konzentration der Wasseranteil der verwendeten wässrigen Ammoniaklösung beachtet werden muss, betrug die Wasser-Konzentration im Fall niedriger Konzentrationen 0 mol L^{-1} , 0.1 mol L^{-1} und 4 mol L^{-1} . Zusätzlich wurden Wasser-Konzentrationen von 6 mol L^{-1} und 26 mol L^{-1} eingesetzt. Jeweils ein Parameter wurde unter Konstant halten der beiden weiteren Parameter variiert. Die Hybridpartikel wurden bei 600 °C kalziniert, um resultierende Silica-partikel zu erhalten. Verwendete Polymerbeads wiesen Durchmesser von $12.4 \text{ }\mu\text{m}$ und $12.7 \text{ }\mu\text{m}$ auf (vgl. **PB7d**, PS/AC 1:117 (w/v); AC/P 1:1.43 (v/v)).

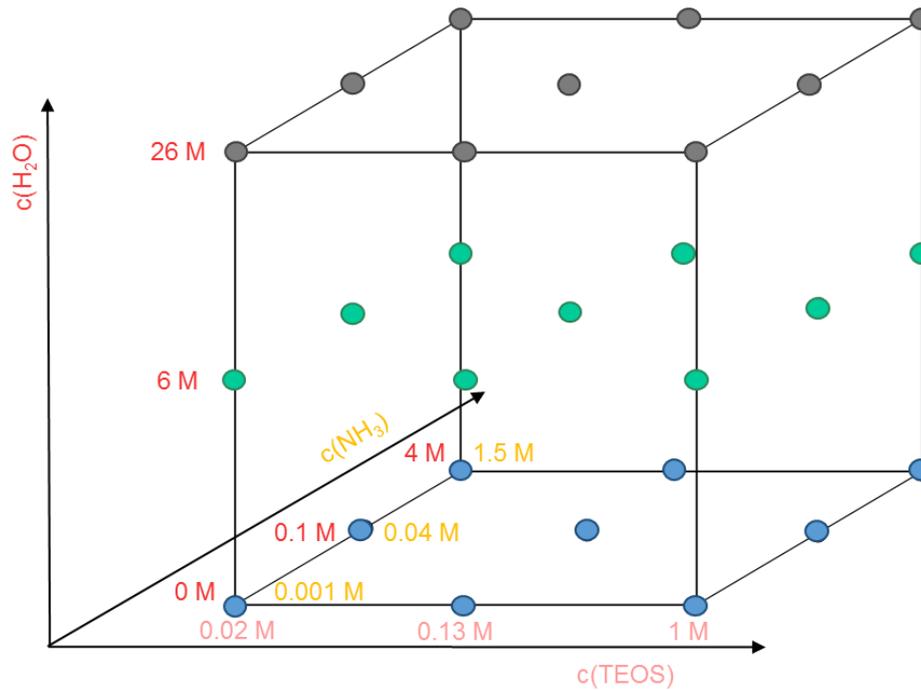


Abbildung 4.3: Schematische Darstellung der Reaktionsbedingungen zur systematischen Untersuchung der Einflüsse von TEOS-, Ammoniak- und Wasser-Konzentration auf Partikeldurchmesser und Morphologie.

Untersuchte Reaktionsbedingungen werden schematisch als Würfel dargestellt (Abbildung 4.3). Analysiert werden REM-Aufnahmen der Silicapartikel (nicht der Hybridpartikel), um die Menge der Silica Abscheidung in den Templatporen beurteilen zu können. Die mittels TEPA an die Partikeloberfläche eingeführten Aminogruppen katalysieren den Sol-Gel-Prozess nicht ausreichend. In Versuchen ohne Zugabe von Ammoniak war Silica erst nach einigen Tagen und in geringer Menge sichtbar. Daher wurde für diese Versuchsreihe nicht auf Ammoniak verzichtet. Abbildungen 4.4, 4.6, 4.8 und 4.10 zeigen die Einflüsse von variierten TEOS- und Wasser-Konzentrationen bei konstanter Ammoniak-Konzentration auf die Silicapartikeldurchmesser. Damit einhergehende morphologische Veränderungen sind in Abbildungen 4.5, 4.7 und 4.9 dargestellt.

Mit steigender TEOS-Konzentration (x-Achse, Abbildung 4.3) nimmt der Partikeldurchmesser der Silicapartikel zu (Abbildungen 4.4, 4.6, 4.8 und Abbildung 4.10). In den Hybridpartikeln bildet sich auch mit der höchsten TEOS-Konzentration keine glatte, lückenlose, aus aufgefüllten Poren bestehende Oberfläche aus. Im Laufe der Reaktion lagern sich kleine zusammenwachsende Silicapartikeln an das Templat an, damit bleiben Zwischenräume bestehen und es bilden sich neue Poren zwischen den Primärpartikeln. Auch daraus entstehende Silicapartikel sind somit porös. (Abbildung 4.5 und 4.7).

4.2 Grundlegende Reaktionsbedingungen

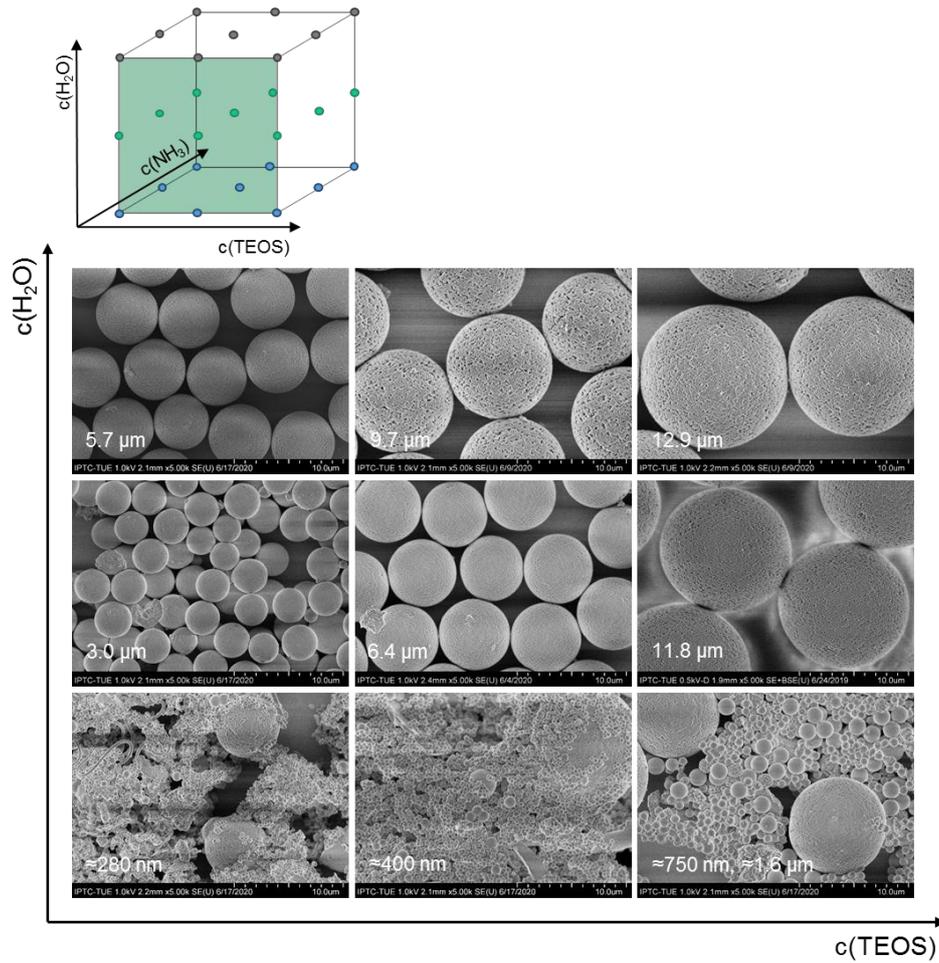


Abbildung 4.4: REM-Aufnahmen (5k) von Silicapartikeln synthetisiert mit niedriger Ammoniak-Konzentration.

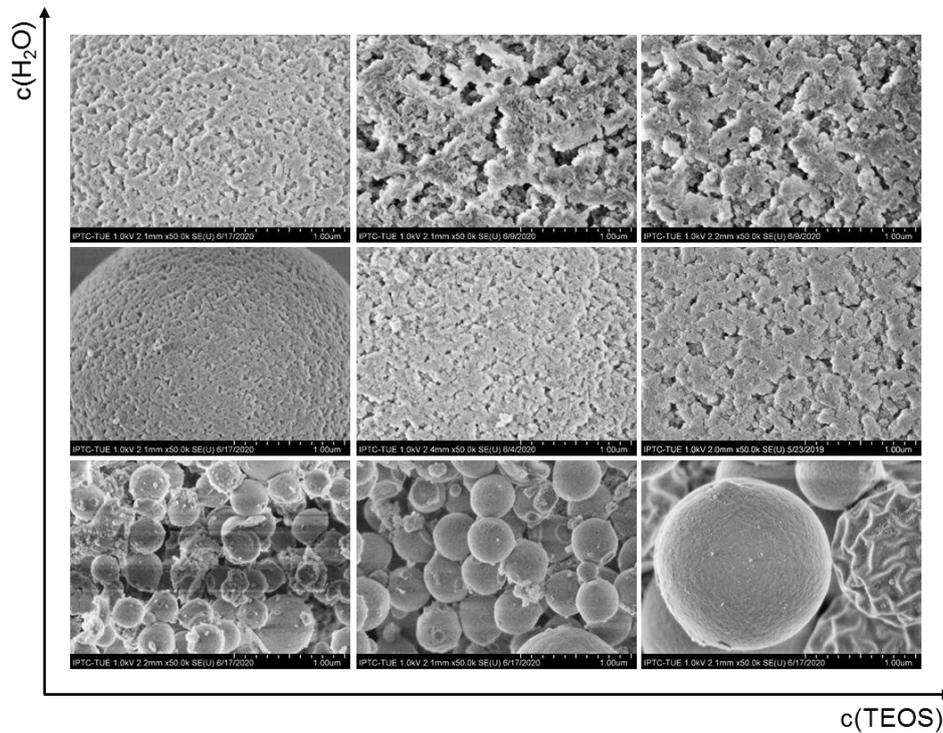


Abbildung 4.5: REM-Aufnahmen (50k) von Silicapartikeln synthetisiert mit niedriger Ammoniak-Konzentration.

IV Sol-Gel-Prozess

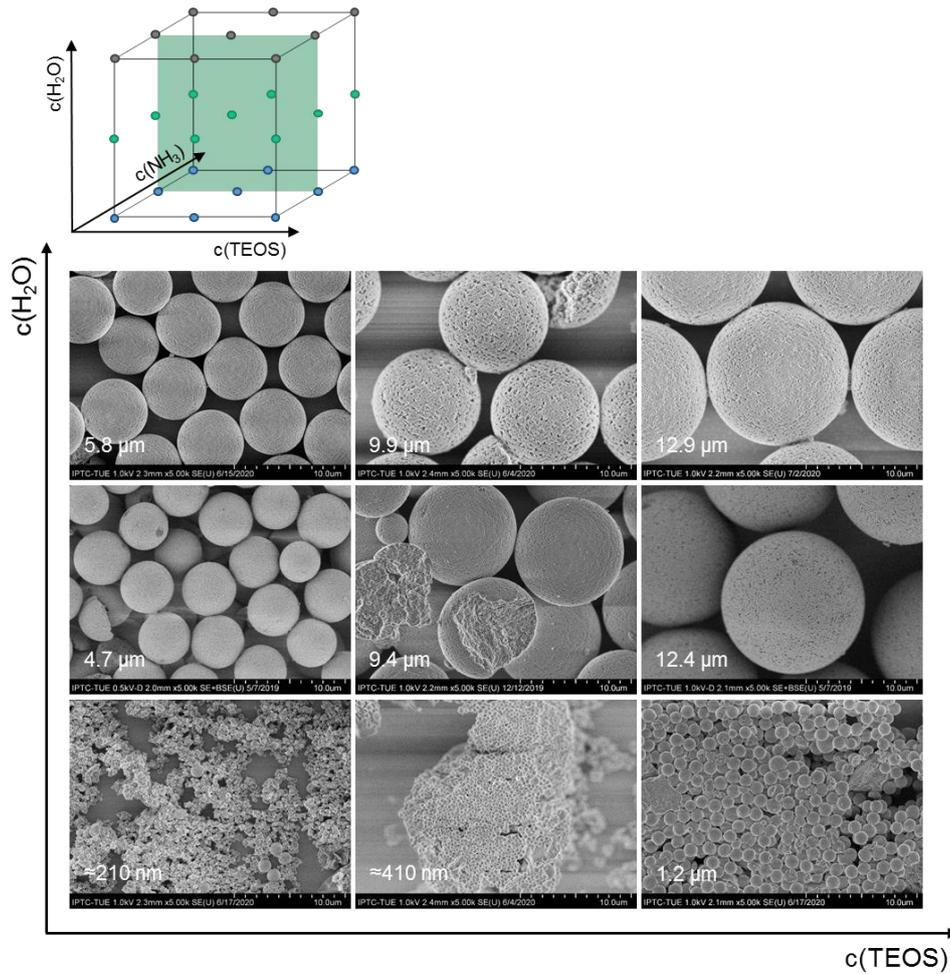


Abbildung 4.6: REM-Aufnahmen (5k) von Silicapartikeln synthetisiert mit mittlerer Ammoniak-Konzentration.

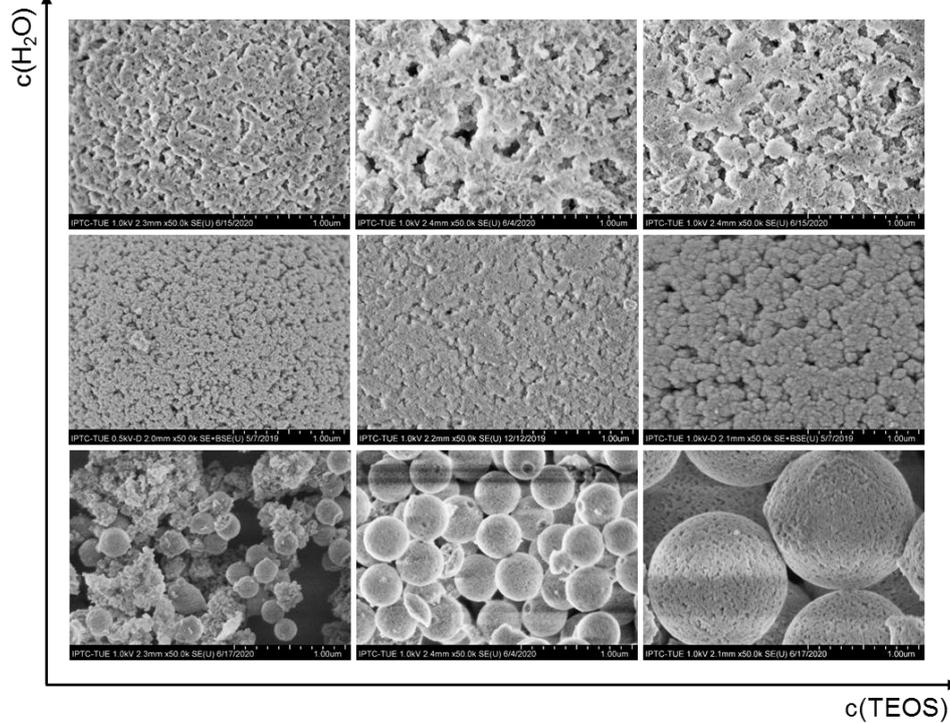


Abbildung 4.7: REM-Aufnahmen (50k) von Silicapartikeln synthetisiert mit mittlerer Ammoniak-Konzentration.

4.2 Grundlegende Reaktionsbedingungen

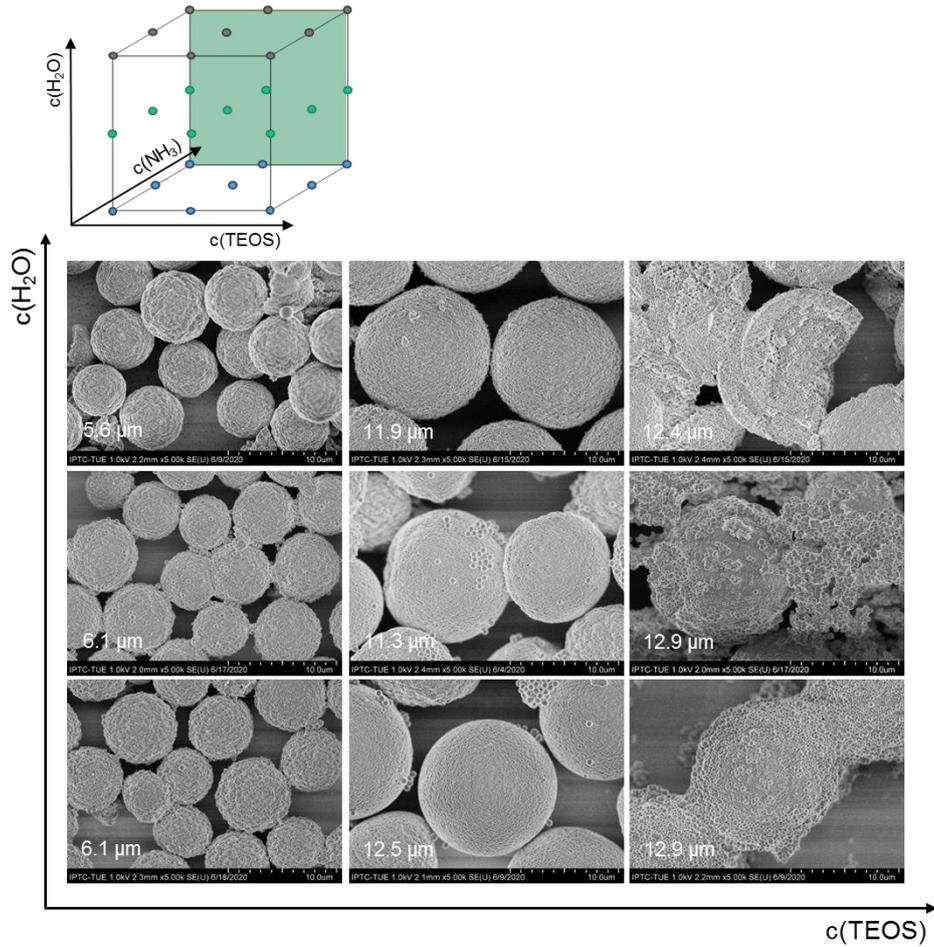


Abbildung 4.8: REM-Aufnahmen (5k) von Silicapartikeln synthetisiert mit hoher Ammoniak-Konzentration.

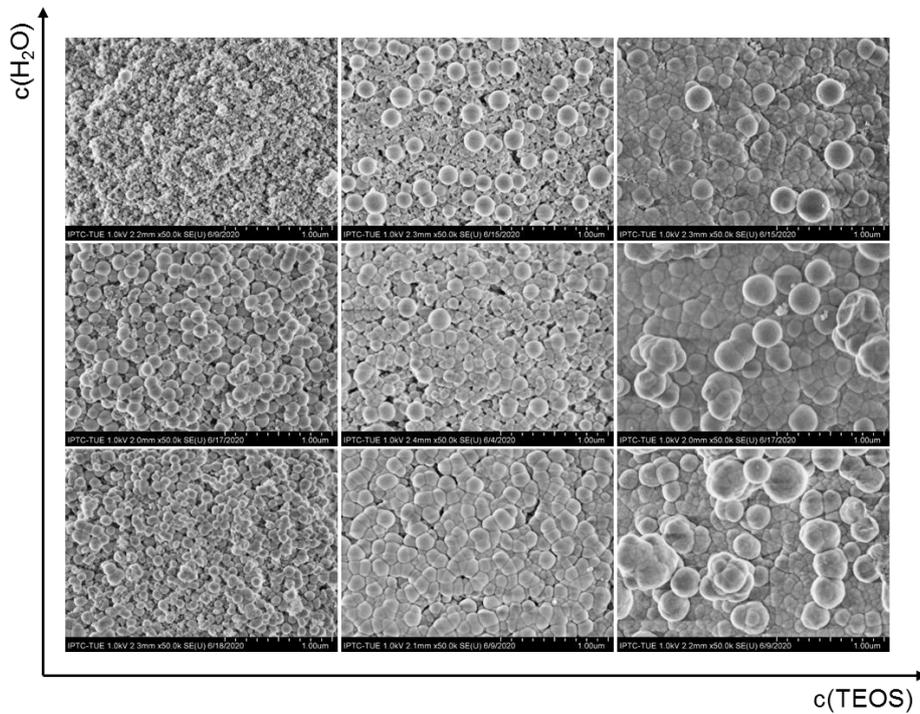


Abbildung 4.9: REM-Aufnahmen (50k) von Silicapartikeln synthetisiert mit hoher Ammoniak-Konzentration.

IV Sol-Gel-Prozess

Auch mit steigender Wasser-Konzentration (y-Achse, Abbildung 4.3) steigt der Partikeldurchmesser der Silicapartikel an (Abbildungen 4.4, 4.6, 4.8 und Abbildung 4.10). Die Morphologie der Hybridpartikel ändert sich mit zunehmendem Wasseranteil von einer rauen Oberfläche aus deutlich erkennbaren kleinen Primärpartikeln zu einer deutlich glatteren Oberfläche mit angerauten Strukturen, jedoch ohne voneinander abgrenzbare Primärpartikel (Obere Fläche des Würfels, Abbildung 4.11).

Partikel synthetisiert mit einer geringen Wasser-Konzentration weisen auch mit der höchsten TEOS-Konzentration lediglich Partikeldurchmesser von unter 2 μm auf. Die Silicapartikel sind jedoch porös, sodass sie nicht unabhängig von den Templatpartikeln wie in einem Stöber-Prozess, sondern durch Anlagerung von Primärpartikeln an die Polymerpartikel entstanden sind. Wird kein Wasser zugegeben, findet kaum Hydrolyse und folglich auch kaum Kondensation statt. Die TEOS-Moleküle bleiben in Isopropanol gelöst, es lagern sich kaum Silica-Spezies an die Templatpartikel an und folglich entstehen nach dem Kalzinieren sehr kleine Silicapartikel (Untere Fläche des Würfels). Eine Ausnahme stellen die mit hoher Ammoniak-Konzentration synthetisierten Partikel dieser Fläche dar. Der Wasseranteil der Ammoniaklösung gleicht fehlendes Wasser im Reaktionsgemisch aus und es entstehen abhängig von der eingesetzten TEOS-Konzentration Silicapartikel mit Durchmessern von 6.1 μm , 12.5 μm und 12.9 μm (Abbildungen 4.8 und 4.10).

Mit steigender Ammoniak-Konzentration (z-Achse, Abbildung 4.3) steigt der Partikeldurchmesser ebenfalls an (Außer mit hoher Wasser-Konzentration, obere Fläche des Würfels, Abbildungen 4.4, 4.6, 4.8 und Abbildung 4.10). Partikel, synthetisiert mit geringer Ammoniak-Konzentration, bestehen aus feinen, kaum sichtbaren Silica-Primärpartikeln (Abbildung 4.5). Mit steigender Ammoniak-Konzentrationen werden die Primärpartikel größer. Wird eine hohe Konzentration verwendet, entstehen Primärpartikel mit einem Durchmesser von ≈ 100 nm, die zu einer nanopartikulären Oberfläche zusammenwachsen (Hintere Fläche des Würfels, Abbildung 4.9). Aufgrund gesteigerter Reaktionsgeschwindigkeiten lagert sich zunächst nur wenig feinkörniges Silica in den Templatporen ab (Abbildung 4.11). Hauptsächlich entstehen größere Silica-Nanopartikel die sich anschließend an das Templat anlagern. Kalzinierte Silicapartikel sind hohl und in Folge dessen deformiert (Abbildung 4.8). Während des Tempern schrumpfen die Partikel teils uneinheitlich und lassen die Silicapartikel als Hülle zurück. Lediglich diese Fläche des Würfels, synthetisiert mit hoher Ammoniak-Konzentration, weist unerwünschte, zusätzliche Silica-Nanopartikel unabhängig der Template auf (Abbildung 4.8).

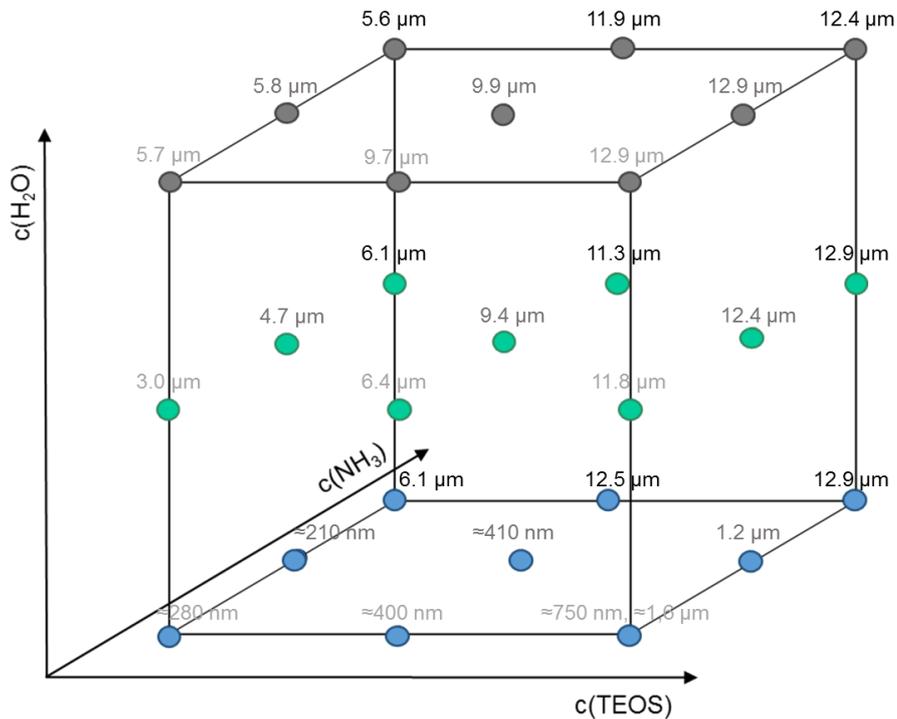


Abbildung 4.10: Abhängigkeit des Partikeldurchmessers von TEOS-, Ammoniak- und Wasser-Konzentration.

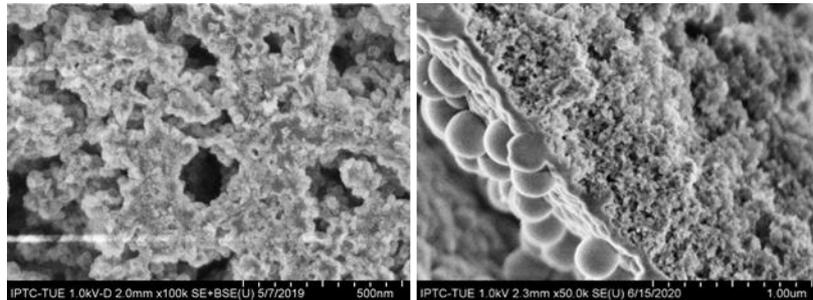


Abbildung 4.11: Raue Oberfläche von Hybridpartikeln, synthetisiert mit hoher Wasser-Konzentration (links) und feinkörniges Silica umgeben von größeren Primärpartikeln, synthetisiert mit hoher Ammoniak-Konzentration (rechts).

Jeder der drei betrachteten Parameter hat einen Einfluss auf Partikelgröße und Morphologie. Dabei steigt in abgesteckten Grenzen der Silicapartikeldurchmesser mit zunehmender Konzentrationen aller drei betrachteten Parameter. Um den Partikeldurchmesser des Templats im Silicapartikel abzubilden, ist eine Mindestkonzentration von 4 mol L^{-1} Wasser nötig, um die Hydrolyse von TEOS zu ermöglichen und in der Folge ausreichend Silica in den Templatporen abzuscheiden. Morphologisch ändern sich die Hybridpartikel von Oberflächen aus partikulären Silica-Spezies mit niedrigeren Wasser-Konzentrationen zu glatteren Oberflächen mit rauen Strukturen, jedoch ohne voneinander abzugrenzende Primärpartikel

(Abbildung 4.11). Im zugehörigen Silicapartikel bleiben die Morphologien aus zusammengewachsenen Primärpartikeln bei niedrigen Konzentrationen erhalten. Bei hohen Wasserkonzentrationen wird das Templat eher nachgebildet und die Oberflächenstruktur kantiger.

Im Reaktionssystem sollten zumindest katalytische Mengen Ammoniak vorhanden sein, um die Kinetik von Hydrolyse und Kondensation zu begünstigen. Jedoch darf die Ammoniak-Konzentration nicht zu hoch gewählt werden damit keine hohlen und deformierten Partikel entstehen. Auch mit der Ammoniak-Konzentration kann die Morphologie der Silicapartikel beeinflusst werden. Mit geringen Konzentrationen entstehen Silicapartikel, aufgebaut aus sich zusammenlagernden feinen Silica-Spezies. Zunehmende Ammoniak-Konzentrationen generieren größere Primärpartikel, die sich in die Poren einlagern.

Auch unter Verwendung von geringen TEOS-Konzentrationen verteilen sich die Primärpartikel einheitlich über die Polymerbeads, sodass Silicapartikel einheitlicher Durchmesser und unter Erhaltung der Porosität resultieren. Damit ist die Synthese von Silicapartikeln geringen Durchmessers über Einsatz niedriger TEOS-Konzentrationen möglich.

TEOS-Dosierung

Bei der Synthese von Silicapartikeln über den Stöber-Prozess hat die Anzahl der zu Beginn der Reaktion gebildeten Keime einen Einfluss auf den resultierenden Partikeldurchmesser. Zur Synthese Mikrometer-großer Silicapartikel werden häufig Dosierraten verwendet, um die TEOS-Konzentration niedrig zu halten und wenige Keime auf einen großen Partikeldurchmesser anwachsen zu lassen.^[130,131] Im folgenden Abschnitt wird der Einfluss einer Dosierrate auf sich bildende Primärpartikel und ihre Anlagerung an die Templatpartikel untersucht.

Eine mit Isopropanol verdünnte TEOS-Lösung wurde durch einmalige Zugabe (**H14a**), mit einer Dosierrate von 5.4 mmol h^{-1} (**H14b**) sowie mit 1.8 mmol h^{-1} (**H14c**) zu vorgelegten aminofunktionalisierten Polymerbeads gegeben (Schema 2.1). Die Hybridpartikel wurden bei $600 \text{ }^\circ\text{C}$ kalziniert, um entsprechende Silicapartikel zu erhalten (LM: Isopropanol, $6 \text{ M H}_2\text{O}$, 0.04 M NH_3 , 11.3 mmol g^{-1} TEOS). Verwendete Polymerbeads (vgl. **PB7d**, PS/AC 1:117 (w/v); AC/P 1:1.43 (v/v)).

Als *batch*-Experiment ohne Verwendung einer Dosierrate weisen Hybridpartikel **H14a** eine ebenere Oberfläche mit einzelnen angewachsenen Silicapartikeln auf (Abbildung 4.12). Mit langsamerer Zugabe ist die Oberfläche ausschließlich aus einzeln angewachsenen Silicapartikeln aufgebaut. Zusätzlich entstehen größere Flächen aus zusammengewachsenen Silicapartikeln, die sich durch Zwischenräume voneinander abgrenzen. Diese Flächen werden größer, je geringer die Zugaberate gewählt wird. Die aus den Hybridpartikeln resultierenden Silicapartikel **M14a**, **M14b** und **M14c** sind identisch aufgebaut. Die Unterschiede zwischen den

Dosieraten werden jedoch als so gering eingeordnet, dass bei weiteren Versuchen auf die einmalige Zugabe von TEOS zurückgegriffen wird.

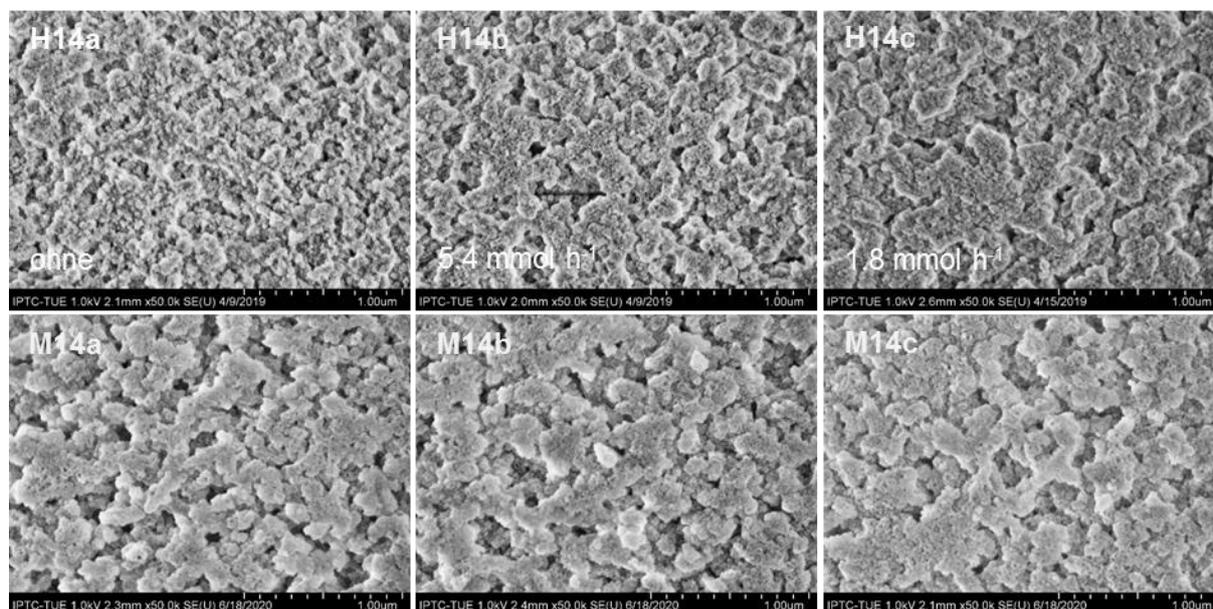


Abbildung 4.12: REM-Aufnahmen (50k) der Hybridpartikel **H14a-c** und Silicapartikel **M14a-c**.

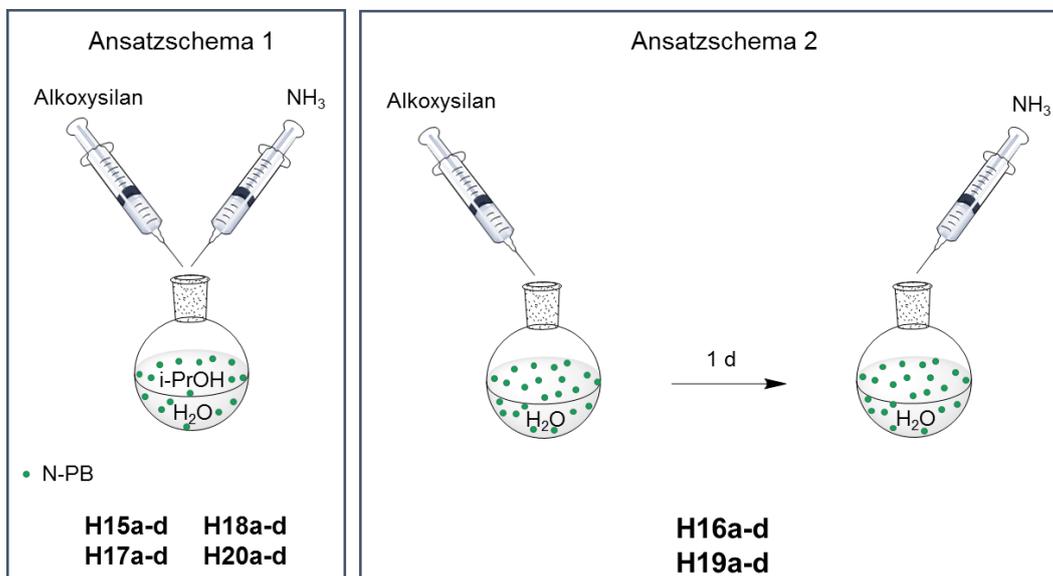
4.3 Einfluss des Präkursors

Die Kettenlänge der Alkylreste am eingesetzten Alkoxysilan hat im Stöber-Prozess einen entscheidenden Einfluss auf den resultierenden Partikeldurchmesser. Eine höhere Anzahl an Kohlenstoffatomen hat dabei einen größeren Partikeldurchmesser zur Folge.^[27] Im folgenden Abschnitt soll die Rolle des Präkursors im Sol-Gel-Prozess um die porösen Templatpartikel untersucht werden.

Entscheidend für den Syntheseschritt des Sol-Gel-Prozesses ist die ausschließliche Ablagerung des gebildeten Silicas in den Poren der Templatpartikel ohne Bildung von unabhängigen Silicapartikeln. Dazu wurde das zur Verfügung stehende Porenvolumen der Partikel mit einem Durchmesser von $\approx 10 \mu\text{m}$ (vgl. **PB7b**) über Titration ermittelt und vorlegte aminofunktionalisierte Polymerbeads bis zur vollständigen Füllung der Poren mit TEOS titriert. Das ermittelte Porenvolumen der aminofunktionalisierten Polymerbeads liegt bei 2.4 mL g^{-1} (10.8 mmol g^{-1}) und entspricht damit circa dem von Xia *et al.* verwendeten TEOS-Volumen von 2.5 mL g^{-1} (11.3 mmol g^{-1}).^[22,76]

Die Auswirkung der Länge der Alkylkette am Q-Gruppen-Silan auf die Einlagerung von Silica in die Poren des Templats wurde unter drei verschiedenen Reaktionsbedingungen betrachtet. Dabei fanden die Alkoxysilane Tetramethylorthosilicat (TMOS), Tetraethylorthosilicat (TEOS),

Tetrapropylorthosilicat (TPOS) und Tetrabutylorthosilicat (TBOS) Verwendung. Aminofunktionalisierte Polymerbeads wurden zunächst in einem Lösungsmittel vorgelegt (Schema 4.2). Untersucht wurde sowohl Isopropanol mit einer Wasser-Konzentration von 6 mol L^{-1} (Ansatzschema 1, 0.04 M NH_3 , **H15a-d**) sowie das Lösungsmittel Wasser (Ansatzschema 2, 0.04 M NH_3 , **H16a-d**). Nach Ansatzschema 2 wurde Ammoniak erst 24 h nach der Zugabe des Alkoxysilans eingesetzt. Zusätzlich wurde in einer Versuchsreihe unter zuerst genannten Reaktionsbedingungen die Ammoniak-Konzentration von 0.04 mol L^{-1} auf 0.76 mol L^{-1} erhöht (**H17a-d**). Der Präkursor wurde dabei in allen Versuchsreihen mit dem Titrationsvolumen von 2.4 mL g^{-1} eingesetzt. Die Hybridpartikel wurden bei 600 °C kalziniert, um resultierende Silicapartikel zu generieren. Verwendete Polymerbeads (vgl. **PB7b**, PS/AC 1:50 (w/v); AC/P 1:1.5 (v/v)).



Schema 4.2: Reaktionsbedingungen nach Ansatzschema 1 und 2.

Mit den drei Reaktionsbedingungen werden die Wechselwirkungen des Präkursors mit dem Lösungsmittel und den Polymerbeads sowie die Katalysatorkonzentration untersucht. Nach Ansatzschema 1 in Isopropanol ist Wasser in geringer Konzentration vorhanden, um die Hydrolyse des Silans zu begünstigen. Silan und Ammoniak werden unmittelbar nacheinander zugegeben. Nach Ansatzschema 2 in Wasser wird zunächst nur Silan zu den aminofunktionalisierten Polymerbeads gegeben. Nach 24 h, in denen das unpolare Silan in die Poren der Polymerbeads diffundieren konnte, wird der Sol-Gel-Prozess durch die Zugabe von Ammoniak katalysiert. Hydrolyse und Kondensation können damit erst beginnen nachdem sich der Präkursor bereits in den Poren des Templats befindet.

Zum Vergleich der Partikeldurchmesser wird der prozentuale Anteil des Silicapartikels am Polymerpartikel betrachtet (Tabelle 4.1). Damit ist eine Beurteilung möglich, in welchem

Ausmaß das Polymerbead vom Silicapartikel abgebildet wird. Gleichzeitig lassen sich leicht schwankende Polymerbeaddurchmesser eliminieren. Die Einflüsse der Präkursoren auf die Durchmesser von Hybrid- und Silicapartikeln unter den drei untersuchten Reaktionsbedingungen zeigt Abbildung 4.13. Abbildung 4.14 bildet die morphologischen Einflüsse ab.

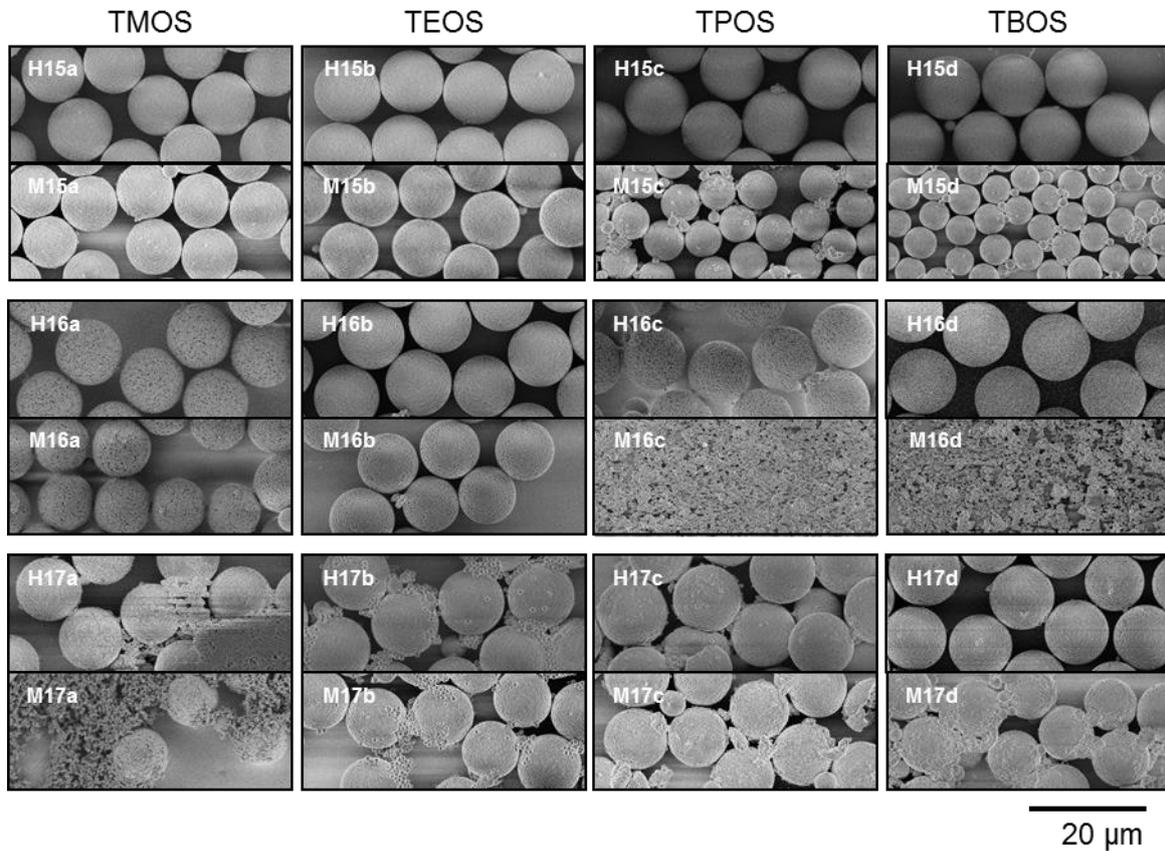


Abbildung 4.13: REM-Aufnahmen (2k) der Hybrid- und Silicapartikel **H15a-d**, **H16a-d**, **H17a-d**, **M15a-d**, **M16a-d** und **H17a-d**. Reaktionsbedingungen nach Ansatzschema 1 (oben), nach Ansatzschema 2 (mittig) und nach Ansatzschema 1 mit erhöhter Ammoniak-Konzentration (unten).

Das Polymeremplant wird von den Silicapartikeln **M15a** und **M15b**, synthetisiert nach Ansatzschema 1 mit TMOS bzw. TEOS, fast vollständig im Durchmesser nachgebildet (92% bzw. 94%, Tabelle 4.1, Abbildung 4.13). Mit weiter steigender Alkylkettenlänge des Präkursors sinkt der Prozentsatz zu dem der Polymerbeaddurchmesser erhalten bleibt. Der Durchmesser von mit TBOS hergestellten Silicapartikeln **M15d** beträgt lediglich 48% des Templatdurchmessers. Die Oberflächenbeschaffenheit ändert sich ebenfalls mit steigender Kettenlänge des Alkylrests (Abbildung 4.14). Hybridpartikel **H15a** und Silicapartikel **M15a** aus TMOS weisen eine nanopartikuläre Oberflächenmorphologie auf. Zusätzlich sind kleine Silica Primärpartikel unabhängig der Templatpartikel vorhanden. Hybridpartikel **H15b** aus TEOS weisen eine aus deutlich kleineren Silicapartikeln aufgebaute Oberfläche auf. Hybridpartikel **H15c** und **H15d**

aus TPOS und TBOS führen zu ebenen Oberflächenmorphologien mit wenigen, feinen angelagerten Silicapartikeln.

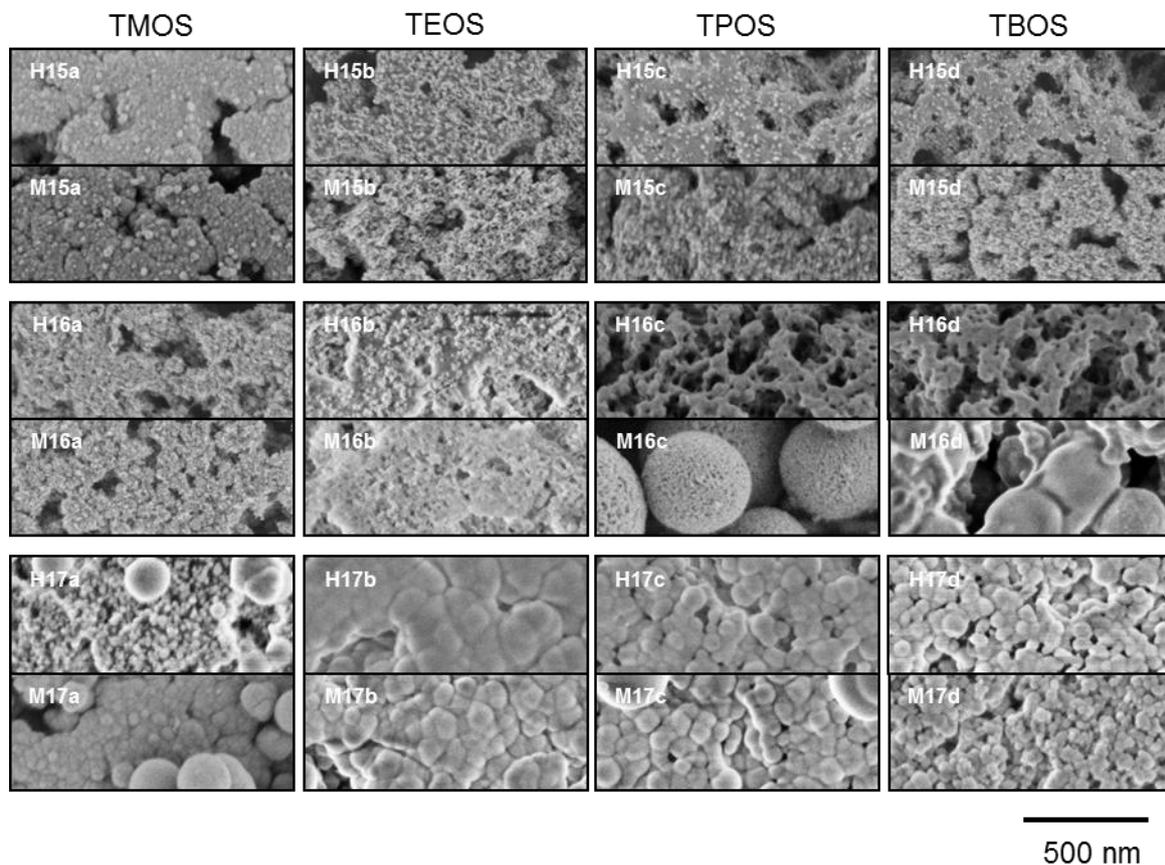


Abbildung 4.14: REM-Aufnahmen (50k) der Hybrid- und Silicapartikel **H15a-d**, **H16a-d**, **H17a-d**, **M15a-d**, **M16a-d** und **H17a-d**. Reaktionsbedingungen nach Ansatzschema 1 (oben), nach Ansatzschema 2 (mittig) und nach Ansatzschema 1 mit erhöhter Ammoniak-Konzentration (unten).

Die Reaktionsgeschwindigkeiten von Hydrolyse und Kondensation sinken mit steigender Alkylkettenlänge des Alkoxyasilans.^[27] Dabei ist die Geschwindigkeitskonstante von TMOS bereits viermal größer als jene von TEOS.^[132] Der Grund ist sowohl in sterischen wie auch induktiven Effekten zu suchen. Mit für Silicapartikel **M15a** verwendetem TMOS als Präkursor werden rasch einige Nanometer-große Silicapartikel gebildet und anschließend vom Templat angezogen (Abbildung 4.14). Verglichen damit sind bei Partikeln **M15b** aus TEOS entstandene Primärpartikel durch die geringere Reaktionsgeschwindigkeit deutlich kleiner. Die Hydrolyse als geschwindigkeitsbestimmender Schritt^[122] ist für die Präkursoren TPOS und TBOS (Silicapartikel **M15c** und **M15d**) bereits so langsam, dass die Präkursoren zunächst in die Poren des unpolaren Templats diffundieren. Sie hydrolysieren und kondensieren in den Poren, daher entsteht eine ebene Oberfläche.

Tabelle 4.1: Übersicht der Silicapartikeldurchmesser **M15a-d**, **M16a-d** und **M17a-d**, gezeigt in Abbildung 4.13 sowie prozentualer Anteil des Silicapartikeldurchmessers am Polymerbeaddurchmesser. Prozentuale Anteile wurden über mehrere Experimente gemittelt.

	TMOS n=15.8 mmol g ⁻¹ a		TEOS n=10.8 mmol g ⁻¹ b		TPOS n=8.2 mmol g ⁻¹ c		TBOS n=6.8 mmol g ⁻¹ d	
	d(M) [μm]	d(M)/d(PB)	d(M) [μm]	d(M)/d(PB)	d(M) [μm]	d(M)/d(PB)	d(M) [μm]	d(M)/d(PB)
M15	9.2	92%	9.6	94%	6.3	61%	5.0	48%
M16	9.0	90%	9.9	93%	≈0.4	3%	-	-
M17	≈9.5	93%	10.2	96%	10.1	95%	9.7	93%

In der zweiten Versuchsreihe mit Wasser als Lösungsmittel (Schema 4.2) bilden Silicapartikel **M16a** und **M16b** den Durchmesser des Polymerbeads ebenfalls zu 90% (TMOS) bzw. 93% (TEOS) nach (Abbildung 4.13, Tabelle 4.1). Aufgrund fehlender Löslichkeit der Präkursoren ist mit TPOS und TBOS keine Synthese von Silicapartikeln möglich. Silicapartikel **M16c** und **M16d** weisen daher polymere Strukturen aus kleinen zusammengewachsenen Partikeln auf (Abbildung 4.14). Die Präkursoren bilden eine sichtbare Emulsion und diffundieren kaum in die Poren des Templats. Auch TMOS und TEOS bilden zunächst Emulsionen in Wasser, aufgrund einer (partiellen) Hydrolyse der Alkoxygruppen diffundieren die Präkursoren dennoch in die Poren des Templats. Silicapartikel **M16a** und **M16b** entstehen mit vergleichbarem Durchmesser zu nach Ansatzschema 1 synthetisierten Partikeln aus TMOS und TEOS (≥90%). Sie haben jedoch eine ebenere Oberfläche, da die Präkursoren durch die kaum gegebene Löslichkeit zunächst in die Poren diffundieren und erst dort nach der Zugabe von Ammoniak eine Reaktion stattfindet. Zudem fördert Wasser die Hydrolyse der Präkursoren, unterdrückt jedoch die Kondensationsreaktion. Die Keimbildung von Silicapartikeln unabhängig der Template kann durch Verwendung von Wasser als Lösungsmittel erfolgreich unterdrückt werden. Es sind keine Partikel außerhalb der Poren und zusätzlich zu den gewünschten porösen Partikeln im Mikrometerbereich vorhanden. Aufgrund der geringen Löslichkeit werden keine unporösen Silicapartikel wie in einem Stöber-Prozess gebildet.

Das Absinken des Partikeldurchmessers mit steigender Alkylkette am Präkursor-Molekül der Versuchsreihe nach Ansatzschema 1 könnte auf die geringere Reaktionsgeschwindigkeit der länger-kettigen Silane zurückgeführt werden. Zur weiteren Untersuchung wurde die Versuchsreihe mit höherer Ammoniak-Konzentration wiederholt.

Die Durchmesser der Silicapartikel **M17a-d** bilden mit allen Präkursoren die Durchmesser ihres Templats zu mindestens 90% nach (TMOS: 93%, TEOS: 96%, TPOS: 95%, TBOS: 93%; Tabelle 4.1). Die Oberflächen aller Hybridpartikel **H17a-d** und auch der entsprechenden Silicapartikel **M17a-d** bestehen aus Nanometer-großen, zusammengewachsenen Silicapartikeln (Abbildung 4.14). Zusätzlich sind Partikel unabhängig der Polymerpartikel entstanden

(Abbildung 4.13). Durch Kalzinieren der Hybridpartikel entstehen hohle, jedoch stabile Silica-partikel, erkennbar nur an gezielt erzeugten Bruchstücken (Abbildung 4.15). Die hohe Ammoniak-Konzentration steigert die Reaktionsgeschwindigkeit stark. Damit erreichen Primärpartikel schnell einen Partikeldurchmesser, der zu groß ist um sich in den Poren des Templats abzulagern.

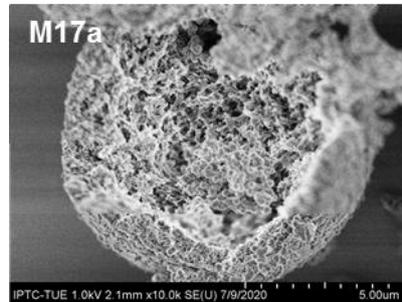


Abbildung 4.15: REM-Aufnahme (10k) eines hohlen Silicapartikels **M17a**.

Zwar konnte die Reaktionsgeschwindigkeit durch die erhöhte Ammoniak-Konzentration gesteigert werden, allerdings ist ein Vergleich über die Partikeldurchmesser durch die äußere Anlagerung der Primärpartikel ohne Auffüllung des Partikelinneren nicht möglich. Auch die Verwendung desselben Titrationsvolumens für alle Präkursoren kann ein Grund für den sinkenden Partikeldurchmesser von Silicapartikeln **M15a-d** mit steigender Alkylkettenlänge am Präkursor sein. Aufgrund der steigenden molaren Masse mit längerer Alkylkette und der damit sinkenden Stoffmenge, wurde TBOS lediglich mit einer Stoffmenge von 6.8 mmol g^{-1} eingesetzt, TPOS hingegen mit 8.2 mmol g^{-1} sowie TEOS mit 10.8 mmol g^{-1} und TMOS mit 15.8 mmol g^{-1} .

Die Präkursoren TMOS (**H18a**), TPOS (**H18c**) und TBOS (**H18d**) wurden in einer weiteren Versuchsreihe mit einer einheitlichen Stoffmenge von 10.8 mmol g^{-1} unter Reaktionsbedingungen von Ansatzschema 1 im Sol-Gel-Prozess eingesetzt und anschließend kalziniert (Tabelle 4.2).

Trotz Verwendung einer niedrigeren Stoffmenge TMOS für die Synthese von Hybridpartikeln **H18a** entstehen Primärpartikel unabhängig vom Templat. Der Durchmesser des Polymerpartikels wird trotz geringerer Stoffmenge im Silicapartikel zu 93% nachgebildet (Tabelle 4.2, **M15a**: 92%). Mit steigender Stoffmenge von TPOS und TBOS steigt sowohl für Silicapartikel **M18c** als auch für Partikel **M18d** der Durchmesser ($8.2 \mu\text{m}$ bzw. $6.8 \mu\text{m}$). Jedoch wird der Durchmesser des Polymerbeads dennoch lediglich zu 79% bzw. 65% nachgebildet (**M15c**: 61%, **M15d**: 48%).

Tabelle 4.2: Übersicht der Silicadurchmesser **M18a**, **c-d** sowie prozentualer Anteil des Silica-partikeldurchmessers am Polymerbeaddurchmesser.

	TMOS n=10.8 mmol g ⁻¹		TPOS n=10.8 mmol g ⁻¹		TBOS n=10.8 mmol g ⁻¹	
	a		c		d	
	d(M) [μm]	d(M)/d(PB)	d(M) [μm]	d(M)/d(PB)	d(M) [μm]	d(M)/d(PB)
M18	9.7	93%	8.2	79%	6.8	65%

Die Reaktionsgeschwindigkeiten von Hydrolyse und Kondensation der Q-Silane unterschiedlicher Alkylkettenlängen beeinflussen resultierende Partikeldurchmesser und Morphologien der Silicapartikel. Nach Reaktionsbedingungen von Ansatzschema 1, in Isopropanol als Lösungsmittel, reagiert TMOS mit der größten Geschwindigkeitskonstante so schnell, dass zunächst Nanometer-große Primärpartikel entstehen, die durch Anlagerung an die Templatpartikel eine nanopartikuläre Struktur der Silicapartikeloberfläche generieren. Zusätzlich entstehen unerwünschte Primärpartikel unabhängig der Templatpartikel. Partikel, synthetisiert mit TEOS, sind aus kleineren Primärpartikeln aufgebaut, bilden das Polymerbead zu über 94% nach und weisen keine zusätzlichen Primärpartikel auf. Durch die geringere Reaktionsgeschwindigkeit von TPOS und TBOS bleibt ein Teil der Präkursoren gelöst und die Silicapartikel bilden, auch eingesetzt mit einer höheren Stoffmenge, den Durchmesser des Polymerbeads nicht vollständig nach. Die geringe Hydrolysegeschwindigkeit begünstigt die Diffusion der unpolaren Präkursoren in die Templatporen und eine nachgelagerte Hydrolyse und Kondensation erst in den Poren. Die ebene Oberflächenbeschaffenheit bestätigt dieses Ergebnis. In Wasser als Lösungsmittel kann die Bildung von zusätzlichen Primärpartikeln unabhängig der Template unterdrückt werden. Durch die fehlende Löslichkeit diffundieren TMOS und TEOS in die Templatporen und hydrolysieren und kondensieren im Templatpartikel. Die Morphologie der Hybridpartikel ändert sich hin zu ebeneren Oberflächen. Durch die Wahl des Lösungsmittels kann der Ablauf der Reaktion beeinflusst und damit die Morphologie der Silicapartikel verändert werden.

Chromatographische Eigenschaften

Im vorherigen Abschnitt wurden morphologische Unterschiede des Materials je nach verwendetem Ansatzschema beschrieben. Die Auswirkungen des Lösungsmittels und der Reihenfolge der Zugabe von TEOS und Ammoniak bei der Partikelsynthese auf die chromatographischen Eigenschaften der Partikel werden folgend analysiert (**M15b**: Ansatzschema 1 (Schema 4.2), LM: Isopropanol, 6 M H₂O, 0.04 M NH₃, 10.8 mmol g⁻¹ TEOS; **M16b**: Ansatzschema 2 (Schema 4.2), LM: H₂O, 0.04 M NH₃, 10.8 mmol g⁻¹ TEOS).

Silicapartikel **M16b** wurden mit C₁₈-TMOS in Toluol und Triethylamin als Base in einem Sol-Gel-Prozess C₁₈-funktionalisiert und resultierende Partikel **C18-M16b** in eine Trennsäule gepackt. Der Prototyp wurde auf seine chromatographischen Eigenschaften als Umkehrphase getestet sowie seine Poreneigenschaften mittels I-SEC untersucht. Synthetisch entsprechen Silicapartikel **M15b** Partikeln **M10s**, daher werden die in Kapitel 2.7 bereits präsentierten Daten der C₁₈-funktionalisierten Silicapartikel **C18-M10s** erneut aufgeführt.

REM-Aufnahmen mit einer 200 000-fachen Vergrößerung verdeutlichen den Aufbau von Hybridpartikeln **H15b**, synthetisiert mit TEOS in Isopropanol, aus kleinen Silicapartikeln (Abbildung 4.16). Durch die Löslichkeit von TEOS in Isopropanol und bereits zu Beginn in der Reaktionslösung vorhandenem Ammoniak, entstehen Silica-Nanopartikel, die sich an das Polymertemplat anlagern. Beim Eliminieren des Templats zu Silicapartikeln **M15b** lagern sich die Primärpartikel nochmals dichter zueinander an. In Wasser als Lösungsmittel, nach Ansatzschema 2 zur Synthese von Hybridpartikeln **H16b**, ist TEOS hingegen nicht löslich und diffundiert als unpolares Molekül in die Poren der überwiegend unpolaren Polymerbeads. Zusätzlich wird Ammoniak erst nach 24 h zugegeben, sodass eine nachgelagerte Hydrolyse und Kondensation erst in den Polymerporen stattfindet. Hybridpartikel **H16b** weisen eine ebene Oberflächenbeschaffenheit auf (Abbildung 4.16). Silicapartikel **M16b** zeigen eine netzartige Struktur. Der morphologische Unterschied der Hybrid- und Silicapartikel aus beiden Syntheserouten ist nicht in jedem Fall derart ausgeprägt.

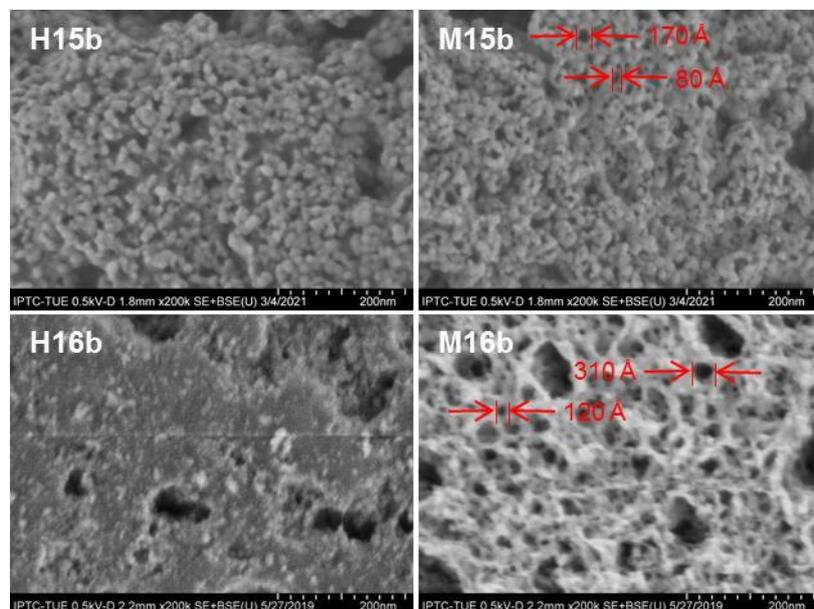


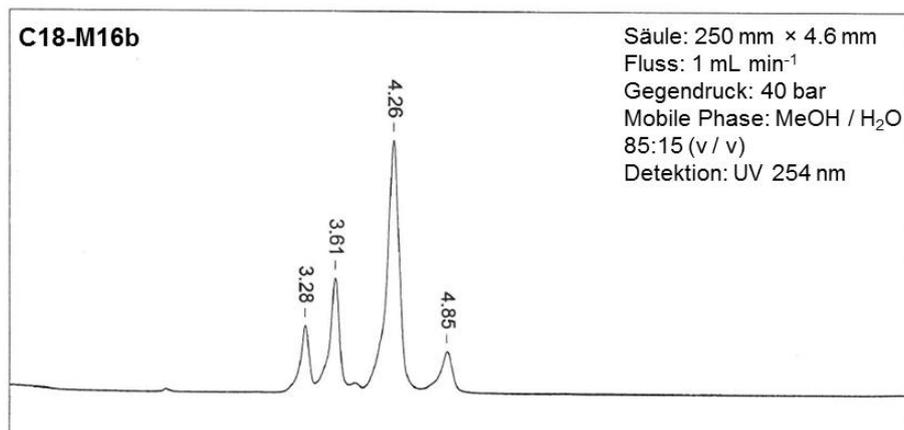
Abbildung 4.16: REM-Aufnahmen (200k) der Hybrid- und Silicapartikel **H15b**, **H16b**, **M15b** und **M16b** mit exemplarischer Angabe von Porendurchmessern.

Die über I-SEC ermittelte totale Porosität von Partikel **C18-M10s** und **C18-M16b** ist ähnlich (**C18-M10s**: 0.73, **C18-M16b**: 0.76, Tabelle 4.3). Auch weisen beide Partikel eine identische Oberfläche von $229 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ auf.

Tabelle 4.3: Poreneigenschaften der Partikel **C18-M10s** und **C18-M16b** ermittelt über I-SEC.

	C18-M10s	C18-M16b
Partikeldurchmesser	8.9 μm	10.4 μm
Porendurchmesser	137 \AA	165 \AA
Totale Porosität	0.73	0.76
Porenvolumen	0.79 mL g^{-1}	0.95 mL g^{-1}
A_{I-SEC}	229 $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	229 $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$

Die Poreneigenschaften der Materialien unterscheiden sich jedoch (Tabelle 4.3). Das Porenvolumen von Material **C18-M16b** ist mit 0.95 mL g^{-1} größer als das Porenvolumen von **C18-M10s** (0.79 mL g^{-1}). Und auch der Porendurchmesser übersteigt mit 165 \AA den Wert von **C18-M10s** mit 137 \AA deutlich. Durch Anlagerung von kleinen Silica-Spezies entstehen während des Sol-Gel-Prozesses in Isopropanol kleine Poren zwischen sich zusammenlagernden Partikeln. Diese kleinen Poren in Material **C18-M10s** entstehen zusätzlich zu den Poren, die durch Pyrolyse des Templats hervorgerufen werden. Im Fall von **C18-M16b** mit Wasser als Lösungsmittel im Sol-Gel-Prozess bilden sich daher im Mittel größere Poren. Qualitativ wird dieses Ergebnis von REM-Aufnahmen bestätigt. In Abbildung 4.16 sind exemplarisch ausgemessene Poren angegeben.



Analyt	Retentionszeit	Theoretische Böden
Uracil	3.28 min	24 608 m^{-1}
Phenol	3.61 min	30 340 m^{-1}
N,N-Diethyl-m-toluamid	4.26 min	22 705 m^{-1}
Toluol	4.85 min	26 845 m^{-1}

Abbildung 4.17: Chromatogramm der Partikel **C18-M16b**.

Bei Verwendung von Partikeln **C18-M16b** als Umkehrphase werden die Analyten Uracil, Phenol, *N,N*-Diethyl-*m*-toluamid und Toluol erfolgreich aufgetrennt (Abbildung 4.17). Das Material **C18-M10s** wies ebenfalls hervorragende Trenneigenschaften auf, zeigte allerdings ein anderes Peakpattern (Abbildung 2.26) Trotz gleicher Oberflächenparameter besitzt das Material **C18-M10s** ein größeres Retentionsvermögen als Material **C18-M16b**. Das geringere Porenvolumen der Trennsäule **C18-M10s** wird durch die raschere Elution von Uracil bestätigt (Retentionszeit (t_R): **C18-M10s**: 3.02 min, **C18-M16b**: 3.28 min). Diethyltoluamid wird wiederum stärker retardiert, sodass **C18-M16b** acidere Eigenschaften besitzt (t_R : **C18-M10s**: 4.17 min, **C18-M16b**: 4.26 min). Die Hydrophobie der beiden Trennphasen kann durch eine sehr ähnliche Retentionszeit von Toluol (**C18-M10s**: 4.82 min, **C18-M16b**: 4.85 min) als gleich angesehen werden und wird von fast identischen Kohlenstoffgehalten bestätigt (**C18-M10s**: 12.9%, **C18-M16b**: 12.7%; Tabelle 4.4).

Tabelle 4.4: Stickstoff-, Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt der Partikel **C18-M16b**.

	N [%]	C [%]	H [%]
C18-M10s	0.2	12.9	2.6
C18-M16b	0.0	12.7	2.6

Kombination verschiedener Präkursoren

Der Einfluss einer Mischung aus zwei Präkursoren auf die Silicapartikelgröße sowie die Morphologie wird im Folgenden durch Kombination von TEOS mit TMOS bzw. TPOS untersucht.

Aminofunktionalisierte Polymerbeads wurden in einem Sol-Gel-Prozess mit TEOS und einem weiteren Präkursor eingesetzt (Schema 2.1). TEOS wurde mit dem Titrationsvolumen von 2.4 mL g⁻¹ eingesetzt, zusätzlich wurden 1.5 mL g⁻¹ TMOS bzw. TPOS zugegeben (Ansatzschema 1 (Schema 4.2), LM: Isopropanol, 6 M H₂O, 0.04 M NH₃, 10.8 mmol g⁻¹ TEOS, **H19a**: 9.8 mmol g⁻¹ TMOS, **H19b**: 5.1 mmol g⁻¹ TPOS). Verwendete Polymerbeads wiesen einen Durchmesser von 6.0 µm auf (vgl. **PB11s**; PS/AC 1:50 (w/v); AC/P 1:1.5 (v/v)). Die Hybridpartikel wurden bei 600 °C kalziniert, um Silicapartikel **M19a** und **M19b** zu erhalten.

Der Durchmesser der Hybridpartikel **H19a** steigt aufgrund des zusätzlich zu TEOS zugegebenen TMOS-Volumen von 6.0 µm auf 6.3 µm an (Abbildung 4.18). Silicapartikel **M19a** weisen einen Durchmesser von 5.9 µm und eine nanopartikuläre Morphologie auf. Partikel, synthetisiert aus einer Kombination von TEOS und TPOS haben als Hybridpartikel **H19b** zunächst einen Durchmesser von 6.4 µm sowie als Silicapartikel **M19b** einen Durchmesser von 5.5 µm. Die Kombination der Präkursoren TPOS und TEOS macht Partikel mit einer

ebeneren Oberfläche zugänglich, durch den Zusatz von TEOS jedoch mit einer besseren Steuerung des Partikel-Durchmessers. Einsatz von zusätzlichem TMOS gewährt einen Zugang zu Mikrometer-Partikeln, die aus größeren Silica Primärpartikeln aufgebaut sind und damit eine nanopartikuläre Morphologie aufweisen. Das Modellieren der Morphologie gelingt somit durch Mischung von zwei Präkursoren mit unterschiedlichen Eigenschaften.

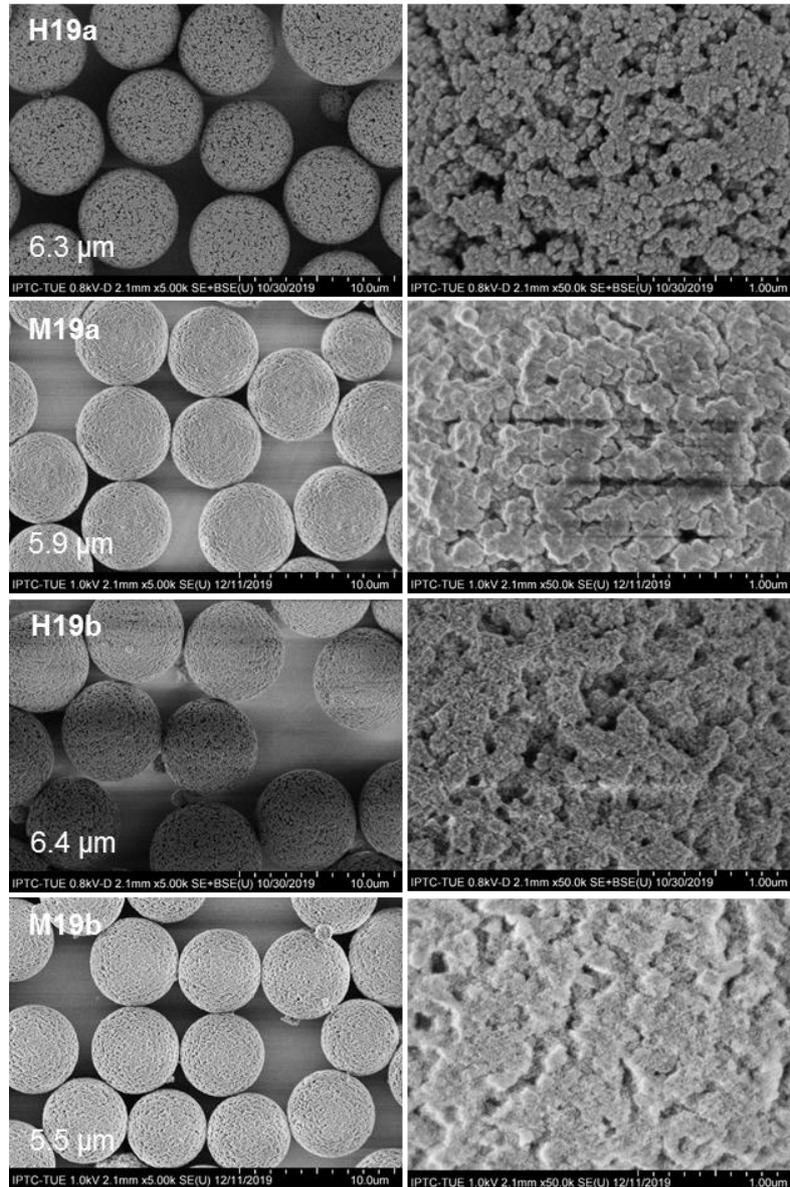


Abbildung 4.18: REM-Aufnahmen (5k und 50k) der Hybrid- und Silicapartikel **H19a-b** und **M19a-b**.

4.4 Einfluss des Lösungsmittels

Häufig als Lösungsmittel für den Sol-Gel-Prozess verwendete Alkohole werden auf ihren Einfluss bei der Ablagerung von Silica in den Poren der Polymerbeads untersucht.

IV Sol-Gel-Prozess

Der Sol-Gel-Prozess wurde in den Lösungsmitteln Methanol (**H20a**), Ethanol (**H20b**) und Isopropanol (**H20c**) untersucht (Schema 2.1). Dazu wurden aminofunktionalisierte Polymerbeads in einem Sol-Gel-Prozess eingesetzt (Ansatzschema 1 (Schema 4.2), LM: Alkohol, 6 M H₂O, 0.03 M NH₃, 9.9 mmol g⁻¹ TEOS). Die Hybridpartikel wurden im Anschluss bei 600 °C kalziniert, um entsprechende Silicapartikel zu erhalten. Als Templat wurden Polymerbeads mit einem Durchmesser von 13.7 µm verwendet (vgl. **PB7d**, PS/AC 1:117 (w/v); AC/P 1:1.43 (v/v)). Langkettige Alkohole ab 1-Butanol weisen keine Mischbarkeit mit Wasser auf. Da mehrphasige Systeme schwer zu kontrollieren sind, wurde auf eine systematische Untersuchung längererkettiger Alkohole verzichtet.

Die Hybridpartikel **H20a**, **H20b** und **H20c** weisen unabhängig vom verwendeten Alkohol einen Durchmesser von 13.7 µm auf. Sie sind aus feinen Primärpartikeln aufgebaut und unterscheiden sich untereinander nicht. Silicapartikel **M20a** und **M20b**, synthetisiert in Methanol und Ethanol besitzen Durchmesser von 10 µm (Abbildung 4.19). Aus der Synthese unter Verwendung von Isopropanol resultierende Silicapartikel **M20c** weisen einen Durchmesser von 8.5 µm auf. Morphologisch unterscheiden sich auch die Silicapartikel **M20a**, **M20b** und **M20c** nicht.

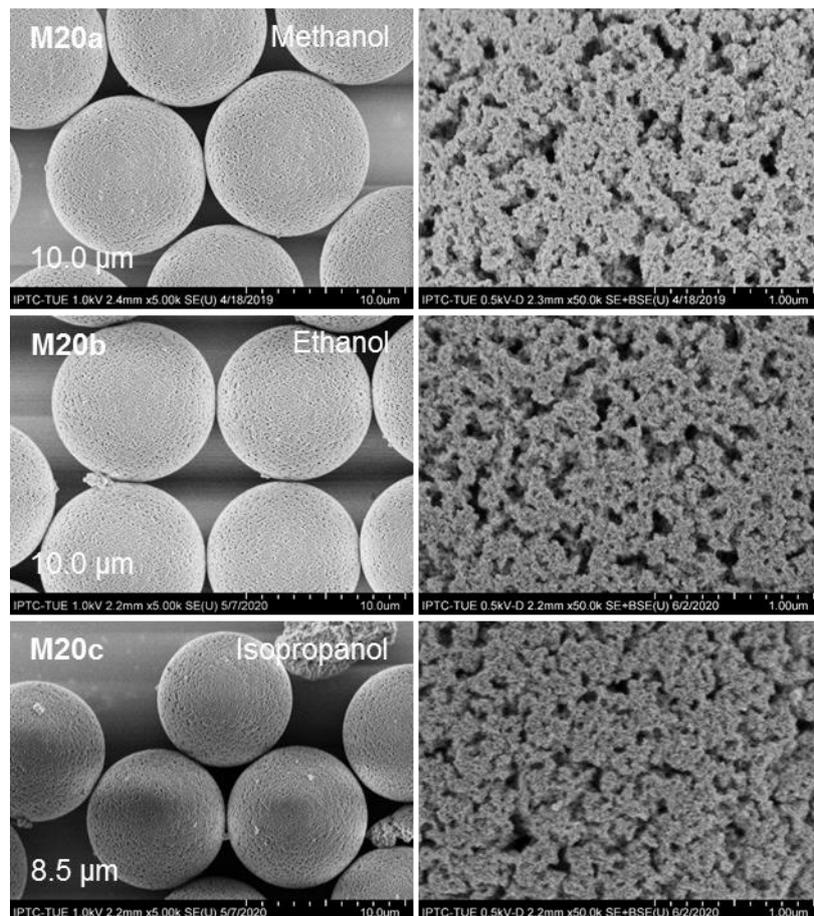


Abbildung 4.19: REM-Aufnahmen (5k) der Hybrid- und Silicapartikel **H20a-c** und **M20a-c**.

Je länger der Alkylrest des Alkohols ist, desto weniger Silica lagert sich in den Poren der Polymerbeads ab. Verwendung von Methanol und Ethanol liefern die gleiche Silicapartikelgröße. Zahlreiche Arbeiten beschäftigten sich mit Einflüssen des verwendeten Alkohols im Stöber-Prozess. Diskutiert als beeinflussende Parameter werden Geschwindigkeitskonstanten, Sterik sowie Viskositätsänderungen. Eine weitere Begründung für den geringeren Partikeldurchmesser von Silicapartikeln **M20c** könnte die Umesterung von TEOS mit Alkoxyresten des Lösungsmittels darstellen.^[133–136]

4.5 Funktionalisierung durch Organosilane als Silica-Quelle

Die Funktionalisierungsmöglichkeiten von Silica sind dank einer einfachen Anbindung von T-Gruppen Silanen mittels Sol-Gel-Prozess vielfältig. Angebundene organische Funktionen sorgen für eine spezifische chemische Reaktivität, dementsprechend sind die Anwendungsgebiete breit gestreut. Beispielsweise werden Alkylreste zur Hydrophobierung von Materialien, Thiolgruppen tragende Reste für Festphasen-Extraktionen von Schwermetallen in verdünnter Lösung und Vinylreste als Kopplungsreagenzien verwendet.^[137–139] Nachteilig an der Postmodifikation von Silicapartikeln ist jedoch die geringe Oberflächenbelegbarkeit. Zhuravlev zeigte, dass nur circa die Hälfte der durchschnittlich 4.9 Silanol-Gruppen pro nm² modifiziert werden können.^[140] Einige Arbeiten beschäftigen sich mit der Cokondensation von TEOS und einem Organosilan in einer Eintopfreaktion oder mit einer *in-situ*-Funktionalisierung von Stöber-Partikeln.^[141–147] Je größer der TEOS-Anteil am Copolymer ist, desto geringer ist die Ligandendichte am Partikel. Eine Direktsynthese zu sphärischen Partikeln insbesondere zu porösen Silicapartikeln ist jedoch mit der Mehrzahl der Organosilane nicht möglich.

Dieser Abschnitt beschäftigt sich mit der Synthese von Hybridpartikeln unter Nutzung von T-Silanen als Silica-Quelle. Die Polymerbeads sind hierbei formgebend und bieten als Skelett zusätzliche Stabilität. Unter Verwendung eines T-Silans als Präkursor trägt jedes Silicium die benötigte funktionelle Gruppe und erhöht die Ligandendichte immens. Die hochfunktionalisierten Hybridpartikel können damit in etablierten Einsatzgebieten mit einer Steigerung der Effizienz verwendet werden. Der organische Rest der T-Silane beeinflusst das Diffusionsverhalten und die Reaktivität und wirkt sich somit auf die Morphologie der Partikel aus. Eine weitere Verwendungsmöglichkeit stellt der Einsatz der kalzinierten Silicapartikel als Trennphasen für die HPLC dar.

T-Gruppen Silane (Tabelle 4.5) wurden als Präkursoren in einem Sol-Gel-Prozess mit aminofunktionalisierten Polymerbeads eingesetzt (Schema 2.1). Die T-Silane wurden dabei mit dem Titrationsvolumen der Polymerbeads von 2.4 mL g⁻¹ sowohl nach Ansatzschema 1 (Schema 4.2, LM: Isopropanol, 6 M H₂O, 0.04 M NH₃) wie auch nach Ansatzschema 2 (Schema 4.2,

LM: H₂O, 0.04 M NH₃) verwendet. Zusätzlich wurde Ansatzschema 1 mit erhöhter Ammoniak-Konzentration (0.76 M NH₃) untersucht. Die Hybridpartikel wurden bei 600 °C kalziniert, um zugehörige Silicapartikel zu erhalten. Verwendete Polymerbeads wiesen Durchmesser von ≈10 µm auf (vgl. **PB7b**, PS/AC 1:50 (w/v); AC/P 1:1.5 (v/v)). Analysiert werden REM-Aufnahmen der Silicapartikel, um die Menge der Silica Abscheidung in den Templatporen beurteilen zu können.

Tabelle 4.5: Zugehörige Stoffmengen der mit dem Titrationsvolumen eingesetzten T-Silane.

	T-Silan	n [mmol g ⁻¹]	d [µm]
M21a	Trimethoxy(octadecyl)silan (C ₁₈ -TMOS)	5.7	≈0.2
M21b	Trimethoxy(<i>n</i> -octyl)silan (C ₈ -TMOS)	9.2	2.5
M21c	3-(Trimethoxysilyl)propylmethacrylat (AC-Pr-TMOS)	10.1	5.2
M21d	3-Glycidoxypropyl(trimethoxy)silan (Gly-Pr-TMOS)	10.9	5.3
M21e	Triethoxy(vinyl)silan (Vinyl-TEOS)	11.4	7.9
M21f	(Trimethoxysilyl)methylmethacrylat (AC-Me-TMOS)	11.7	5.6
M21g	3-Mercaptopropyl(trimethoxy)silan (SH-Pr-TMOS)	12.9	≈6.9
M21h	3-Amino-propyl(trimethoxy)silan (NH ₂ -Pr-TMOS)	13.7	0.8
M21i	Trimethoxy(vinyl)silan (Vinyl-TMOS)	15.7	8.3
M21j	Trimethoxy(methyl)silan (Me-TMOS)	16.8	8.1

Nach Ansatzschema 2 wurden zunächst die Organosilane zu den in Wasser dispergierten aminofunktionalisierten Polymerbeads gegeben und der Sol-Gel-Prozess erst nach 24 h durch die Zugabe von Ammoniak katalysiert. Die anschließend kalzinieren Silicapartikel **M21a-j** sind sphärisch und mit Ausnahme von Partikeln **M21g** und **M21i** porös (Abbildungen 4.20, 4.21 und 4.22, Tabelle 4.5). Silicapartikel **M21g** aus SH-Pr-TMOS zeigen eine unebene Oberfläche (Abbildungen 4.21). Das poröse Muster der Polymerbeads ist erkennbar, jedoch von einer übermäßigen Schicht Silica überlagert. Zusätzlich zu den über das Templat entstandenen Silicapartikeln mit einem Durchmesser von ≈6.9 µm sind Partikel mit einem Durchmesser von 1.4 µm entstanden. Aus Vinyl-TMOS synthetisierte Partikel **M21i** zeigen eine unporöse Oberfläche mit abgeflachten Stellen an denen zusammengewachsene Partikel auseinandergebrochen sind (Abbildungen 4.22).

Tabelle 4.5 gibt die dem eingesetzten Titrationsvolumen zugehörigen Stoffmengen der Silane an. Der Durchmesser der nach dem Kalzinieren erhaltenen Silicapartikel wächst mit steigender Stoffmenge. Eine Ausnahme stellen lediglich Partikel **M21e** und **M21i**, synthetisiert aus Vinyl-TMOS und -TEOS, mit einem erhöhten Partikeldurchmesser dar. Sowie Silicapartikel **M21h** aus NH₂-Pr-TMOS mit einem Durchmesser von nur 0.8 µm. Sämtliche T-Silane mit Ausnahme

4.5 Funktionalisierung durch Organosilane als Silica-Quelle

von $\text{NH}_2\text{-Pr-TMOS}$ sind nicht mischbar mit Wasser. Damit ist eine Diffusion in die im Gegensatz zu Wasser deutlich unpolare Polymerbeads begünstigt. Erst nach 24 h wurde Ammoniak zugegeben und der Sol-Gel-Prozess der T-Silane gestartet. Die eingesetzte Stoffmenge bestimmt damit den resultierenden Durchmesser der Partikel.

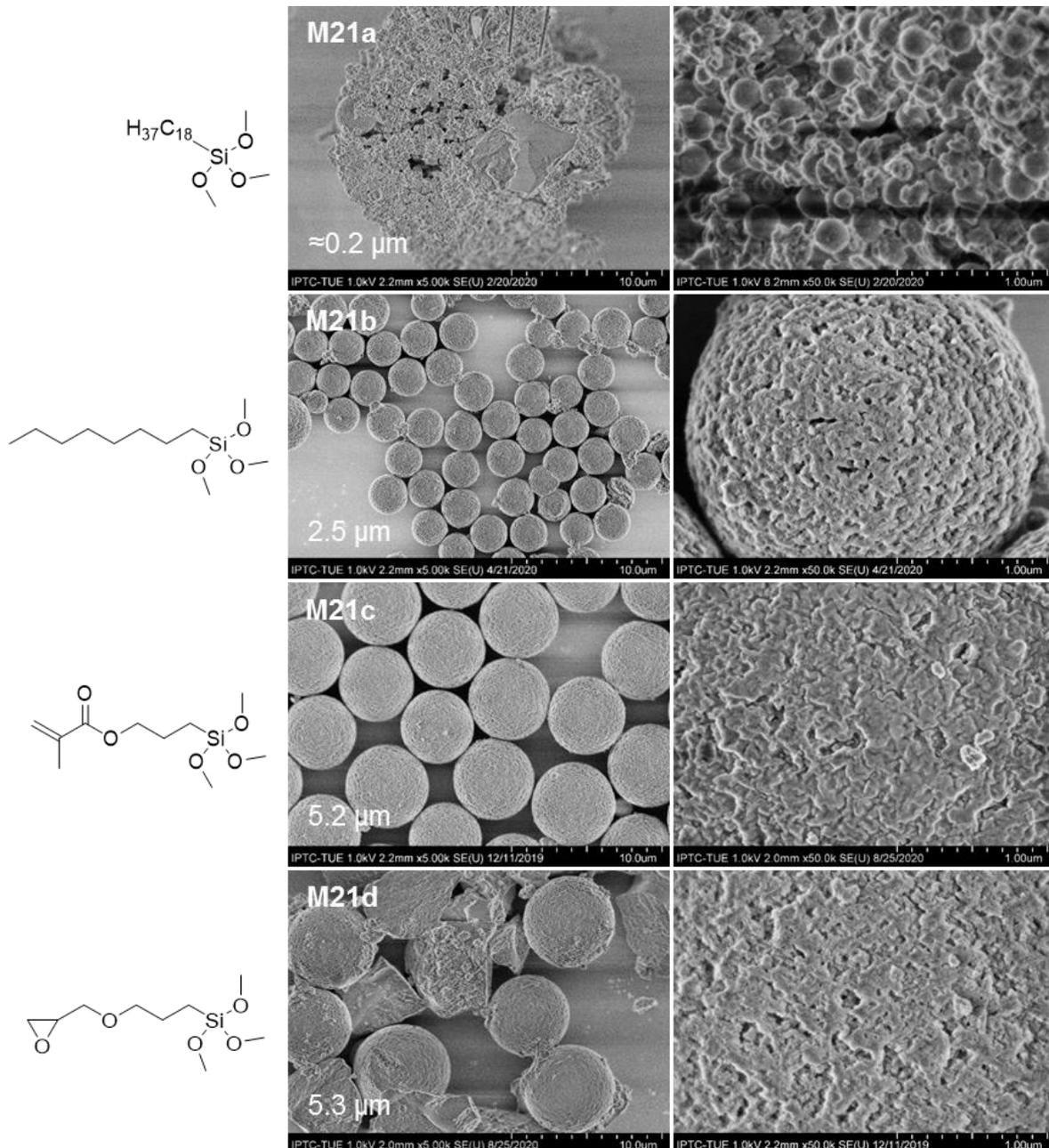


Abbildung 4.20: REM-Aufnahmen (5k und 50k) der Silicapartikel M21a-d.

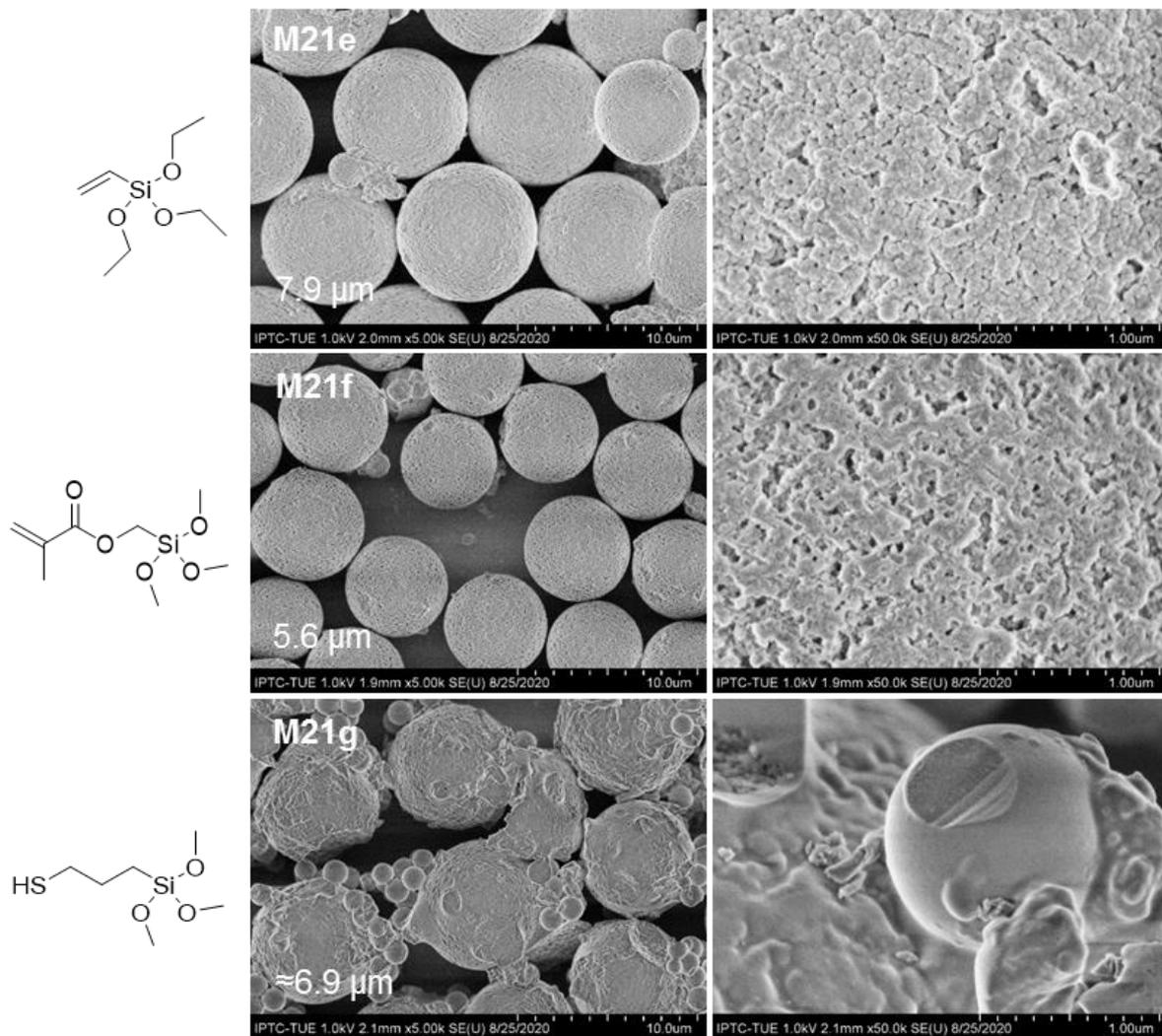


Abbildung 4.21: REM-Aufnahmen (5k und 50k) der Silicapartikel **M21e-g**.

NH_2 -Pr-TMOS als einziges in Wasser lösliches Silan weist damit keine bevorzugte Diffusion in die Poren des Templats auf. Zusätzlich ist durch Protonierung von NH_2 -Pr-TMOS unter den verwendeten Reaktionsbedingungen und damit einer positiven Ladung eine Abstoßung von den durch die Pentamine ebenfalls positiv geladenen Polymerbeads wahrscheinlich. Des Weiteren berichten Etienne und Walcarius von einer autokatalysierten Hydrolyse von mit 3-Aminopropyltriethoxysilan funktionalisiertem Silica.^[148] Der Angriff der Aminogruppe auf das Silicanezwerk führt zu einer Depolymerisierung. Die Kondensation von NH_2 -Pr-TMOS wird demnach vermutlich von der im Molekül befindlichen Aminogruppe gehindert.

Hybridpartikel **H21a-j** wurden mittels ^{13}C -CP/MAS-, ^{29}Si -CP/MAS- und DRIFT-Spektroskopie vollständig charakterisiert (s. Anhang, Abbildungen 7.1, 7.2, 7.3 und Tabelle 7.1).

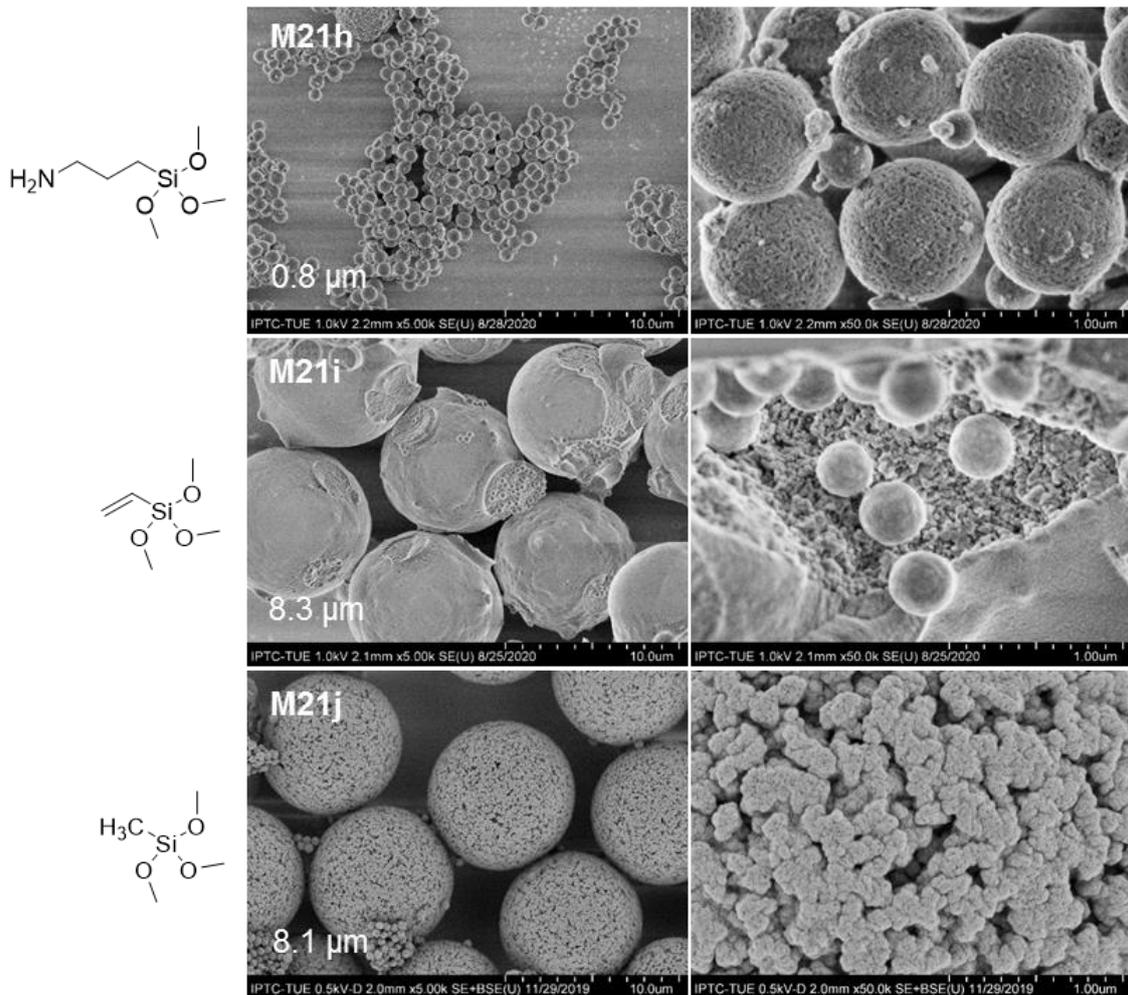


Abbildung 4.22: REM-Aufnahmen (5k und 50k) der Silicapartikel **M21i-j**.

Nach Ansatzschema 1 (Schema 4.2) unter unmittelbarer Zugabe von Organosilan und Ammoniak zu in Isopropanol vorgelegten aminofunktionalisierten Polymerbeads, zeigen die T-Silane kaum Reaktivität. Exemplarisch sind REM-Aufnahmen von Silicapartikeln **M22a** (Me-TMOS) und **M22b** (SH-Pr-TMOS) abgebildet (Abbildung 4.23). Mit Me-TMOS synthetisierte Silicapartikel **M22a** besitzen einen Durchmesser von $1.0\ \mu\text{m}$. Trotz Verwendung der gleichen Stoffmenge wie für die Synthese von Partikeln **M21j** nach Ansatzschema 1 ($8.1\ \mu\text{m}$), lagert sich lediglich wenig Silica an die Templatpartikel an. Sämtliche verwendete Organosilane sind, anders als in Wasser, löslich in Isopropanol. Aufgrund der Polarität des Lösungsmittels unterliegen die T-Silane im Gegensatz zu Wasser als Lösungsmittel nicht dem Drang, sich in die Poren einzulagern. TMOS als Q-Silan bildet unter diesen Reaktionsbedingungen die Templatpartikel zu 92% nach (**M15a**, s. Kapitel 4.3). Im Fall der unreaktiveren T-Silane finden deutlich weniger Kondensationsreaktionen statt, sichtbar an geringen Silicapartikeldurchmessern. SH-Pr-TMOS besitzt unter diesen Bedingungen als einziges getestetes Silan eine ausgeprägte Reaktivität. Es entstehen Silicapartikel **M22b** mit einer unporösen, strukturierten Oberfläche und einem Durchmesser von $6.4\ \mu\text{m}$ (Abbildung 4.23).

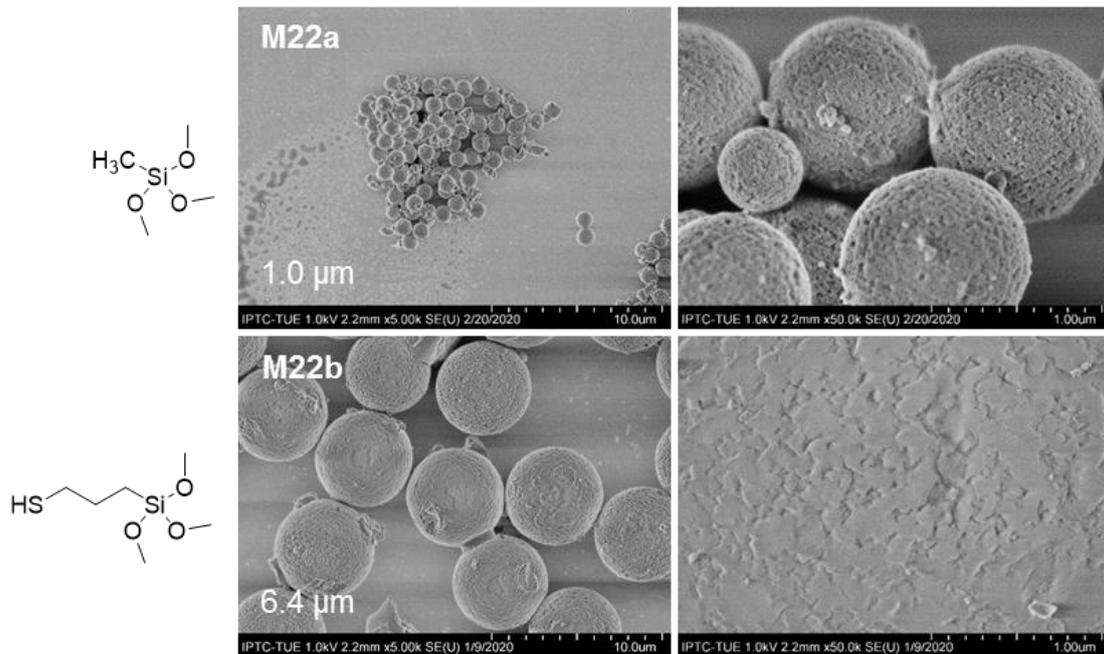


Abbildung 4.23: REM-Aufnahmen (5k und 50k) der Silicapartikel **M22a-b**.

Es wurde versucht die Reaktivität der T-Silane durch Erhöhung der Ammoniak-Konzentration unter ansonsten gleichen Reaktionsbedingungen zu steigern (Steigerung von 0.04 M auf 0.76 M NH_3). Die T-Silane zeigen eine größere Reaktivität, jedoch finden Reaktionen unabhängig der Templatpartikel statt. Exemplarisch werden Silicapartikel **M23a** und **M23b** mit Vinyl-TMOS und Vinyl-TMOS als Präkursoren präsentiert. Partikel **M23a** aus Vinyl-TMOS bestehen aus zusammengelagerten Silica Primärpartikeln verschiedenen Durchmessers (Abbildung 4.24). Verglichen damit ist Vinyl-TEOS aufgrund seiner Ethoxyfunktionen weniger reaktiv und bildet kleinere Silicapartikel **M23b** ($\approx 3.2 \mu\text{m}$). Auch sind die Partikel aus einheitlicheren und kleineren Primärpartikeln aufgebaut.

Die Verwendung von T-Gruppen Silanen als Silica-Quelle im Sol-Gel-Prozess mit aminofunktionalisierten Polymerbeads ist möglich und stellt einen hervorragenden Ansatz dar poröse, funktionalisierte Hybridpartikel mit großen Oberflächen und hohen Ligandendichten zu synthetisieren. Bei der Funktionalisierung der Polymerpartikel eignet sich Wasser wegen der unterschiedlichen Polarität zu Templat und Silan und dem damit auf das T-Silan ausgeübten Druck in die Poren des Templatpartikels zu diffundieren als Lösungsmittel hervorragend. Außerdem wird die Bildung von Silicakeimen unabhängig der Polymerpartikel großteils unterdrückt. Durch das unterschiedliche Diffusionsverhalten und die unterschiedliche Reaktivität eignen sich die nach Kalzinieren erhaltenen Silicapartikel ebenfalls als HPLC-Trennphasen mit neuartigen Morphologien.

Geeignete Reaktionsbedingungen können jedoch nicht verallgemeinert werden und bedürfen abhängig von der Reaktivität des T-Silans einer genaueren Untersuchung. Takeda *et al.*

4.6 Systematische Untersuchung von C18-Funktionalisierungsmethoden

beschreiben ebenfalls, dass bei der von ihnen untersuchten *in-situ*-Funktionalisierung von Stöber-Partikeln die Abstimmung der Reaktionsbedingungen auf das jeweilig verwendete T-Silan nötig war.^[141]

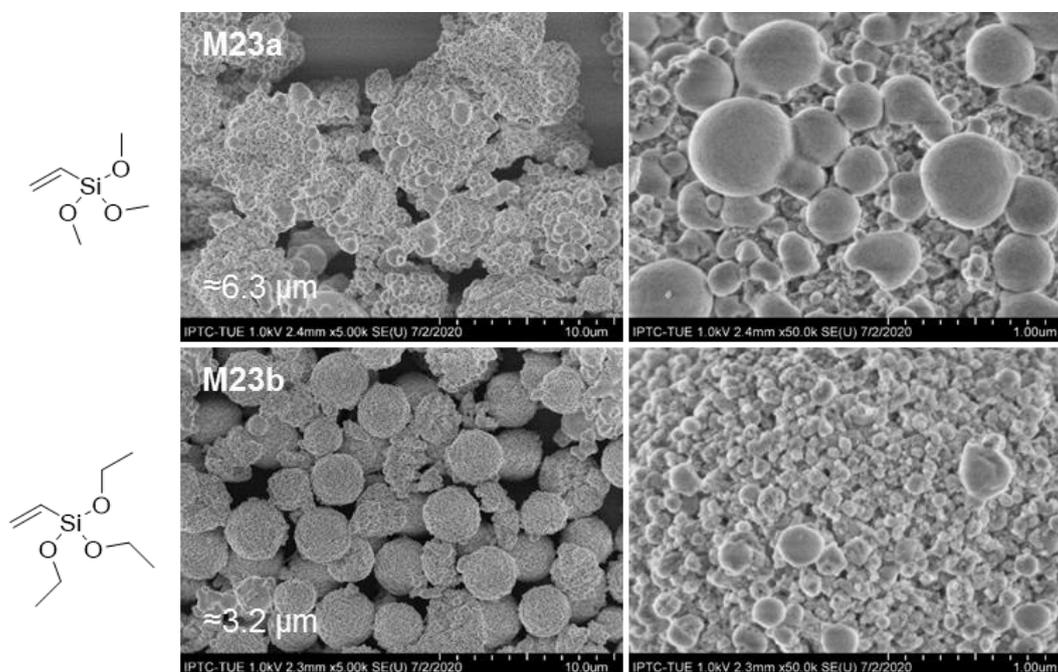


Abbildung 4.24: REM-Aufnahmen (5k und 50k) der Silicapartikel **M23a-b**.

4.6 Systematische Untersuchung von C₁₈-Funktionalisierungsmethoden

Umkehrphasen stellen in der HPLC die häufigsten verwendeten Trennphasen dar.^[15,101,102] Dabei ist für das chromatographische Verhalten sowohl die Anzahl der C₁₈-Reste ein entscheidender Faktor, wie auch ihre Verteilung auf der Silica Oberfläche.^[101,104,149,150] Im vorherigen Abschnitt konnte gezeigt werden, dass T-Gruppen Silane als Silica-Quelle im Sol-Gel-Prozess zur Funktionalisierung von Templatpartikeln eingesetzt werden können. C₁₈-TMOS wies unter den verwendeten Reaktionsbedingungen jedoch keine Reaktivität auf. Daher soll die Funktionalisierung des Polymerpartikelskeletts in diesem Kapitel mit Hilfe von TEOS als Comonomer realisiert werden. Dabei soll der Einfluss unterschiedlicher Synthesemethoden auf die Anzahl und Anordnung von C₁₈-Resten untersucht werden. Zusätzlich wird die verwendete Stoffmenge des C₁₈-Silans variiert und die C₁₈-Funktion sowohl über ein T-Silan als auch über ein D-Silan eingeführt.

Aminofunktionalisierte Polymerbeads wurden vorgelegt und zwei Synthesemethoden zur Anbindung von C₁₈-Funktionen untersucht (Schema 4.3, LM: Isopropanol, 6 M H₂O, 0.04 M NH₃). Bei der Cokondensation (**H25a-b**, **H27s**, **H28s**) wurden TEOS (4.5 mmol g⁻¹), C₁₈-Silan und Ammoniak gleichzeitig zugegeben. Bei der *in-situ*-Funktionalisierung wurden hingegen zunächst TEOS und Ammoniak zu vorgelegten aminofunktionalisierten Polymerbeads

gegeben und C₁₈-TMOS erst nach 24 h eingesetzt (**H26a-b**). Die verwendete Stoffmenge des C₁₈-Silans wurde ebenfalls variiert. Durch geometrische Überlegungen wurde die zur vollständigen Belegung der Oberfläche benötigte Stoffmenge des C₁₈-Silans errechnet (1.4 mmol g⁻¹, **H25b**, **H26b**) oder ein Überschuss eingesetzt (5.6 mmol g⁻¹, **H25a**, **H26a**, **H27s**, **H28s**). Zusätzlich wurde der Einfluss der Anzahl der Funktionalitäten am Alkoxysilan untersucht und neben C₁₈-TMOS auch Dimethoxy(methyl)(octadecyl)silan (C₁₈Me-DMOS) als difunktionales C₁₈-Silan mit Methylgruppe als zweitem Rest verwendet (**H27s**, **H28s**). C₁₈Me-DMOS wurde in einem weiteren Experiment mit erhöhter Wasser-Konzentration eingesetzt (18 M H₂O). Verwendete Polymerbeads (vgl. **PB7b**, PS/AC 1:50 (w/v); AC/P 1:1.5 (v/v)). Analysiert werden neben REM-Aufnahmen der Hybridpartikel auch REM-Aufnahmen der Silicapartikel, um die Menge der Silica Abscheidung in den Templatporen beurteilen zu können.



Schema 4.3: Reaktionsbedingungen der Synthesen von Hybridpartikeln **H24s**, **H25a-b**, **H26a-b**, **H27s** und **H28s** inklusive prozentualem Anteil des Silicapartikeldurchmessers am Templatdurchmesser (0.04 M NH₃, 6 M H₂O (**H24s**, **H25a-b**, **H26a-b**, **H27s**), 18 M H₂O (**H28s**)).

4.6 Systematische Untersuchung von C₁₈-Funktionalisierungsmethoden

Hybridpartikel **H25a**, synthetisiert in einer Cokondensation mit einem Überschuss C₁₈-TMOS, weisen eine übermäßige Kondensation auf (Abbildung 4.25). Dabei sind Schichten quer zur Partikeloberfläche entstanden. Durch Kalzinieren verringern Hybridpartikel **H25a** ihren Durchmesser von 11.7 auf 5.7 μm . Demnach wurden die Templatporen unzureichend mit Silica ausgefüllt. Die Oberflächenstrukturen sind im Hybridpartikel geradlinig angeordnet, im Silicapartikel hingegen wellenförmig (Abbildung 4.25). Damit bestätigt sich ein T-Silan-Anteil an diesen Strukturen, die sich durch Eliminierung des organischen Bestandteils zusammenziehen. Werden in der Cokondensationsreaktion nur 1.4 mmol g⁻¹ C₁₈-TMOS verwendet, zeigen weder entstandene Hybridpartikel **H25b** noch Silicapartikel **M25b** äußerliche Besonderheiten (Abbildung 4.25).

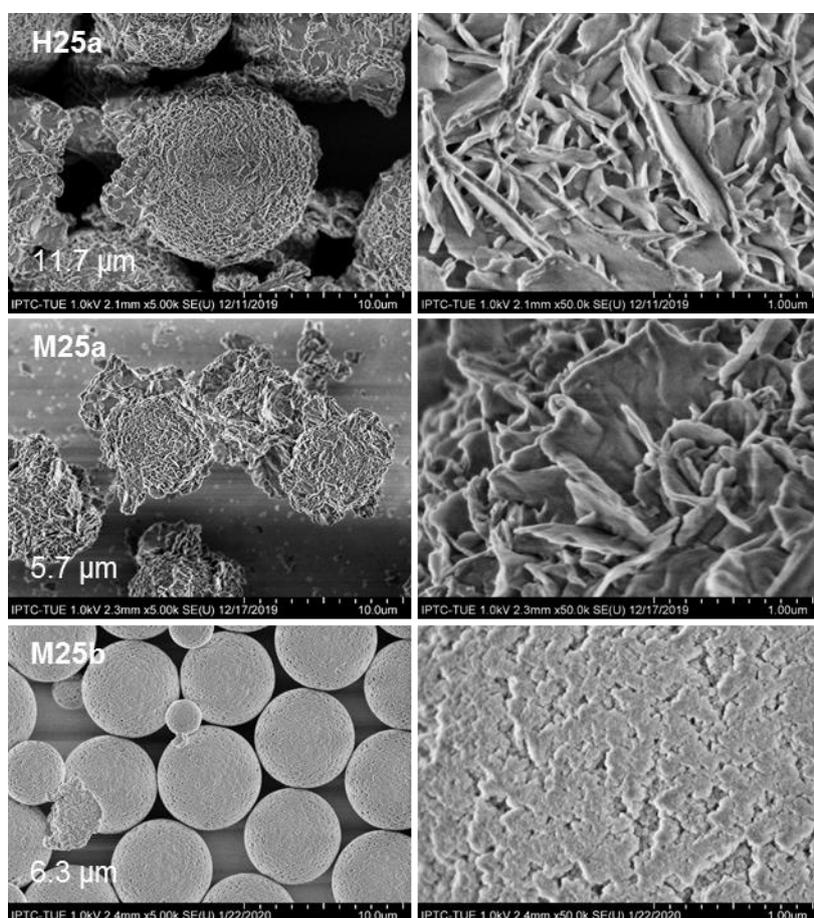


Abbildung 4.25: REM-Aufnahmen (5k und 50k) der Hybrid- und Silicapartikel **H25a** und **M25a-b**.

Pursch *et al.* berichten, dass ¹³C-Festkörper-NMR-Spektren Aussagen über die Anordnung von C₁₈-Ketten zulassen.^[104] Ein Signal bei 30 ppm lässt auf langkettige Alkylreste einer *gauche*-Konformation schließen und repräsentiert frei bewegliche Ketten (Abbildung 4.26). Müssen sich die Ketten aufgrund räumlicher Nähe anordnen, befinden sie sich in einer *trans*-Konformation und ergeben ein Signal bei 32 ppm. Die Ergebnisse der REM-Aufnahmen

werden von den ^{13}C -CP/MAS-Spektren bestätigt. Hybridpartikel **H25a** weisen durch die übermäßige Kondensation von Silica einen intensiven Peak bei 32 ppm auf, der auf Alkylketten in räumlicher Nähe schließen lässt (Abbildung 4.28). Hybridpartikel **H25b** hingegen zeigen einen Peak bei 30 ppm.

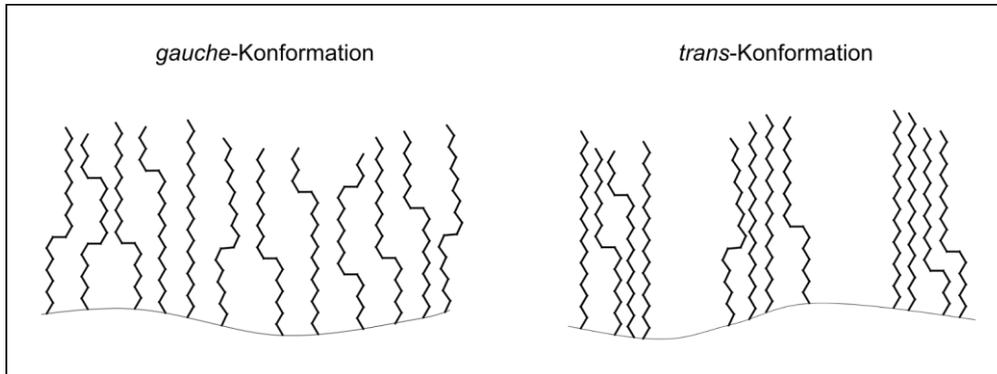


Abbildung 4.26: Anordnung der C₁₈-Ketten in eine *gauche*- oder *trans*-Konformation nach Pursch *et al.*^[104]

Die bereits für Partikeln **H25a** beschriebene Struktur an der Partikeloberfläche zeigen Hybridpartikel **H26a**, synthetisiert in einer *in-situ*-Reaktion, ebenfalls in abgeschwächter Form (Abbildung 4.27).

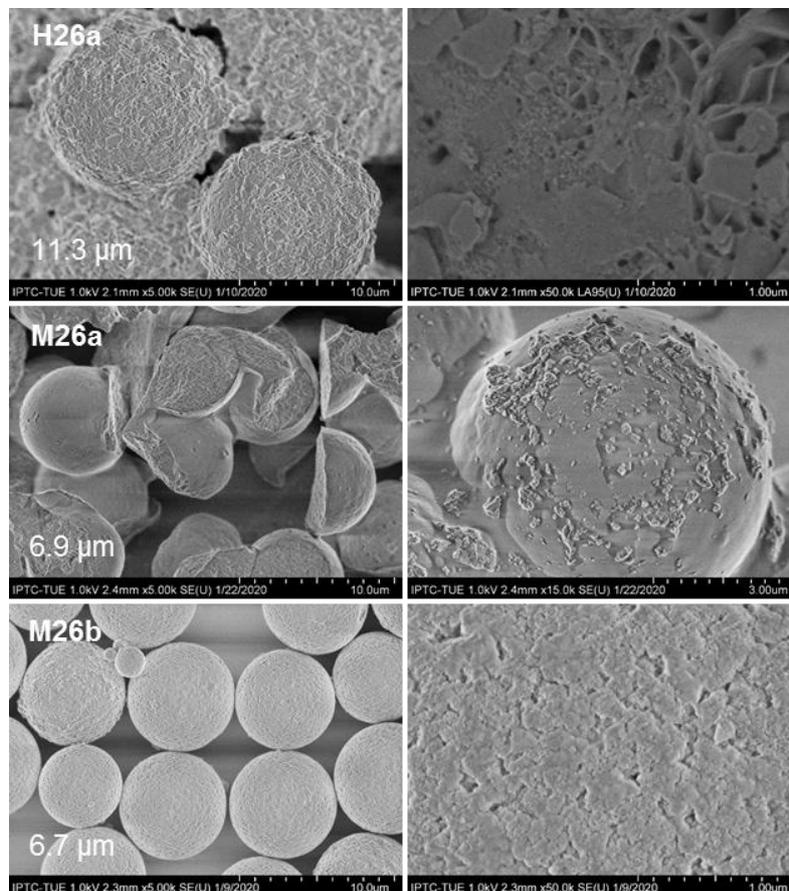


Abbildung 4.27: REM-Aufnahmen (5k und 50k) der Hybrid- und Silicapartikel **H26a** und **M26a-b**.

4.6 Systematische Untersuchung von C18-Funktionalisierungsmethoden

Kalzinierte Partikel **M26a** haben eine ebene Oberfläche, eine feinporöse innere Struktur und zeigen an aufgebrochenen Partikeln eine Ummantelung. Zunächst zugegebenes TEOS lagert sich in Form von Silica in den Poren ab und bildet das Innere der Partikel. An der Oberfläche lagert sich C₁₈-TMOS ab und bildet nach dem Kalzinieren eine Ummantelung. Da zum Zeitpunkt der Zugabe von C₁₈-TMOS kein oder nur wenig TEOS zur Cokondensation vorhanden ist, fallen Schichten des T-Silans weniger ausgeprägt aus. Das intensive Signal bei 32 ppm im ¹³C-CP/MAS-Spektrum von Hybridpartikeln **H26a** bestätigt eine gleiche Konformation der C₁₈-Ketten zum kokondensierten Pendant (Abbildung 4.28). Jedoch befinden sich in Partikeln **H26a**, synthetisiert in einer *in-situ*-Funktionalisierung, deutlich mehr Ketten in geordneter Konformation als in Hybridpartikeln **H25a**, da für sie durch die Zugabe von C₁₈-TMOS erst 24 h nach TEOS lediglich die Oberfläche zur Verfügung steht. Durch Cokondensation mit TEOS können sich die Alkylketten in Hybridpartikeln **H25a** besser verteilen.

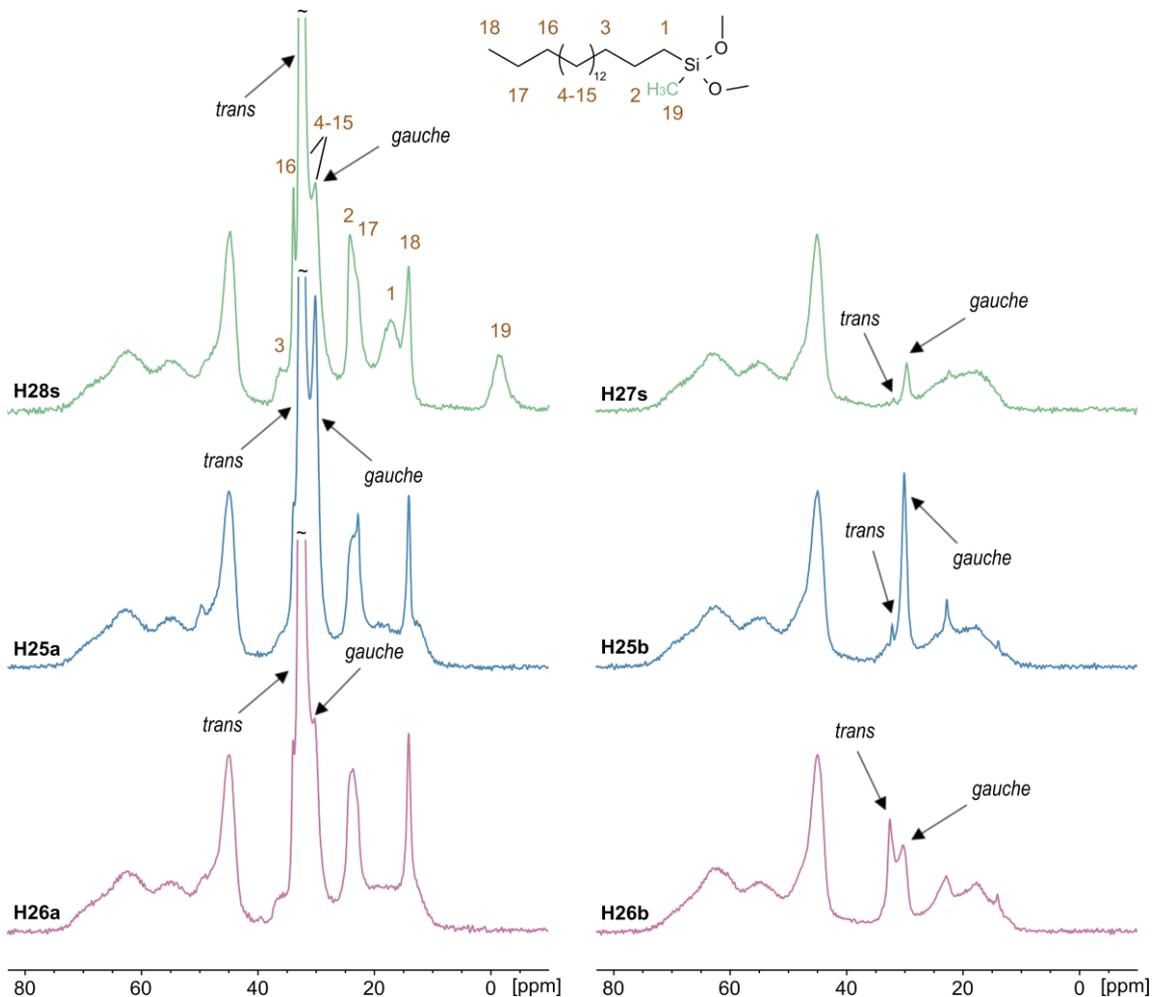


Abbildung 4.28: ¹³C-CP/MAS-Spektren der Hybridpartikel **H25a-b**, **H26a-b**, **H27s** und **H28s**.

Hybridpartikel **H26b**, synthetisiert in einer *in-situ*-Funktionalisierung mit der zur Oberflächenbelegung ausreichenden Stoffmenge (1.4 mmol g⁻¹), geben morphologisch keinen Hinweis auf

vorhandene C₁₈-Ketten. Im ¹³C-CP/MAS-Spektrum sind jedoch Signale von Alkylketten mit einer ausgewogenen Verteilung zwischen *gauche*- und *trans*-Konformation sichtbar (Abbildung 4.28). ²⁹Si-CP/MAS-Spektren der Hybridpartikel **H25a-b** und **H26a-b** bestätigen die Anbindung der T-Silane durch intensive Peaks im Bereich um -58 ppm und auch die DRIFT-Spektren der Partikel weisen starke C-H-Schwingungen auf (Abbildungen 4.30 und 4.31). Integration von Q- und T-Gruppen Signalen der ²⁹Si-HPDEC/MAS-Spektren zeigt, dass durch *in-situ*-Funktionalisierung nur circa die Hälfte der zugegebenen C₁₈-TMOS Moleküle in das Silica-Netzwerk eingebaut wird (Tabelle 4.6). Bei Cokondensation mit TEOS kondensiert die zugegebene Stoffmenge des C₁₈-Silans hingegen fast vollständig.

Tabelle 4.6: Integralverhältnisse der Q- und T-Gruppen-Signale in ²⁹Si-HPDEC/MAS-Spektren der Partikel **H25a-b** und **H26a-b** (Q : T).

	Cokondensation	<i>in-situ</i> -Funktionalisierung	Eingesetztes Stoffmengenverhältnis TEOS : C ₁₈ -TMOS
a	1 : 1.2	1 : 0.5	1 : 1.2
b	1 : 0.2	1 : 0.1	1 : 0.3

Im Gegensatz zur übermäßigen Cokondensation bei Verwendung von einem Überschuss C₁₈-TMOS (**H25a**, 5.6 mmol g⁻¹), wird unter gleichen Reaktionsbedingungen bei Cokondensation von TEOS mit C₁₈Me-DMOS kaum D-Silan in das Silicanetzwerk von Partikeln **H27a** eingebaut. REM-Aufnahmen von Silicapartikeln **M27a** weisen keine übermäßigen Silicaschichten auf (Abbildung 4.29). Und auch DRIFT- und ¹³C-CP/MAS-Spektren lassen auf einen geringen Anteil an D-Silan im Hybridpartikel schließen (Abbildungen 4.31 und 4.28). Durch Erhöhung der Wasser-Konzentration von 6 auf 18 mol L⁻¹ für Partikel **H28s** kann die Kondensation von C₁₈Me-DMOS mit TEOS gesteigert werden (Abbildung 4.29). Das ²⁹Si-HPDEC/MAS-Spektrum zeigt ein Integralverhältnis von 1 : 0.8 (Q : D). Die Steigerung des Wasseranteils fördert die Hydrolysegeschwindigkeit, wirkt sich auf die Kondensation durch Verschiebung des Gleichgewichts auf die Eduktseite jedoch negativ aus. Die langsamere Hydrolyse des D-Silans kann damit ausgeglichen werden und die Kondensation des Q-Gruppen Silans verzögert werden. Äußerlich weisen Silicapartikel **M28s** Ähnlichkeiten zu Partikeln **M26a** auf (Abbildungen 4.29 und 4.27). Durch Bildung eines Überzugs wie bei der *in-situ*-Funktionalisierung mit einem Überschuss C₁₈-TMOS liegt die Vermutung nahe, dass TEOS dennoch schneller reagiert und C₁₈Me-DMOS vor allem in den oberen Schichten kondensiert. Auch das ¹³C-CP/MAS-Spektrum zeigt eine überwiegende *trans*-Konformation der C₁₈-Reste und deutet auf eine Oberflächenfunktionalisierung hin (Abbildung 4.28).

4.6 Systematische Untersuchung von C18-Funktionalisierungsmethoden

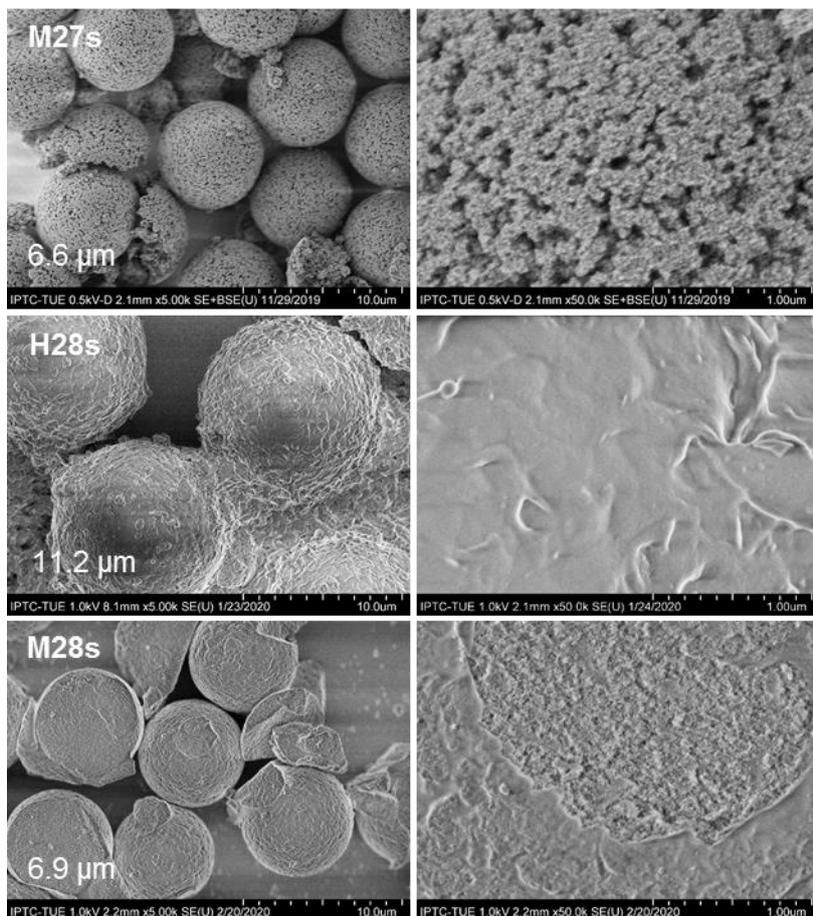


Abbildung 4.29: REM-Aufnahmen (5k und 50k) der Hybrid- und Silicapartikel **H28s**, **M27s** und **M28s**.

Um Rückschlüsse aus den Silicapartikeldurchmessern auf die kondensierte Menge Silica der T- und D-Silane ziehen zu können, wurden für Hybridpartikel **H24s** 4.5 mmol g⁻¹ TEOS ohne Zugabe eines C₁₈-Silan eingesetzt. Dabei bilden entstehende Silicapartikel den Durchmesser des Polymerpartikels zu 68% nach (Schema 4.3). Sämtliche Partikel dieses Abschnitts, die mit einem weiteren Präkursor, d. h. einer höheren Gesamtstoffmenge an Silan synthetisiert wurden, bilden den Polymerpartikeldurchmesser zu einem geringeren Prozentsatz nach. Eine Verwendung von C₁₈-Silanen scheint die Kondensation von TEOS demnach zu behindern. Ein zusätzliches Indiz dafür ist, dass eine ausschließliche Verwendung von C₁₈-TMOS unter ansonsten gleichen Reaktionsbedingungen nicht erfolgreich war (**M21a**, s. Kapitel 4.5).

Die C₁₈-Funktionalisierung des Templat-Skeletts ist sowohl durch Cokondensation als auch durch *in-situ*-Funktionalisierung möglich. Der Einsatz eines Überschusses an funktionellem Silan gibt Aufschluss über den Ablauf der Reaktionen und den Aufbau der Hybridpartikel. Aus Reaktionen mit geringeren Stoffmengen T-Silan sind poröse Partikel mit unterschiedlichen Konformationen der C₁₈-Ketten zugänglich.

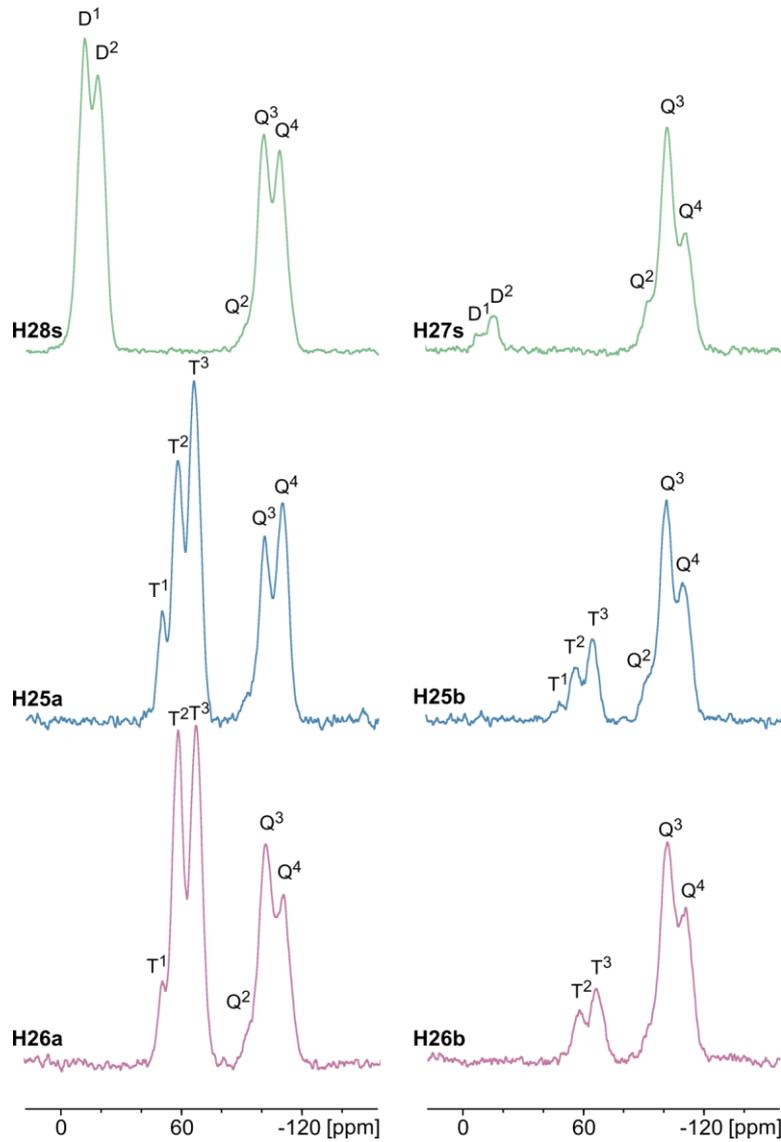


Abbildung 4.30: ^{29}Si -CP/MAS-Spektren der Hybridpartikel H25a-b, H26a-b, H27s und H28s.

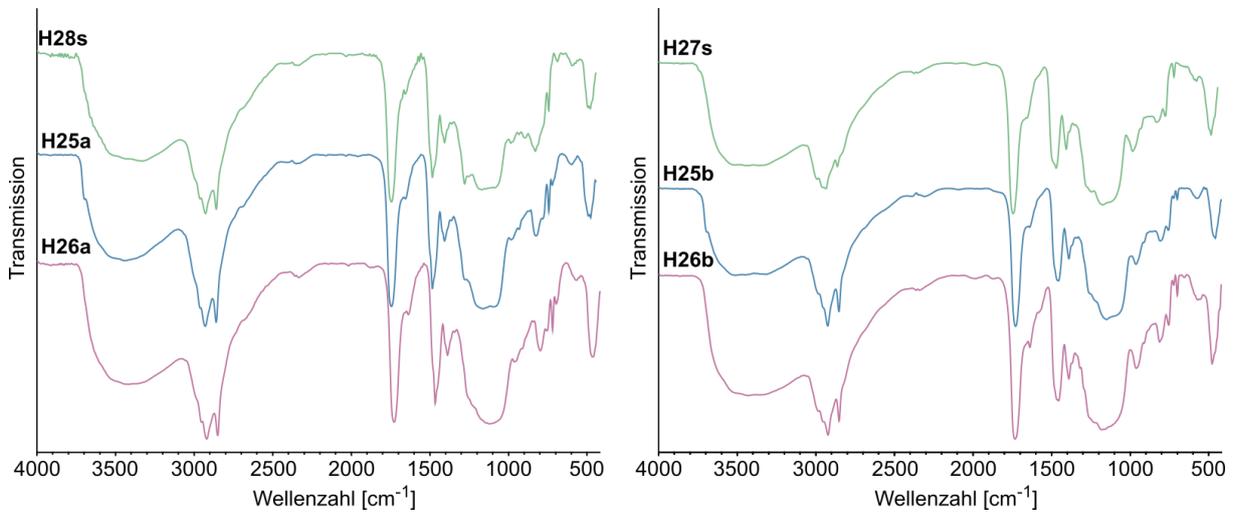


Abbildung 4.31: DRIFT-Spektren der Hybridpartikel H25a-b, H26a-b, H27s und H28s.

4.7 Einfluss der Kalzinertemperatur

Im folgenden Abschnitt werden Auswirkungen der zum Kalzinieren verwendeten Temperatur auf Partikeldurchmesser und Morphologie der entstehenden Silicapartikel untersucht. Der Einfluss der Kalzinertemperatur auf die Poreneigenschaften wird über I-SEC ermittelt.

Hybridpartikel mit Durchmessern von $\approx 10 \mu\text{m}$, $\approx 5 \mu\text{m}$ und $\approx 2 \mu\text{m}$ wurden bei $600 \text{ }^\circ\text{C}$ (a), $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ (b) und $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ (c) kalziniert und die Porosität der Partikel mit Hilfe von REM-Aufnahmen qualitativ beurteilt (Schema 2.1; Polymerbeads (vgl. **PB10s**, **PB11s**, **PB12s**, PS/AC 1:50 (w/v); AC/P 1:1.5 (v/v)); Sol-Gel-Prozess: Ansatzschema 1 (Schema 4.2), LM: Isopropanol, 6 M H_2O , 0.04 M NH_3 , 10.8 mmol g^{-1} TEOS).

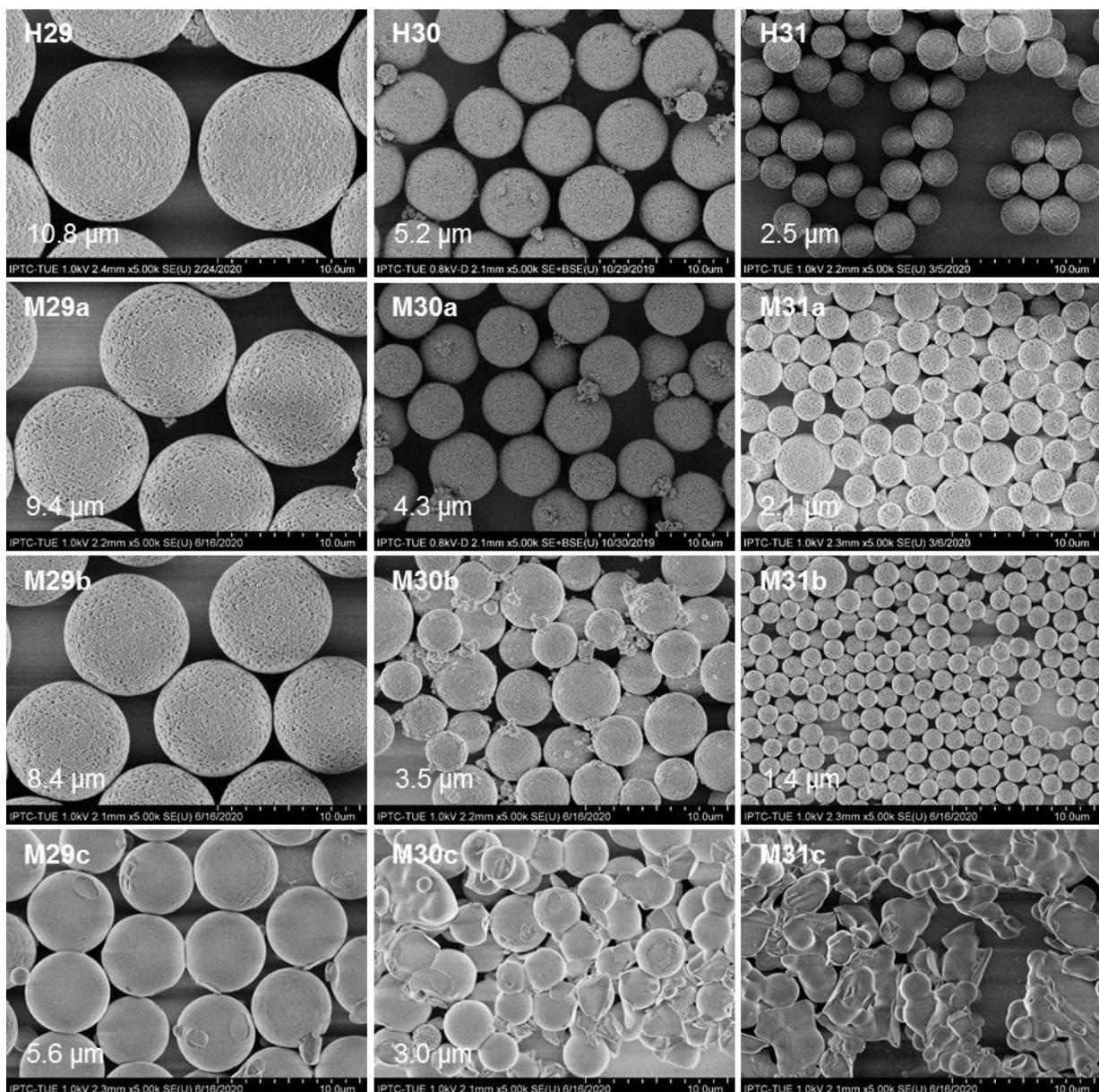


Abbildung 4.32: REM-Aufnahmen (5k) der Hybrid- und Silicapartikel **H29-31**, **M29a-c**, **M30a-c** und **M31a-c**.

IV Sol-Gel-Prozess

Der Durchmesser von Hybridpartikeln **H29**, **H30** und **H31** sinkt durch Umsetzung zu Silicapartikeln mit einer Temperatur von 600 °C deutlich (Abbildung 4.32). Durch Erhöhung der Temperatur auf 1000 °C und 1300 °C wird der Partikeldurchmesser nochmals verringert. Dabei bleiben die Silicapartikel bei Kalzinieren mit einer Temperatur von 1000 °C porös (Abbildung 4.33). Werden 1300 °C zur Eliminierung des Templats verwendet, sind keine sichtbaren Poren mehr vorhanden.

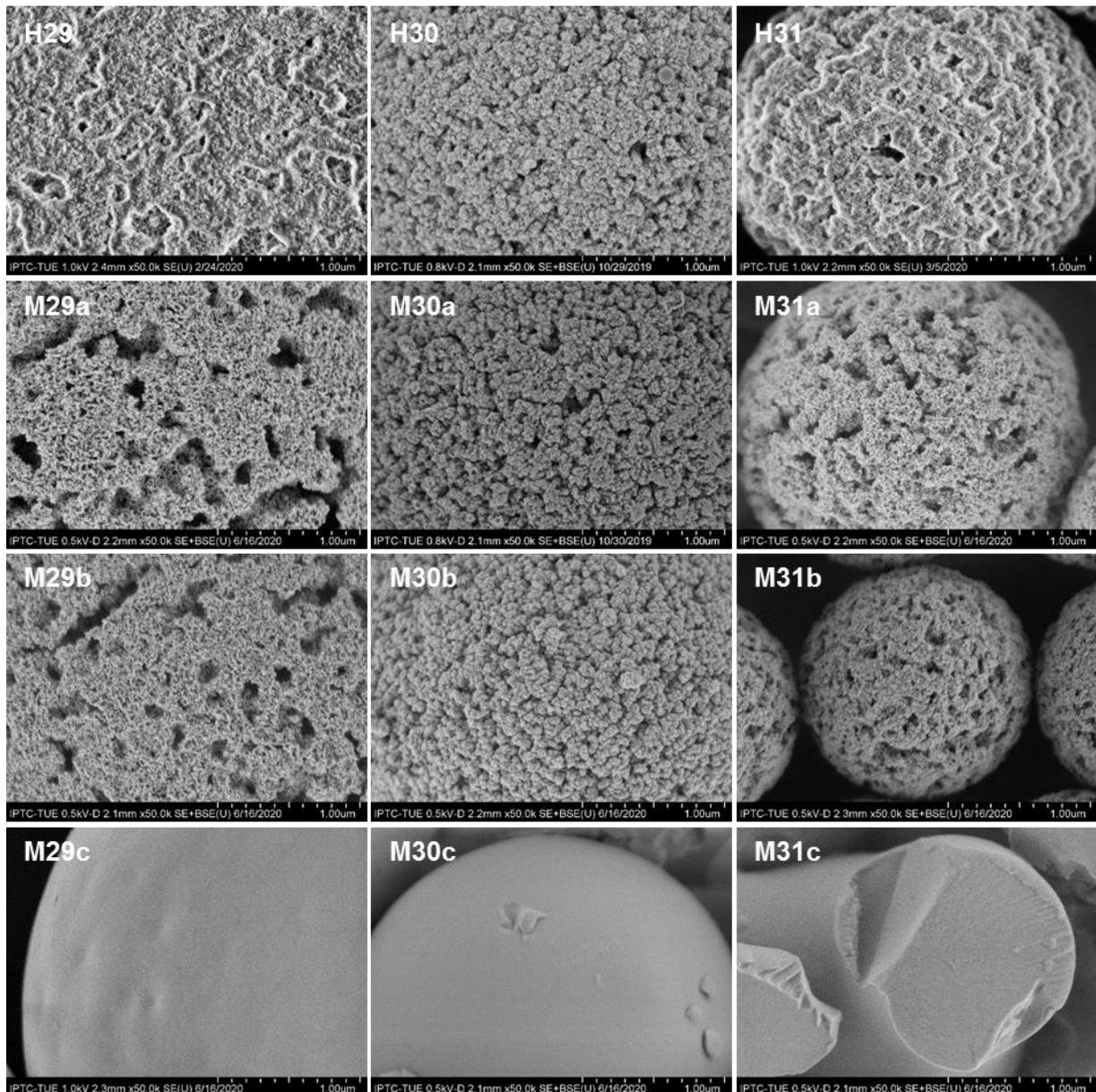


Abbildung 4.33: REM-Aufnahmen (50k) der Hybrid- und Silicapartikel **H29-31**, **M29a-c**, **M30a-c** und **M31a-c**.

Silicapartikel **M30a-c** wurden exemplarisch DRIFT- und NMR-spektroskopisch untersucht. Die DRIFT-Spektren von Silicapartikeln **M30a-c** zeigen typische Banden kondensierter Siloxan-netzwerke (Abbildung 4.34). Die Valenzschwingungsbande isolierter Si-OH-Gruppen ist im

Spektrum von Silicapartikeln **M30a**, kalziniert mit 600 °C, stark ausgeprägt und nimmt in ihrer Intensität im Spektrum von Partikeln **M30b** (1000 °C) deutlich ab. Kalzinieren mit 1300 °C kondensiert verbleibende Silanolgruppen, sie sind im Spektrum von Silicapartikeln **M30c** nicht mehr nachweisbar. Ebenfalls nehmen Valenz- und Deformationsschwingungsbanden von OH- und CH-Gruppen mit steigender Temperatur kontinuierlich ab.

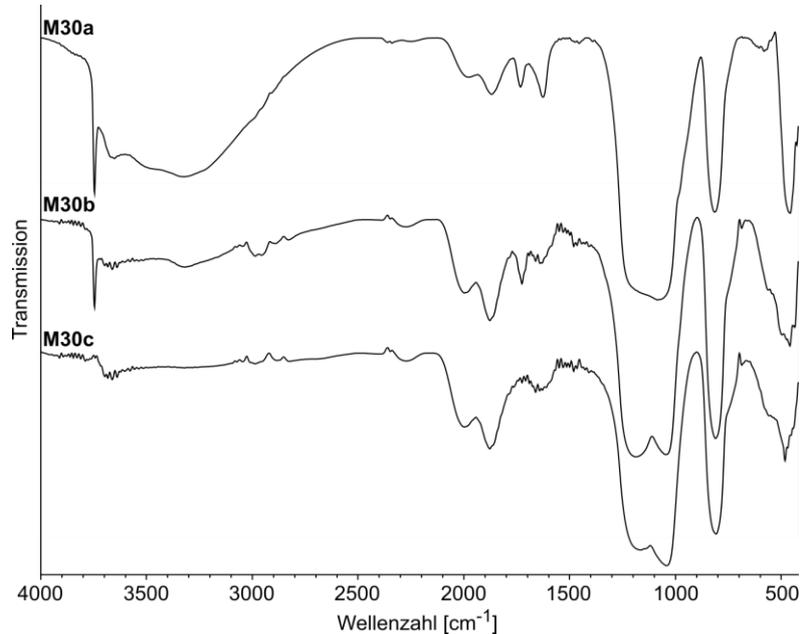


Abbildung 4.34: DRIFT-Spektren der Silicapartikel **M30a-c**.

Im ^{29}Si -CP/MAS-Spektrum vorhandene Q^2 -Gruppen von Silicapartikeln **M30a** (600 °C) verschwinden im Spektrum von Partikeln **M30b** (1000 °C) bereits fast vollständig und sind im Spektrum von Silicapartikeln **M30c** (1300 °C) nicht mehr vorhanden. Die ^{29}Si -HPDEC/MAS-Spektren unterscheiden sich nicht.

Bestimmung der Porenparameter und chromatographische Eigenschaften

Mit einer quantitativen Untersuchung sollen Auswirkungen der zum Kalzinieren verwendeten Temperaturen auf die Poreneigenschaften genauer untersucht werden.

Hybridpartikel **H29a** (10.8 μm) wurden bei 400 °C (**M32s**) und bei 1000 °C (**M33s**) kalziniert und in Trennsäulen gepackt, um die Porenparameter der Materialien zu bestimmen. Silicapartikel **M33s** wurden zusätzlich auf ihre chromatographischen Eigenschaften als Normalphase untersucht.

Kalziniere der Hybridpartikel mit 400°C ist nicht ausreichend, um das Templat vollständig zu entfernen und ist bereits äußerlich an der braunen Farbe von Partikeln **M32s** sichtbar. Der über Elementaranalyse ermittelte Kohlenstoffgehalt von 12.7% bekräftigt das Ergebnis

(Tabelle 4.7). Und auch eine mit Polymerpartikeln durchgeführte Differenz-Thermoanalyse (DTA) bestätigt eine vollständige Eliminierung des Templats aus GMA-EDMA-Copolymer erst bei 452°C.

Tabelle 4.7: Stickstoff-, Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt der Partikel **M34s**.

	N [%]	C [%]	H [%]
M32s	0.0	12.7	2.6

Partikel **M32s**, kalziniert bei 400 °C, weisen einen Partikeldurchmesser von 9.3 µm auf. Durch die Temperaturerhöhung nimmt der Durchmesser bei einer Kalziniertemperatur von 1000 °C auf 6.7 µm (**M33s**) ab (Tabelle 4.8). Im Vergleich zu Silicapartikeln **M29b**, die ebenfalls bei 1000 °C kalziniert wurden und gleichfalls als Hybridpartikel einen Durchmesser von 10.8 µm aufwiesen, ist der Durchmesser erheblich geringer. Die Ursache ist vermutlich ein lineares *Up-Scaling* mit dem Ziel eine entsprechende Batchgröße mit ausreichend Material zum Packen einer Trennsäule zu erreichen. Die totale Porosität, ermittelt über I-SEC, sinkt mit steigender Kalziniertemperatur (**M32s**: 0.82, **M33s**: 0.71) und auch das Porenvolumen nimmt von 0.69 mL g⁻¹ auf 0.34 mL g⁻¹ ab (Tabelle 4.8). Gleichermaßen sinkt die Oberfläche von 256 auf 93 m² g⁻¹. Interessanterweise besitzen Silicapartikel **M33s** mit 148 Å einen größeren Porendurchmesser als **M32s** (108 Å). Möglicherweise kondensieren kleinere Poren im Silicanezwerk bei 1000 °C vollständig, sodass im Mittel größere Poren gemessen werden. Ein weiterer Grund könnten Poren darstellen, die bei Kalzinieren mit geringeren Temperaturen einen Durchmesser von einigen hundert Nanometern besitzen und damit nicht als Poren gemessen werden. Bei einer Temperatur von 1000 °C verringert sich ihr Durchmesser möglicherweise und hebt damit den durchschnittlichen Porendurchmesser. Abbildung 4.35 zeigt eine 200 000-fache Vergrößerung der beiden Materialien.

Tabelle 4.8: Poreneigenschaften der Partikel **M32s-M33s** ermittelt über I-SEC.

	M32s	M33s
Partikeldurchmesser	9.3 µm	6.7 µm
Porendurchmesser	108 Å	148 Å
Totale Porosität	0.82	0.71
Porenvolumen	0.69 mL g ⁻¹	0.34 mL g ⁻¹
A_{I-SEC}	256 m ² g ⁻¹	93 m ² g ⁻¹

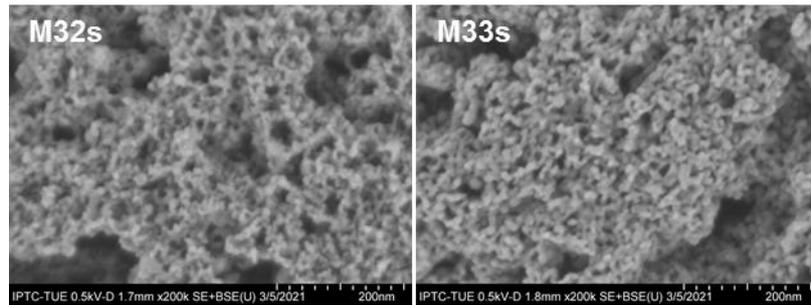
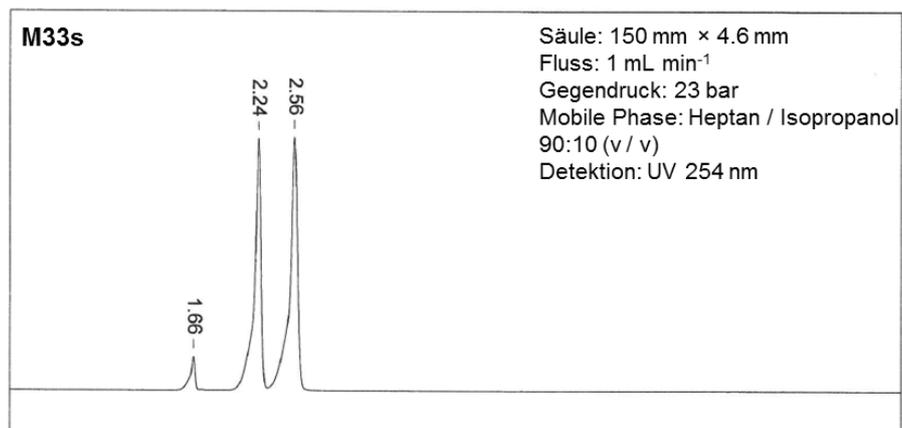


Abbildung 4.35: REM-Aufnahmen (200k) der Silicapartikel **M32s** und **M33s**.

Silicapartikel **M33s** wurden auf ihre chromatographischen Eigenschaften als Normalphase untersucht und die Analyten Toluol, Diethylphthalat und Dimethylphthalat eluiert.

Das Chromatogramm zeigt die hervorragenden Trenneigenschaften von Material **M33s**, dabei wurde Toluol als Totzeitmarker verwendet (Abbildung 4.36).



Analyt	Retentionszeit	Theoretische Böden
Toluol	1.66 min	74 012 m ⁻¹
Diethylphthalat	2.24 min	71 662 m ⁻¹
Dimethylphthalat	2.56 min	69 388 m ⁻¹

Abbildung 4.36: Chromatogramm der Partikel **M33s**.

Auch im Kalzinierprozess besteht die Möglichkeit auf Durchmesser und Poreneigenschaften der Silicapartikel einzuwirken. Mit zunehmender Temperatur zum Kalzinieren, sinkt der Durchmesser der porösen Silicapartikel. Mögliche Kalziniertemperaturen liegen oberhalb von 400 und unterhalb von 1300 °C. 400 °C sind nicht ausreichend um das organische Templat zu eliminieren. Mit einer Kalziniertemperatur von 1300 °C kondensiert das Silicanezwerk vollständig, sodass keine Poren mehr sichtbar sind. Auch quantitativ sinkt das Porenvolumen und die gemessene Oberfläche der Silicapartikel mit steigender Kalziniertemperatur. Der Porendurchmesser steigt hingegen.

4.8 Schlussfolgerung

Die Aminofunktionalisierung der Polymerpartikel ist nötig, um Silica in den Poren des Templats abzuscheiden. Derart funktionalisierte Polymerpartikel reagieren basisch, allerdings ist die katalytische Zugabe von Ammoniak für einen erfolgreichen Sol-Gel-Prozess ebenso nötig wie eine zumindest geringe Wasser-Konzentration. Die Ammoniak-Konzentration darf nicht zu hoch gewählt werden, um eine Keimbildung unabhängig der Templatpartikel zu verhindern, stellt aber ebenso wie die Wasser-Konzentration einen Parameter dar mit dem die Morphologie der Silicapartikel beeinflusst werden kann (Abbildung 4.37). Mit einer Steigerung der Ammoniak-Konzentration kann die Morphologie der Hybrid- und Silicapartikel von einer Struktur aus zusammengelagerten kaum sichtbaren Silica-Spezies zu einer nanopartikulären Oberfläche modelliert werden. Mit geringen Wasser-Konzentrationen werden partikuläre Oberflächenstrukturen gebildet. Je weiter die Wasser-Konzentration steigt, desto glatter wird die Morphologie im Hybridpartikel. Dementsprechend weisen die Silicapartikel eine kantige Struktur auf, da statt einer Zusammenlagerung von Primärpartikeln, die netzartige Struktur des Polymerpartikels nachgebildet wird. Der Silicapartikeldurchmesser kann über die Wahl der TEOS-Konzentration eingestellt werden, da sich auch geringe Mengen an Silica-Spezies homogen über die vorgelegten Polymertemplate verteilen.

Präkursoren und Lösungsmittel haben einen entscheidenden Einfluss auf den Silicapartikeldurchmesser und seine Morphologie und erlauben eine gezielte Modellierung beider Eigenschaften (Abbildung 4.37). Die Geschwindigkeitskonstanten für Hydrolyse und Kondensation der Präkursoren spielen eine entscheidende Rolle beim Ablauf der Reaktion. Je länger die Alkylkettenlänge der Q-Gruppen-Präkursoren ist, desto glatter ist die Oberfläche des Hybridpartikels. Bei einer hohen Hydrolyse- und Kondensationsgeschwindigkeit des Präkursors bilden sich zunächst Silicapartikel, die sich an die Templatpartikel anlagern. Mit niedrigerer Reaktionsgeschwindigkeit lagern sich die Präkursoren zunächst in die Templatporen ein und hydrolysieren und kondensieren dort. Daher ist die Oberfläche nicht partikulär, sondern eben.

Die Morphologie kann auch durch die Verwendung von Organosilanen als Silica-Quelle modelliert werden (Abbildung 4.37). Durch unterschiedliches Diffusionsverhalten der Silane bzw. der Silica-Spezies in die Poren und unterschiedliche Reaktivitäten abhängig vom organischen Rest entstehen nach dem Kalzinieren Silicapartikel mit neuartigen Morphologien.

Werden die entsprechenden Hybridpartikel nicht kalziniert, können sie als hochfunktionalisierte Partikel mit enormer Ligandendichte eingesetzt werden. Dabei stellt sich Wasser als geeignetes Lösungsmittel heraus. Eine Anpassung der Reaktionsbedingungen ist aufgrund der niedrigeren Reaktivität von T-Silanen verglichen mit Q-Silanen nötig. Die C₁₈-Funktionalisierung der Templatpartikel ist nur durch Kombination von TEOS und einem C₁₈-Silan möglich.

Dabei können unterschiedliche Konformationen der C_{18} -Kette je nach verwendeter Synthesemethode generiert werden.

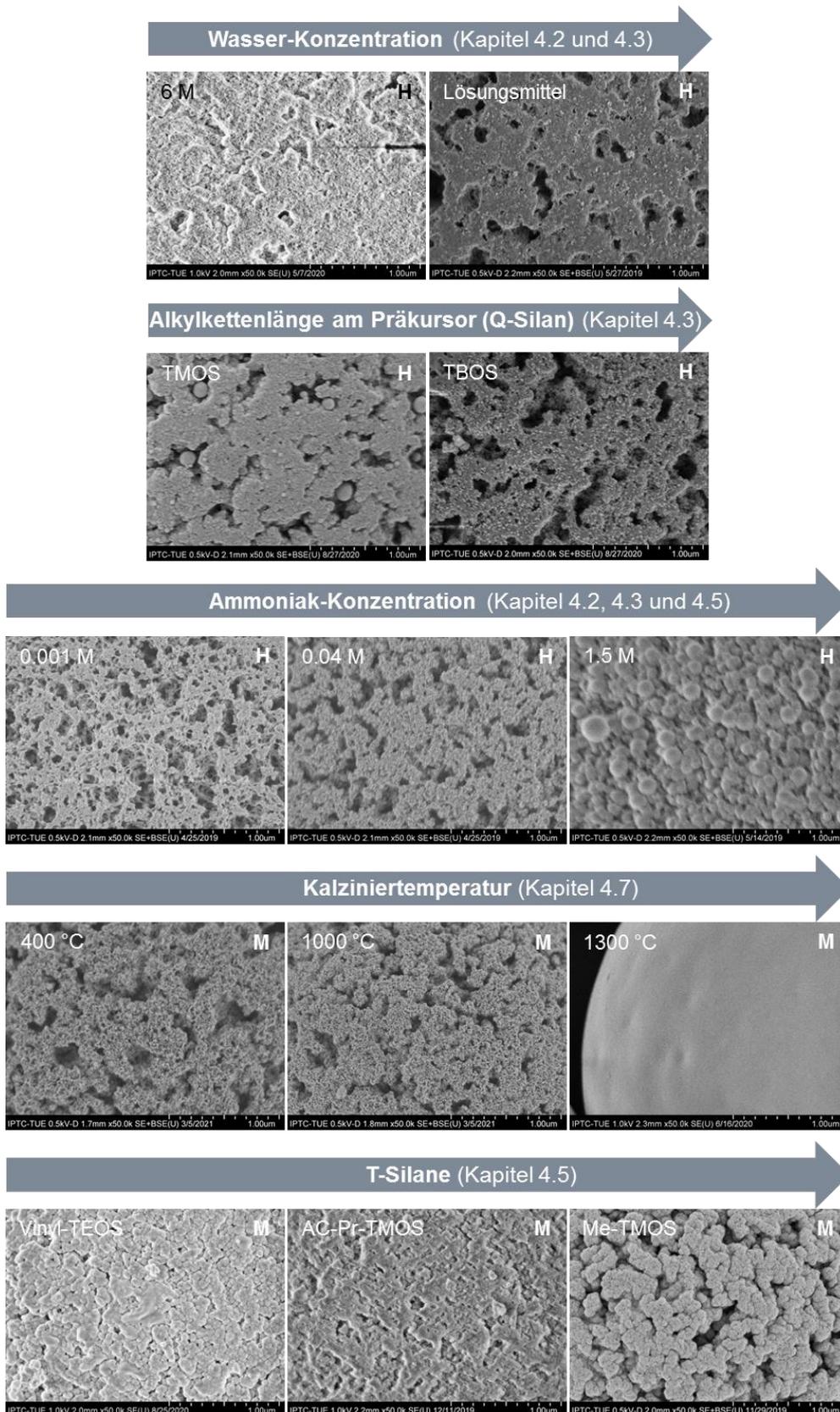


Abbildung 4.37: Einfluss unterschiedlicher Reaktionsparameter auf die Morphologie der Hybrid- und Silicapartikel.

IV Sol-Gel-Prozess

Die Poreneigenschaften und Durchmesser der Silicapartikel können durch Anpassen der zum Kalzinieren verwendeten Temperatur beeinflusst werden (Abbildung 4.37).

Der Silicapartikeldurchmesser ist somit über die Wahl des Templatdurchmessers, die TEOS-Konzentration und die Kalziniertemperatur zu beeinflussen. Die Morphologie kann über die Wasser-Konzentration, die Ammoniak-Konzentration, die Alkylkettenlänge am Präkursor, die Kalziniertemperatur und durch Verwendung von Organosilanen maßgeschneidert werden.

V Experimenteller Teil

5.1 Allgemeine Arbeits- und Analysemethoden

Für die Synthesen wurden ausschließlich Lösungsmittel mit dem Reinheitsgrad HPLC-grade verwendet.

Wasserfreies Toluol wurde über ein *Solvent Purification System* (SPS-800) der Firma MBRAUN erhalten.

Polystyrol-Standards sowie die Testgemische D4 (Uracil, Phenol, *N,N*-Diethyl-*m*-toluamid, Toluol) und NP3 (Toluol, Diethylphthalat, Dimethylphthalat) wurden von der Dr. Maisch GmbH bereitgestellt.

Lösungsmittel und sämtliche nachfolgend nicht aufgeführten Chemikalien wurden von der Chemikalienausgabe der Universität Tübingen bezogen. Alle Chemikalien wurden ohne weitere Aufreinigung verwendet.

Lösungsmittel und Reagenzien

Die verwendeten Chemikalien wurden bei folgenden aufgeführten Unternehmen in angegebener Reinheit bezogen:

3-Aminopropyl(trimethoxy)silan (97%, Sigma-Aldrich), Ammoniak (wässrige Lösung, 28 - 30 w%, Alfa Aesar), Cyclohexanol (99%, Carl Roth), Dibenzoylperoxid (Luperox[®] A75, 75%, Sigma-Aldrich), Dibutylphthalat (99%, Sigma-Aldrich), Dimethoxy(methyl)(octadecyl)silan (Isomere, abcr), 1,1-Diphenylethylen (98%, abcr), Ethylenglycoldimethacrylat (98%, stabilisiert mit 90 - 110 ppm Hydrochinonmonomethylether, Acros Organics), 3-Glycidoxypropyl(trimethoxy)silan (98%, abcr), Glycidylmethacrylat (97%, stabilisiert mit $\approx 0.01\%$ Hydrochinonmonomethylether, Sigma-Aldrich), 1-Hexanol (98%, Acros Organics), Kaliumperoxodisulfat (99 %, Sigma-Aldrich), 3-Mercaptopropyl(trimethoxy)silan (95%, abcr), Natriumdodecylsulfat (99%, Carl Roth), Polyvinylalkohol (87-89% hydrolysiert, M_w durchschnittlich 88 000 – 97 000 g mol⁻¹, abcr), Polyvinylpyrrolidon K30 (M_w durchschnittlich 40 000 g mol⁻¹, abcr), Polyvinylpyrrolidon 360 (M_w durchschnittlich 360 000 g mol⁻¹, Sigma-Aldrich), Styrol (rein, stabilisiert mit 10 - 15 ppm *tert*-Butylcatechol, Fisher Chemical), Tetrabutylorthosilicat (97%, Alfa Aesar), Tetraethylenpentamin (Isomere, 95%, Merck), Tetraethylorthosilicat (99%, abcr), Tetramethylorthosilicat (98%, abcr), Tetrapropylorthosilicat (97%, Alfa Aesar), Triethoxy(vinyl)silan (98%, Merck), Triethylamin (99 %, Th. Geyer), 3-(Trimethoxysilyl)propylmethacrylat (98%, abcr), Trimethoxy(methyl)silan (97%, abcr), Trimethoxy(octadecyl)silan (95%, 85% *n*-Isomer, abcr), Trimethoxy(*n*-octyl)silan (97%, abcr), (Trimethoxysilyl)methylmethacrylat (95%, abcr), Trimethoxy(vinyl)silan (99%, abcr).

Ausrüstung

Filterpapier: MN85/70, MACHEREY-NAGEL; Homogenisator: Silverson L5M-A; Rohrofen: Heraeus RO4/50 mit Thermicon P Programmregler (600 °C); Rohrofen: Carbolite Gero Modell STF 16/75/450 (1000 °C); Kammerofen: Carbolite Gero Modell RHF 15/3 (1300 °C).

Analytische Methoden

DRIFT-Spektroskopie: DRIFT-Spektren wurden an einem Vertex 70 FT-IR-Spektrometer gemessen. Zur Auswertung wurde die OPUS Software (Bruker) verwendet. Zur Probenvorbereitung wurden 5 mg Analyt mit 25 mg KBr gemörsernt. Die Auswertung erfolgte mit dem angegebenen Standardwerk.^[151]

Dynamische Lichtstreuung: Hydrodynamische Durchmesser wurden mit einem Malvern Zetasizer Nano ZS gemessen. Zur Probenvorbereitung wurden 8-13 mg Polystyrol in 10 mL THF gelöst und mit einem MACHEREY-NAGEL Chromafil Xtra PTFE-20/25 Spritzenvorsatzfilter filtriert. Das Molekulargewicht wurde über folgende Gleichung berechnet:

$$M_W = \sqrt[1+a]{\frac{10 R_H^3 \cdot \pi \cdot N_A}{3 K}} = \left(\frac{10 R_H^3 \cdot \pi \cdot N_A}{3 K}\right)^{\frac{1}{1+a}}$$

mit $a=0.78154545$ und $K=5.7208 \cdot 10^{-5}$.

Tabelle 5.1 gibt die zur Berechnung der Molekulargewichte verwendeten hydrodynamischen Radien an.

Tabelle 5.1: Hydrodynamische Radien der Polystyrolketten von Partikeln **PS**, **PS8s**, **PS9a-d** und **PS10s-PS11s** ermittelt über DLS.

	R_H [nm]
PS	3.69
PS8s	7.91
PS9a	2.51
PS9b	4.15
PS9c	3.85
PS9d	4.82
PS10s	2.92
PS11s	1.10

Elementaranalysen: Zur Messung von Elementaranalysen wurde ein Elementar Vario MICRO Elementaranalysator verwendet.

Fülltechnik der HPLC-Säulen: HPLC-Säulen wurden mit einem Gemisch aus Aceton/THF 2:1 (v/v) als Slurry und einer Mischung aus Aceton/H₂O 9:1 (v/v) als Druckmittel gepackt. Es wurde eine pneumatische Hochdruckpumpe der Firma Knauer verwendet.

HPLC-Messungen: Chromatogramme wurden an einer Anlage mit einem Einspritzblock von Rheodyne, einer HPLC-Pumpe L6200A von Merck-Hitachi, einem UV-Detektor L7400 (10 µL Messzelle) von Merck-Hitachi und einem Analog-Digital-Wandler N2000 von BaseLine Chromtech durchgeführt.

I-SEC-Messungen: I-SEC-Messungen wurden an der bereits beschriebenen HPLC-Anlage mit Polystyrol-Standards der Molekulargewichte 92 g mol⁻¹, 3 770 g mol⁻¹, 7 600 g mol⁻¹, 10 200 g mol⁻¹, 19 600 g mol⁻¹, 28 000 g mol⁻¹, 68 000 g mol⁻¹, 115 000 g mol⁻¹, 195 000 g mol⁻¹, 350 000 g mol⁻¹, 2 750 000 g mol⁻¹ in THF durchgeführt.

NMR-Spektroskopie: Festkörper NMR-Spektren wurden an einem Bruker ASX 300 mit 4 mm ZrO₂-Rotoren bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 8 kHz (¹³C) bzw. 5 kHz (²⁹Si) gemessen. Die Messfrequenz betrug 50.33 MHz (¹³C) bzw. 59.62 MHz (²⁹Si). Als externe Standards wurden Adamantan (¹³C) und Octakis(trimethylsiloxy)silsesquioxan (Q₈M₈) (²⁹Si) verwendet. Zur Auswertung wurde die Software TopSpin (Bruker) verwendet. NMR-Spektren sind mit Linienbreiten von 5 ppm (¹³C) und 50 ppm bzw. 100 ppm (²⁹Si) dargestellt.

Raman-Mikroskopie: Konfokale Raman-Mikroskop-Aufnahmen wurden mit einem WiTec alpha300 RA/S mit einem UHTS 300-Detektor aufgenommen. Angeregt wurde mit einem Frequenz-verdoppelten Nd:YAG-Laser (532nm, 10mW).

Rasterelektronenmikroskopie: REM-Aufnahmen wurden an einem Hitachi SU8030 mit kalter Feldemissions-Kathode gemessen. Die Partikel wurden in Ethanol (EtOH) mit Hilfe eines Ultraschallbads dispergiert und mittels *spin-coating* auf einem Si-Wafer präpariert. Die Auswertung der Partikeldurchmesser erfolgte mit der Software ImageJ. Dazu wurden 30 Partikel ausgewertet. Es erfolgt keine Angabe der Standardabweichung, da es sich bei dieser Arbeit um ein *proof of principle* handelt.

Stickstoffsorptions-Messungen: Adsorptions- und Desorptionsisothermen wurden mit einem Micromeritics ASAP 2020 bei -195.8 °C gemessen. Die spezifische Oberfläche wurde nach der Brunauer Emmet und Teller (BET)-Methode ermittelt. Das Modell nach Barrett, Joyner und Halenda (BJH) wurde für die Berechnung der Porendurchmesser verwendet. Der angegebene Messwert für den Porendurchmesser wurde aus den Messwerten BJH Adsorption average pore diameter (4V/A) und BJH Desorption average pore diameter (4V/A) gemittelt.

Für die in dieser Arbeit dargestellten Grafiken wurden die Programme Inkscape 0.92.1, Excel 2016 und Power Point 2016 verwendet.

Thermogravimetrie: TG-Analysen wurden mit einem Netzsch STA 499 F3 Jupiter durchgeführt. Die Probe wurden in Al₂O₃-Tiegel mit 2 K/min unter Zuleitung von 60 mL min⁻¹ Druckluft und 60 mL min⁻¹ Argon auf 1050 °C erhitzt.

5.2 Synthese der Polystyrolpartikel

Dispersionspolymerisation

PS, PS9a-d

Synthese in Anlehnung an Xia *et al.*^[22] 20 mL Styrol, 1 g PVP (M_w 40 000 g mol⁻¹), BPO und 80 mL Ethanol werden in einen 250 mL Dreihalskolben dispergiert (Tabelle 5.2). In die Lösung wird 30 min unter Rühren mit einem ovalen Rührstab (20 mm) bei 120 rpm Argon eingeleitet. Das Reaktionsgemisch wird 24 h erhitzt. Die Partikel werden durch Zentrifugation (3 min, 7000 rpm) abgetrennt, im Wechsel dreimal mit EtOH und dreimal mit H₂O gewaschen und 24 h bei 65 °C getrocknet.

Tabelle 5.2: Reaktionsbedingungen der Partikel **PS, PS9a-d**.

	m(BPO) [g]	T [°C]
PS	0.5	70
PS9a	1.0	70
PS9b	0.25	70
PS9c	0.5	80
PS9d	0.5	60

Dispersionspolymerisation mit Retardierungsreagenz

PS11s, PS12s

Synthese in Anlehnung an Xia *et al.* und Srisopa.^[22,152] 20 mL Styrol, 1 g PVP, 0.5 g BPO und 80 mL Ethanol werden in einen 250 mL Dreihalskolben dispergiert (Tabelle 5.3). In die Lösung wird 30 min unter Rühren mit einem ovalen Rührstab (20 mm) bei 120 rpm Argon eingeleitet. Das Reaktionsgemisch wird auf 70 °C erhitzt. Nach 1.5 h werden 0.4 mL DPE in 40 mL EtOH zugegeben und weitere 22 h erhitzt. Die Partikel werden durch Zentrifugation (3 min, 7000 rpm) abgetrennt, im Wechsel dreimal mit EtOH und dreimal mit H₂O gewaschen und 24 h bei 65 °C getrocknet.

Tabelle 5.3: Reaktionsbedingungen der Partikel **PS11s-PS12s**.

	M_w (PVP) [g mol ⁻¹]
PS11s	40 000
PS12s	360 000

Emulsionspolymerisation

PS8s

Synthese in Anlehnung an Zhang *et al.*^[153] 4.5 mL Styrol, 0.1 g KPS, 0.11 mg SDS, 50 mL EtOH und 20 mL H₂O werden in einen 250 mL Dreihalskolben dispergiert. In die Lösung wird 30 min unter Rühren mit einem ovalen Rührstab (20 mm) bei 120 rpm Argon eingeleitet. Das Reaktionsgemisch wird 24 h auf 70 °C erhitzt. Die Partikel werden durch Zentrifugation (5 min, 7000 rpm) abgetrennt, im Wechsel dreimal mit EtOH und dreimal mit H₂O gewaschen und 24 h bei 65 °C getrocknet.

5.3 Synthese der Polymerbeads

Einfluss unterschiedlicher Porenbildner

PB1a-i, PB2s

Synthese nach Xia *et al.*^[22] 1 g Polystyrolpartikel, 60 mg SDS und 30 mL Wasser werden in einem 500 mL Dreihalskolben dispergiert. Parallel werden 7 mL GMA, 7 mL EDMA, 0.56 g BPO, 0.3 g SDS, 3 g PVP und 14 mL Porogen in 250 mL Wasser 10 min mit Ultraschall emulgiert und anschließend mit einem ovalen Rührstab (35 mm) bei 1000 rpm gerührt. Die Emulsion wird in mehreren Fraktionen zu den dispergierten Polystyrolpartikeln gegeben, sodass das ständige Rühren einer Entmischung der Emulsion vorbeugt. Die Zugabe findet unter Einleiten von Argon in die Dispersion statt. Anschließend wird 2 h bei 30 °C mit 120 rpm gerührt und schließlich die Temperatur 22 h auf 70 °C erhöht. Die Partikel werden durch Zentrifugation (3 min, 7000 rpm) abgetrennt, im Wechsel dreimal mit EtOH und dreimal mit H₂O gewaschen und 24 h bei 65 °C getrocknet.

Polymerbeads

PB, PB3s, PB8s, PB9a-d, PB10s, PB11s, PB12s

Synthese in Anlehnung an Xu *et al.* und Xia *et al.*^[22,86] 0.3 g Polystyrolpartikel und 5 mL wässrige SDS-Lösung (0.25 w%) werden in einem 250 mL Kolben dispergiert. Parallel werden 2 mL DBP in 150 mL wässriger SDS-Lösung (0.25 w%) mit einem Homogenisator bei 4500 rpm 15 min emulgiert und anschließend zur Polystyrol Suspension gegeben. Das Gemisch wird 24 h mit einem ovalen Rührstab (30 mm) bei 200 rpm gerührt. 6 mL GMA, 9 mL EDMA, 6 mL Cyclohexanol, 16.5 mL Toluol, 0.4 g BPO und 150 mL wässrige SDS-Lösung (0.25 w%) werden mit einem Homogenisator bei 4500 rpm 15 min emulgiert. Die Emulsion, 150 mL wässrige PVA-Lösung (2.3 w%) und aktivierte Polystyrolpartikel werden in einen 500 mL Dreihalskolben überführt und weitere 24 h mit einem ovalen Rührstab (30 mm) bei 200 rpm gerührt. In das Reaktionsgemisch wird 30 min Argon eingeleitet und anschließend 24 h auf 70 °C erhitzt. Die Partikel werden mit einem Büchner-Trichter und Filterpapier von der Reaktionslösung getrennt, im Wechsel dreimal mit EtOH und dreimal mit H₂O gewaschen und 24 h bei 65 °C getrocknet.

Polymerbeads mit Variation

PB4, PB5, PB6a-e, PB7a-e

Synthese in Anlehnung an Xu *et al.* und Xia *et al.*^[22,86] 0.3 g Polystyrolpartikel und 5 mL wässrige SDS-Lösung (0.25 w%) werden in einem 250 mL Kolben dispergiert. Parallel wird DBP in 150 mL wässriger SDS-Lösung (0.25 w%) mit einem Homogenisator bei 4500 rpm 15 min emulgiert und anschließend zur Polystyrol Suspension gegeben (Tabelle 5.4). Das Gemisch wird 24 h mit einem ovalen Rührstab (30 mm) bei 200 rpm gerührt. GMA, EDMA, Cyclohexanol, Toluol, 0.4 g BPO und 150 mL wässrige SDS-Lösung (0.25 w%) werden mit einem Homogenisator bei 4500 rpm 15 min emulgiert. Die Emulsion, 150 mL wässrige PVA-Lösung (2.3 w%) und aktivierte Polystyrolpartikel werden in einen 500 mL Dreihalskolben überführt und weitere 24 h mit einem ovalen Rührstab (30 mm) bei 200 rpm gerührt. In das Reaktionsgemisch wird 30 min Argon eingeleitet und anschließend 24 h auf 70 °C erhitzt. Die Partikel werden mit einem Büchner-Trichter und Filterpapier von der Reaktionslösung getrennt, im Wechsel dreimal mit EtOH und dreimal mit H₂O gewaschen und 24 h bei 65 °C getrocknet.

Tabelle 5.4: Reaktionsbedingungen der Partikel **PS4-PS5**, **PS6a-f** und **PS7a-e**.

	DBP [mL]	GMA [mL]	EDMA [mL]	Cyclohexanol [mL]	Toluol [mL]
PB4	2	6	9	22.5	-
PB5	2	6	9	-	22.5
PB6a	2	6	9	2	5.5
PB6b	2	6	9	3	8.5
PB6c	2	6	9	4	11
PB6d	2	6	9	6	16.5
PB6e	2	6	9	8	22
PB6f	2	6	9	9	27
PB7a	2	2	2	2	6
PB7b	2	6	9	6	16.5
PB7c	2	10	10	5	25
PB7d	2	10	25	10	40
PB7e	3	30	75	30	120

Austausch der funktionellen Gruppe

PB-M1, PB-S1

0.3 g Polystyrolpartikel und 5 mL wässrige SDS-Lösung (0.25 w%) werden in einem 250 mL Kolben dispergiert. Parallel werden 2 mL DBP in 150 mL wässriger SDS-Lösung (0.25 w%) mit einem Homogenisator bei 4500 rpm 15 min emulgiert und anschließend zur Polystyrol Suspension gegeben. Das Gemisch wird 24 h mit einem ovalen Rührstab (30 mm) bei 200 rpm gerührt. 9 mL EDMA, 6 mL Monomer 2, 6 mL Cyclohexanol, 16.5 mL Toluol, 0.4 g BPO und 150 mL wässrige SDS-Lösung (0.25 w%) werden mit einem Homogenisator bei 4500 rpm 15 min emulgiert (Tabelle 5.5). Die Emulsion, 150 mL wässrige PVA-Lösung (2.3 w%) und aktivierte Polystyrolpartikel werden in einen 500 mL Dreihalskolben überführt und weitere 24 h mit einem ovalen Rührstab (30 mm) bei 200 rpm gerührt. In das Reaktionsgemisch wird 30 min Argon eingeleitet und anschließend 24 h auf 70 °C erhitzt. Die Partikel werden mit einem Büchner-Trichter und Filterpapier von der Reaktionslösung getrennt, im Wechsel dreimal mit EtOH und dreimal mit H₂O gewaschen und 24 h bei 65 °C getrocknet.

Tabelle 5.5: Reaktionsbedingungen der Partikel **PB-M1** und **PB-S1**.

	Monomer 2
PB-M1	AC-Pr-TMOS
PB-S1	Vinyl-TMOS

5.4 Synthese der aminofunktionalisierten Polymerbeads

N-PB

Synthese nach Xia *et al.*^[22] 5 g Polymerbeads und 200 mL H₂O werden in einem 500 mL Kolben dispergiert. Unter Rühren der Suspension mit einem ovalen Rührstab (35 mm) bei 300 rpm werden 7.5 mL TEPA zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 24 h auf 80 °C erhitzt. Die Partikel werden mit einem Büchner-Trichter und Filterpapier von der Reaktionslösung getrennt, im Wechsel dreimal mit EtOH und dreimal mit H₂O gewaschen und 24 h bei 65 °C getrocknet.

5.5 Synthese der Hybridpartikel

Synthesen mit Zugaberate

H2s, H7a, H14a-c

Synthese in Anlehnung an Xia *et al.*^[22] Aminofunktionalisierte Polymerbeads, Isopropanol und H₂O werden in einem 250 mL Kolben dispergiert. Unter Rühren wird der Suspension mit einem ovalen Rührstab (35 mm) bei 200 rpm eine wässrige NH₃-Lösung zugegeben und der Kolben mit einem Septum verschlossen. Anschließend wird eine Lösung aus TEOS und Isopropanol zugegeben (Tabelle 5.6). Nach der Zugabe wird das Reaktionsgemisch für 24 h gerührt. Die Partikel werden mit einem Büchner-Trichter und Filterpapier von der Reaktionslösung getrennt, im Wechsel dreimal mit EtOH und dreimal mit H₂O gewaschen und 24 h bei 65 °C getrocknet.

Tabelle 5.6: Reaktionsbedingungen der Partikel **H2s, H7a** und **H14a-c**.

	N-PB	Isopropanol	H ₂ O	NH ₃ -Lösung	TEOS-Lösung	Zugaberate [mL h ⁻¹]
H2s, H7a, H14b	1.9 g	76 mL	15 mL	0.38 mL	4.8 mL in 42.8 mL Isopropanol	12
H14a	1.9 g	76 mL	15 mL	0.38 mL	4.8 mL in 42.8 mL Isopropanol	-
H14c	1.1 g	44 mL	8.7 mL	0.22 mL	2.8 mL in 24.3 mL Isopropanol	4

Grundlegende Reaktionsbedingungen

Synthese in Anlehnung an Xia *et al.*^[22] 2 g aminofunktionalisierte Polymerbeads, Isopropanol und H₂O werden in einem 250 mL Kolben dispergiert (Tabelle 5.9). Unter Rühren der Suspension mit einem ovalen Rührstab (35 mm) bei 200 rpm wird TEOS und eine wässrige NH₃-Lösung zugegeben (Tabellen 5.7 und 5.8). Der Kolben wird mit einem Septum verschlossen und das Reaktionsgemisch für 24 h gerührt. Die Partikel werden mit einem Büchner-Trichter und Filterpapier von der Reaktionslösung getrennt, im Wechsel dreimal mit EtOH und dreimal mit H₂O gewaschen und 24 h bei 65 °C getrocknet.

Vom berechneten Wasser-Volumen wurde der Wasseranteil der wässrigen Ammoniaklösung abgezogen und nur die fehlende Differenz an Wasser-Volumen zugegeben. Das Gesamtvolumen betrug 150 mL. Das verwendete Volumen an Isopropanol ergibt sich aus der Differenz zwischen 150 mL und den addierten Volumina von TEOS, NH₃-Lösung und H₂O.

Tabelle 5.7: Verwendetes TEOS-Volumen.

c(TEOS)	0.02 M	0.13 M	1 M
V(TEOS)	0.66 mL	4.3 mL	33.2 mL

Tabelle 5.8: Verwendetes Ammoniak-Volumen und darin enthaltener Wasseranteil.

c(NH₃)	0.001 M	0.045 M	1.5 M
V(NH₃-Lösung)	0.01 mL	0.44 mL	14.7 mL
V(H₂O)	0.007 mL	0.31 mL	10.4 mL

Tabelle 5.9: Berechnetes Wasser-Volumen.

c(H₂O)	0 M	6 M	26 M
V(H₂O)	0 mL	16.7 mL	70.2 mL

Ansatzschema 1

H3s, H10s, H11s, H12s, H-M1, H-S1

Synthese in Anlehnung an Xia *et al.*^[22] 1 g aminofunktionalisierte Polymerbeads, 60 mL Isopropanol und 7.5 mL H₂O werden in einem 100 mL Kolben dispergiert. Unter Rühren der Suspension mit einem ovalen Rührstab (20 mm) bei 550 rpm werden 2.4 mL TEOS und 0.2 mL wässrige NH₃-Lösung zugegeben. Der Kolben wird mit einem Septum verschlossen und das Reaktionsgemisch für 24 h gerührt. Die Partikel werden mit einem Büchner-Trichter

und Filterpapier von der Reaktionslösung getrennt, im Wechsel dreimal mit EtOH und dreimal mit H₂O gewaschen und 24 h bei 65 °C getrocknet.

Ansatzschema 1 mit Variation

H13s*, H15a-d, H17a-d, H18a, c, d, H20a, c, d, H24a-d, H25a-d

Synthese in Anlehnung an Xia *et al.*^[22] 1 g aminofunktionalisierte Polymerbeads, 60 mL Iso-
propanol und 7.5 mL H₂O werden in einem 100 mL Kolben dispergiert. Unter Rühren der
Suspension mit einem ovalen Rührstab (20 mm) bei 550 rpm werden Alkoxysilan und wässrige
NH₃-Lösung zugegeben (Tabellen 5.10 und 5.11). Der Kolben wird mit einem Septum
verschlossen und das Reaktionsgemisch für 24 h gerührt. Die Partikel werden mit einem
Büchner-Trichter und Filterpapier von der Reaktionslösung getrennt, im Wechsel dreimal mit
EtOH und dreimal mit H₂O gewaschen und 24 h bei 65 °C getrocknet.

*H13s: unfunktionalisierte Polymerbeads

Tabelle 5.10: Reaktionsbedingungen der Partikel H13s, H15a-d, H17a-d, H18a, H18c-d, H20a und H20c-d.

	V(Alkoxysilan)	V(NH ₃ -Lösung)
H13s	2.7 mL TEOS	0.2 mL
H15a	2.4 mL TMOS	0.2 mL
H15b	2.4 mL TEOS	0.2 mL
H15c	2.4 mL TPOS	0.2 mL
H15d	2.4 mL TBOS	0.2 mL
H17a	2.4 mL TMOS	3.5 mL
H17b	2.4 mL TEOS	3.5 mL
H17c	2.4 mL TPOS	3.5 mL
H17d	2.4 mL TBOS	3.5 mL
H18a	1.6 mL TMOS	0.2 mL
H18c	3.2 mL TPOS	0.2 mL
H18d	3.8 mL TBOS	0.2 mL
H20a	1.6 mL TMOS	3.5 mL
H20c	3.2 mL TPOS	3.5 mL
H20d	3.8 mL TBOS	3.5 mL

Tabelle 5.11: Reaktionsbedingungen der Partikel **H24a-d** und **H25a-d**.

	V(Alkoxysilan)	V(NH₃-Lösung)
H24a	2.4 mL C ₁₈ -TMOS	0.2 mL
H24b	2.4 mL C ₈ -TMOS	0.2 mL
H24c	2.4 mL Me-TMOS	0.2 mL
H24d	2.4 mL SH-Pr-TMOS	0.2 mL
H25a	2.4 mL Vinyl-TMOS	3.5 mL
H25b	2.4 mL Vinyl-TEOS	3.5 mL
H25c	2.4 mL AC-Me-TMOS	3.5 mL
H25d	2.4 mL AC-Pr-TMOS	3.5 mL

Ansatzschema 2

H6a-e

Synthese in Anlehnung an Xia *et al.*^[22] 10 g aminofunktionalisierte Polymerbeads und 725 mL H₂O werden in einem 1 L Kolben dispergiert. Unter Rühren der Suspension mit einem ovalen Rührstab (40 mm) bei 450 rpm werden 21.5 mL TEOS zugegeben. Der Kolben wird mit einem Septum verschlossen und das Reaktionsgemisch 48 h gerührt. Anschließend werden 2.2 mL wässrige NH₃-Lösung zugegeben und das Reaktionsgemisch für weitere 24 h gerührt. Die Partikel werden mit einem Büchner-Trichter und Filterpapier von der Reaktionslösung getrennt, im Wechsel dreimal mit EtOH und dreimal mit H₂O gewaschen und 24 h bei 65 °C getrocknet.

Ansatzschema 2 mit Variation

H16a-d, H19a, c, d, H23a-k

Synthese in Anlehnung an Xia *et al.*^[22] 1 g aminofunktionalisierte Polymerbeads und 70 mL H₂O werden in einem 100 mL Kolben dispergiert. Unter Rühren der Suspension mit einem ovalen Rührstab (20 mm) bei 550 rpm wird Alkoxysilan und 0.2 mL wässrige NH₃-Lösung zugegeben (Tabellen 5.12 und 5.13). Der Kolben wird mit einem Septum verschlossen und das Reaktionsgemisch für 24 h gerührt. Die Partikel werden mit einem Büchner-Trichter und Filterpapier von der Reaktionslösung getrennt, im Wechsel dreimal mit EtOH und dreimal mit H₂O gewaschen und 24 h bei 65 °C getrocknet.

Tabelle 5.12: Reaktionsbedingungen der Partikel **H16a-d**, **H19a** und **H19c-d**.

	V(Alkoxysilan)
H16a	2.4 mL TMOS
H16b	2.4 mL TEOS
H16c	2.4 mL TPOS
H16d	2.4 mL TBOS
H19a	1.6 mL TMOS
H19c	3.2 mL TPOS
H19d	3.8 mL TBOS

Tabelle 5.13: Reaktionsbedingungen der Partikel **H23a-k**.

	V(Alkoxysilan)
H23a	2.4 mL C ₁₈ -TMOS
H23b	2.4 mL C ₈ -TMOS
H23c	2.4 mL AC-Pr-TMOS
H23d	2.4 mL Gly-Pr-TMOS
H23e	2.4 mL Vinyl-TEOS
H23f	2.4 mL AC-Me-TMOS
H23g	2.4 mL Ph-TMOS
H23h	2.4 mL SH-Pr-TMOS
H23i	2.4 mL NH ₂ -Pr-TMOS
H23j	2.4 mL Vinyl-TMOS
H23k	2.4 mL Me-TMOS

Kombination verschiedener Präkursoren

H21a-b

Synthese in Anlehnung an Xia *et al.*^[22] 1 g aminofunktionalisierte Polymerbeads, 60 mL Iso-propanol und 7.5 mL H₂O werden in einem 100 mL Kolben dispergiert. Unter Rühren der Suspension mit einem ovalen Rührstab (20 mm) bei 550 rpm werden 2.4 mL TEOS, 1.5 mL Alkoxysilan und 0.2 mL wässrige NH₃-Lösung zugegeben (Tabelle 5.14). Der Kolben wird mit einem Septum verschlossen und das Reaktionsgemisch für 24 h gerührt. Die Partikel werden mit einem Büchner-Trichter und Filterpapier von der Reaktionslösung getrennt, im Wechsel dreimal mit EtOH und dreimal mit H₂O gewaschen und 24 h bei 65 °C getrocknet.

Tabelle 5.14: Reaktionsbedingungen der Partikel **H21a-b**.

	Alkoxysilan
H21a	TMOS
H21b	TPOS

Einfluss des Lösungsmittels

H22a-c

Synthese in Anlehnung an Xia *et al.*^[22] 1 g aminofunktionalisierte Polymerbeads, 62 mL Alkohol und 7.5 mL H₂O werden in einem 100 mL Kolben dispergiert (Tabelle 5.15). Unter Rühren der Suspension mit einem ovalen Rührstab (20 mm) bei 550 rpm werden 2.2 mL TEOS und 0.14 mL wässrige NH₃-Lösung zugegeben. Der Kolben wird mit einem Septum verschlossen und das Reaktionsgemisch für 24 h gerührt. Die Partikel werden mit einem Büchner-Trichter und Filterpapier von der Reaktionslösung getrennt, im Wechsel dreimal mit EtOH und dreimal mit H₂O gewaschen und 24 h bei 65 °C getrocknet.

Tabelle 5.15: Reaktionsbedingungen der Partikel **H22a-c**.

	Alkohol
H22a	Methanol
H22b	Ethanol
H22c	Isopropanol

Cokondensation

H26s, H27a-b, H29s, H30s

1 g aminofunktionalisierte Polymerbeads, 60 mL Isopropanol und H₂O werden in einem 100 mL Kolben dispergiert. Unter Rühren der Suspension mit einem ovalen Rührstab (20 mm) bei 550 rpm werden 1 mL TEOS, Alkoxysilan und 0.2 mL wässrige NH₃-Lösung zugegeben (Tabelle 5.16). Der Kolben wird mit einem Septum verschlossen und das Reaktionsgemisch 24 h gerührt. Die Partikel werden mit einem Büchner-Trichter und Filterpapier von der Reaktionslösung getrennt, im Wechsel dreimal mit EtOH und dreimal mit H₂O gewaschen und 24 h bei 65 °C getrocknet.

Tabelle 5.16: Reaktionsbedingungen der Partikel **H26s**, **H27a-b**, **H29s** und **H30s**.

	V(Alkoxysilan)	V(H ₂ O)
H26s	-	7.5 mL
H27a	2.4 mL Trimethoxy(octadecyl)silan	7.5 mL
H27b	0.6 mL Trimethoxy(octadecyl)silan	7.5 mL
H29s	2.4 mL Dimethoxy(methyl)(octadecyl)silan	7.5 mL
H30s	2.4 mL Dimethoxy(methyl)(octadecyl)silan	30 mL

***In-situ*-Funktionalisierung**

H28a-b

1 g aminofunktionalisierte Polymerbeads, 60 mL Isopropanol und 7.5 mL H₂O werden in einem 100 mL Kolben dispergiert. Unter Rühren der Suspension mit einem ovalen Rührstab (20 mm) bei 550 rpm werden 1 mL TEOS und 0.2 mL wässrige NH₃-Lösung zugegeben. Der Kolben wird mit einem Septum verschlossen und das Reaktionsgemisch 24 h gerührt. Anschließend wird Alkoxysilan zugegeben und weitere 24 h gerührt (Tabelle 5.17). Die Partikel werden mit einem Büchner-Trichter und Filterpapier von der Reaktionslösung getrennt, im Wechsel dreimal mit EtOH und dreimal mit H₂O gewaschen und 24 h bei 65 °C getrocknet.

Tabelle 5.17: Reaktionsbedingungen der Partikel **H28a-b**.

	V(Alkoxysilan)
H28a	2.4 mL Trimethoxy(octadecyl)silan
H28b	0.6 mL Trimethoxy(octadecyl)silan

5.6 Kalzinieren der Hybridpartikel

Wenn nicht anders angegeben, wurden Hybridpartikel bei 600 °C kalziniert.

Kalziniieren bei 400 °C

M34s

Hybridpartikel **H34s** werden in einem Quarzrohr unter Überleitung von Druckluft kalziniert. Die Temperatur wird mit 200 °C pro Stunde schrittweise auf 400 °C erhöht und 10 h gehalten.

Kalziniieren bei 600 °C

Hybridpartikel werden in einem Quarzrohr unter Überleitung von Druckluft kalziniert. Die Temperatur wird mit 200 °C pro Stunde schrittweise auf 600 °C erhöht und 10 h gehalten.

Kalzinieren bei 1000 °C

Hybridpartikel werden zunächst bei 600 °C kalziniert. Anschließend wird mit 3 °C/min auf 1000 °C erhitzt und die Temperatur 10 h gehalten.

Kalzinieren bei 1300 °C

Hybridpartikel werden zunächst bei 1000 °C kalziniert. Abschließend werden die Partikel in Korund-Schalen überführt und mit 3 °C/min auf 1300 °C erhitzt und die Temperatur 10 h gehalten.

5.7 Rehydroxylierung der Silicapartikel

Kalzinierte Silicapartikel werden in einem 500 mL Dreihalskolben in HCl-Lösung (3.7 w%) dispergiert und mit einem KPG Rührer mit 150 rpm 3 h unter Rückfluss erhitzt. Die Partikel werden mit einem Büchner-Trichter und Filterpapier von der Reaktionslösung getrennt, mit H₂O und EtOH bis zur Neutralität gewaschen und 24 h bei 65 °C getrocknet.

5.8 C₁₈-Funktionalisierung der Silicapartikel

Synthese in Anlehnung an Liu et al.^[154] 2.1 g rehydroxylierte Silicapartikel, 10.5 mL C₁₈-TMOS und 31.5 mL Toluol werden in einem 100 mL Dreihalskolben dispergiert und mit einem KPG Rührer mit 150 rpm gerührt. Anschließend werden 0.2 mL Triethylamin zugegeben und das Reaktionsgemisch 6 h unter Rückfluss erhitzt. Die Partikel werden mit einem Büchner-Trichter und Filterpapier von der Reaktionslösung getrennt, dreimal mit Toluol, dreimal mit EtOH und zweimal mit Methanol gewaschen und 24 h bei 65 °C getrocknet.

VI Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden monodisperse, poröse Silicapartikel im Mikrometerbereich als Trennmaterien für die Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC) synthetisiert, charakterisiert und getestet. Die Entwicklung basierte auf einer templatgestützten Synthesestrategie unter Nutzung außergewöhnlich monodisperser, organischer Polymerpartikel, die nach dem Einsatz im Sol-Gel-Prozess bei 600 °C entfernt wurden.

Poröse Silicapartikel sind aufgrund ihrer vielseitigen Anwendungsbereiche die am häufigsten verwendeten Trennmaterien in der HPLC. Um eine hohe Trennschärfe zu erzielen, ist der Einsatz von Silicapartikeln mit guter Dispersität nötig. Monodisperse Templatpartikel wurden als formgebende Vorstufe im ersten Teil dieser Arbeit untersucht. Der Einsatz von Polymerpartikeln mit systematisch variierten Poreneigenschaften zeigte, dass die Templatporosität keinen Einfluss auf die Porenparameter der Silicapartikel besitzt. Der Durchmesser der Silicapartikel konnte hingegen über den Templatpartikeldurchmesser eingestellt werden. Als maßgebliche Faktoren zur Beeinflussung der Polymerpartikelgröße konnten das verwendete Monomer- und Porogenvolumen sowie der Durchmesser des Polystyrols, das in der Polymerpartikelsynthese als Keimpartikel verwendet wurde, ermittelt werden.

Ein weiteres Kapitel befasst sich mit der umfassenden Untersuchung der Reaktionsbedingungen des Sol-Gel-Prozesses um die vorgelegten, aminofunktionalisierten Polymerpartikel. Die Einflüsse der grundlegend nötigen Reagenzien TEOS, Ammoniak und Wasser wurden systematisch ermittelt. Durch eine homogene Verteilung der Silica-Spezies auf die Polymerpartikel auch bei Verwendung einer geringen TEOS-Stoffmenge, war die Einstellung des Silicapartikeldurchmessers möglich. Über die Ammoniak- und Wasser-Konzentration gelang die Steuerung der Partikelmorphologie.

Durch die Wahl des Lösungsmittels und die Verwendung von Tetraalkoxysilanen unterschiedlicher Alkylkettenlängen als Präkursor konnte die Partikelmorphologie ebenfalls modelliert werden. Als Ursache wurde ein unterschiedliches Diffusionsverhalten der Präkursoren je nach Reaktionsbedingungen und folglich ein unterschiedlicher Ablauf der Reaktion ermittelt.

Abhängig von der verwendeten Temperatur zum Entfernen der organischen Komponenten konnten Partikel mit verschiedenen Durchmessern und Poreneigenschaften erhalten werden. Die untere Grenztemperatur zum Eliminieren des Templats lag bei 452 °C, bei der oberen Grenztemperatur von 1300 °C waren durch vollständige Kondensation des Silicas keine sichtbaren Poren mehr vorhanden. Die quantitative Porenanalyse zeigte ein niedrigeres Porenvolumen und eine niedrigere totale Porosität sowie einen größeren Porendurchmesser bei höherer Kalziniertemperatur.

Modifizierte Silicapartikel werden durch eine einfache Anbindung von T-Silanen in einem Sol-Gel-Prozess in vielfältigen Gebieten eingesetzt. Jedoch kann nur etwa die Hälfte der Hydroxygruppen an der Partikeloberfläche umgesetzt werden. Unter Verwendung des Templatpartikels als Skelett gelang die Synthese hochfunktionalisierter Hybridpartikel mit immensen Ligandendichten durch den Einsatz von Organosilanen als Präkursor im Sol-Gel-Prozess. Dabei zeigte sich, dass Wasser als Lösungsmittel die Funktionalisierung begünstigt. Kalzinieren der Hybridpartikel generierte Silicapartikel mit neuartigen Morphologien als Trennphasen für die HPLC. Basis hierfür ist das unterschiedliche Diffusionsverhalten und die unterschiedliche Reaktivität abhängig von der organischen Funktion am T-Silan.

Für HPLC-Trennungen an Umkehrphasen ist die Konformation der für die Wechselwirkung mit den Analyten verantwortlichen Alkylketten entscheidend. Durch Copolymerisation von TEOS und einem C₁₈-Silan in verschiedenen Synthesemethoden konnten gezielt unterschiedliche Konformationen generiert werden.

Ferner wurden die Auswirkungen einiger Reaktionsparameter auf das chromatographische Verhalten der Silicapartikel demonstriert. Nach einer C₁₈-Funktionalisierung der Partikel wurden die Porenparameter der Umkehrphasen mittels inverser Größenausschlusschromatographie untersucht und Eigenschaften der Trennphasen wie Acidität und Hydrophobie analysiert. Aufgrund der hohen Porosität der Materialien und der damit verbundenen großen Oberfläche wurden Analyte durch eine Vielzahl an Wechselwirkungen an den Trennphasen retardiert und erfolgreich aufgetrennt. Als Applikation wurde die Bewältigung eines aktuellen Trennproblems präsentiert.

In einem weiteren Kapitel der Arbeit wurde eine alternative Polymerpartikelsynthese präsentiert. Die templatgestützte Syntheseroute beinhaltet eine polymeranaloge Reaktion, um eine Affinität gegenüber Silica-Spezies zu generieren. Um die Synthese zu verkürzen, wurde eine Polymerpartikelsynthese mit bifunktionellen Monomeren untersucht, die durch eine Alkoxysilanfunktion als Ankergruppe im Molekül unmittelbar im Sol-Gel-Prozess einsetzbar waren. Die Anbindung der Monomere ins Polymernetzwerk wurde spektroskopisch und synthetisch über eine erfolgreiche Umsetzung im Sol-Gel-Prozess zu Hybridpartikeln belegt.

Die in dieser Arbeit vorgestellte systematische Untersuchung der Reaktionsparameter, die den Sol-Gel-Prozess zur Ablagerung von Silica-Spezies in den Poren von Templatpartikeln beeinflussen, ermöglicht die Synthese von porösen Silicapartikeln mit favorisiertem Partikeldurchmesser und benötigter Morphologie. Durch die Möglichkeit der Herstellung dieser Silicapartikel mit hervorragender Dispersität können bestehende Trennprobleme mit leistungsstarken Trennphasen effizient bewältigt werden.

VII Anhang

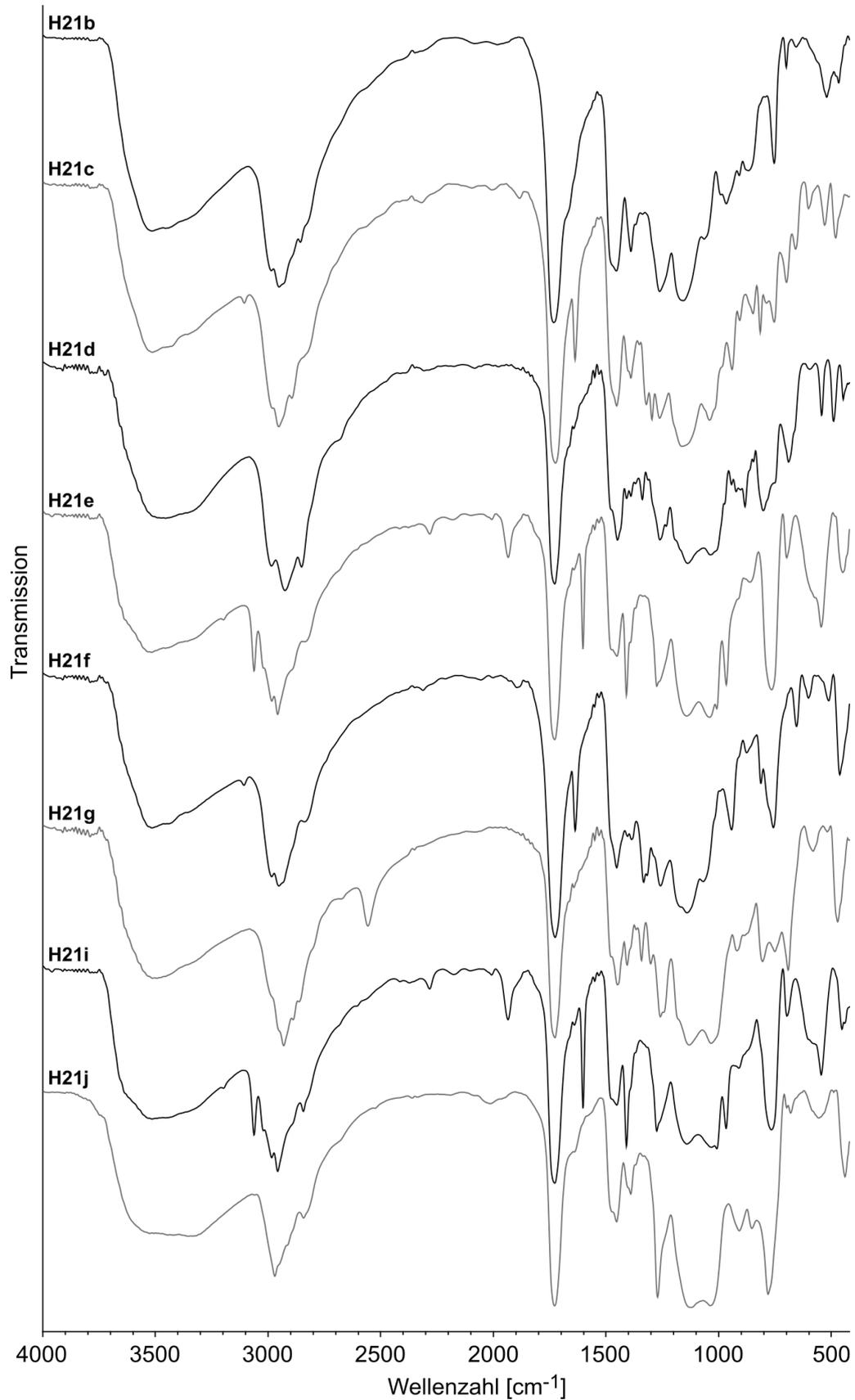


Abbildung 7.1: DRIFT-Spektren der Partikel **H21b-g** und **H21i-j**. Aufgrund der unzureichenden Menge Silica wurde von Partikeln **H21a** und **H21h** kein Spektrum erhalten.

Tabelle 7.1: Zuordnung der IR-Banden zu Valenz- und Deformationsschwingungen von Partikeln **H21b-g** und **H21i-j**.

Wellenzahl [cm ⁻¹]	Zuordnung	Silan
3051	$\nu(\text{C-H})$ arom.	Vinyl-TMOS, Vinyl-TEOS, Ph-TMOS
2969	$\nu(\text{CH}_3)$	Me-TMOS
2950	$\nu(\text{C-H})$ aliph.	alle
2850	$\nu(\text{CH}_2)$	C ₈ -TMOS, Gly-Pr-TMOS, SH-Pr-TMOS
2556	$\nu(\text{S-H})$	SH-Pr-TMOS
1638	$\nu(\text{C=C})$	AC-Me-TMOS, AC-Pr-TMOS
1602	$\nu(\text{C=C})$	Vinyl-TMOS, Vinyl-TEOS
1594	$\nu(\text{C=C})$ arom.	Ph-TMOS
1470	$\delta(\text{C-H})$ aliph.	alle
1430	$\nu(\text{C=C})$ arom.	Ph-TMOS
1410	$\delta(\text{CH}_2)$	Vinyl-TMOS, Vinyl-TEOS
1390	$\delta(\text{C-H})$ aliph.	alle
1322	$\delta(=\text{CH})$	AC-Me-TMOS, AC-Pr-TMOS
1270	$\delta(\text{SiCH}_3)$	Me-TMOS
1200	$\delta(\text{SiCH}_2\text{R})$	C ₈ -TMOS, AC-Me-TMOS, AC-Pr-TMOS, SH-Pr-TMOS, Gly-Pr-TMOS
1066	$\nu(\text{Si-O-C})$	AC-Me-TMOS
966	$\delta(\text{CH}_2)$	Vinyl-TMOS, Vinyl-TEOS
940	$\delta(=\text{CH}_2)$	AC-Me-TMOS, AC-Pr-TMOS
882	$\nu(\text{Epoxid})$	Gly-Pr-TMOS
780	$\delta(\text{SiCH}_3)$	Me-TMOS
738	$\delta(\text{C-H})$	Ph-TMOS
698	$\delta(\text{C-H})$	Ph-TMOS
691	$\nu(\text{C-S})$	SH-Pr-TMOS
654	$\delta(\text{C=O})$	AC-Me-TMOS, AC-Pr-TMOS
545	$\delta(\text{C-H})$	Vinyl-TMOS, Vinyl-TEOS

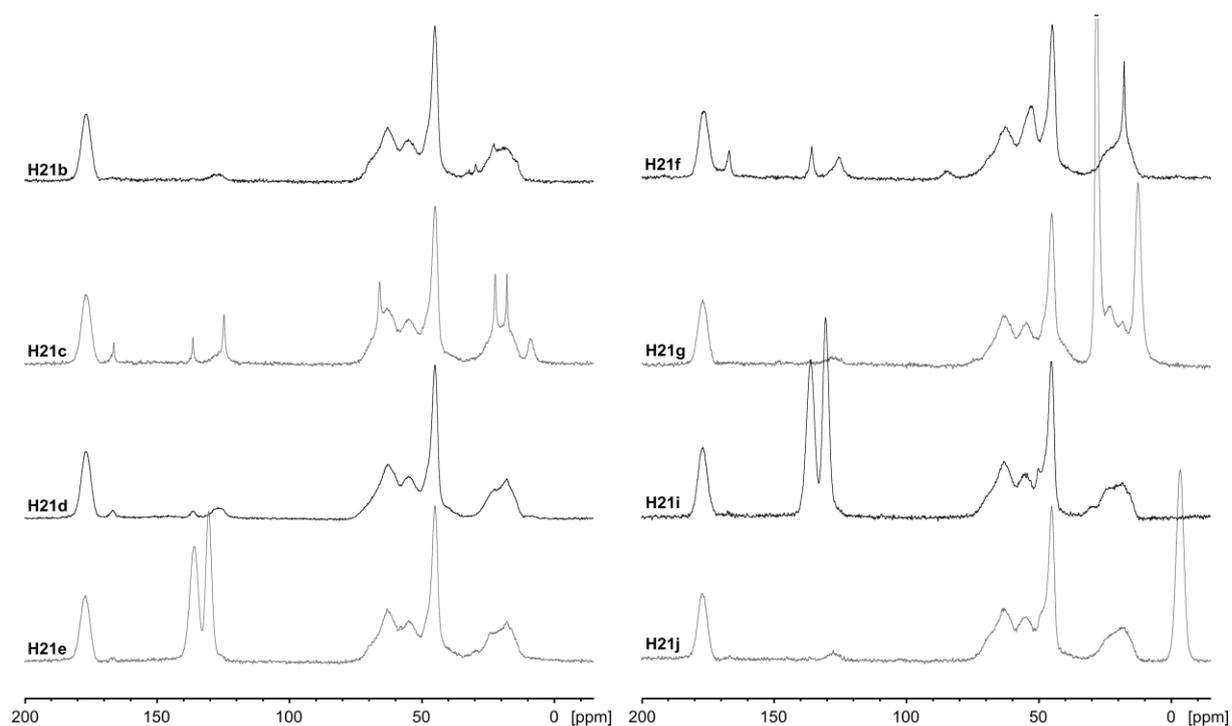


Abbildung 7.2: ^{13}C -CP/MAS-Spektren der Partikel **H21b-g** und **H21i-j**. Das Spektrum der Partikel **H21d** resultiert von Partikeln, synthetisiert nach Ansatzschema 1. Aufgrund der unzureichenden Menge Silica wurde von Partikeln **H21a** und **H21h** kein Spektrum erhalten.

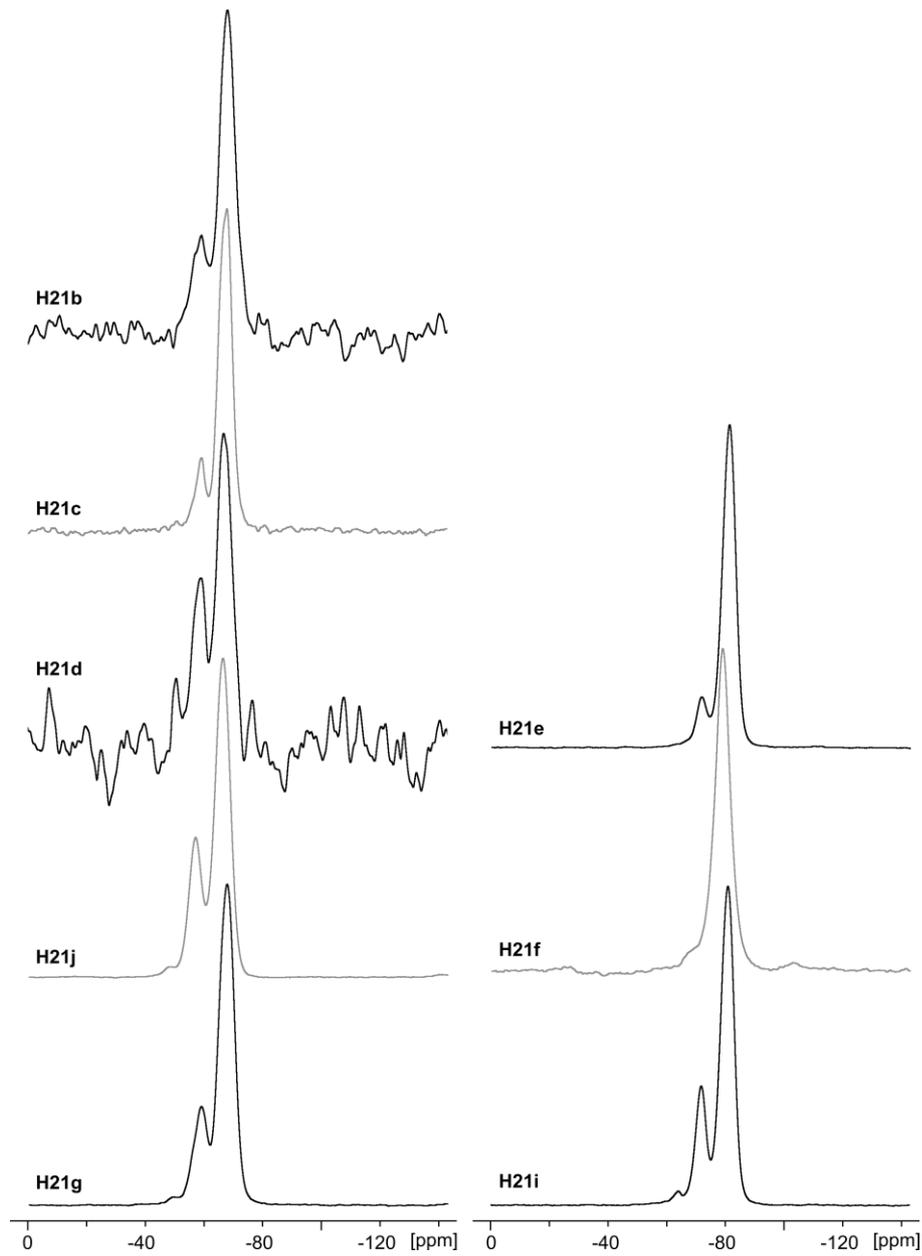


Abbildung 7.3: ^{29}Si -CP/MAS-Spektren der Partikel **H21b-g** und **H21i-j**. Aufgrund der unzureichenden Menge Silica wurde von Partikeln **H21a** und **H21h** kein Spektrum erhalten.

Literaturverzeichnis

- [1] J.-E. Bredfeldt, *Masterarbeit*, Tübingen, **2018**.
- [2] A. Wagner, *Unveröffentlichte Ergebnisse*, Hochschule Reutlingen, **2018**.
- [3] S. Kronenberger, *Bachelorarbeit*, Tübingen, **2018**.
- [4] F. Höhnert, *Bachelorarbeit*, Tübingen, **2019**.
- [5] F. Fait, *Masterarbeit*, Tübingen, **2019**.
- [6] M.-I. Aguilar in *HPLC of Peptides and Proteins: Methods and Protocols* (Hrsg.: M.-I. Aguilar), Humana Press, Totowa, New Jersey, **2004**, S. 3–8.
- [7] K. K. Unger, R. Skudas, M. M. Schulte, *J. Chromatogr. A* **2008**, *1184*, 393–415.
- [8] E. Feist, T. Dörner, *Z Rheumatol* **2013**, *72*, 49–58.
- [9] H.-G. Rammensee, M. W. Löffler, *Bundesgesundheitsbl* **2020**, *63*, 1380–1387.
- [10] S. M. D’Addio, J. R. Bothe, C. Neri, P. L. Walsh, J. Zhang, E. Pierson, Y. Mao, M. Gindy, A. Leone, A. C. Templeton, *J. Pharm. Sci.* **2016**, *105*, 2989–3006.
- [11] J. A. Hubbard, B. E. Smith, P. M. Sobolesky, S. Kim, M. A. Hoffman, J. Stone, M. A. Huestis, D. J. Grelotti, I. Grant, T. D. Marcotte, R. L. Fitzgerald, *Clin. Chem. Lab. Med.* **2020**, *58*, 673–681.
- [12] E. M. Mudge, S. J. Murch, P. N. Brown, *Anal. Bioanal. Chem.* **2017**, *409*, 3153–3163.
- [13] J.-X. Wei, Z.-G. Shi, F. Chen, Y.-Q. Feng, Q.-Z. Guo, *J. Chromatogr. A* **2009**, *1216*, 7388–7393.
- [14] N. B. Afeyan, S. P. Fulton, F. E. Regnier, *J. Chromatogr. A* **1991**, *544*, 267–279.
- [15] R. Hayes, A. Ahmed, T. Edge, H. Zhang, *J. Chromatogr. A* **2014**, *1357*, 36–52.
- [16] G. Schomburg, *Trends Anal. Chem.* **1991**, *10*, 163–169.
- [17] W. Liu, W. Wu, C. Selomulya, X. D. Chen, *Soft Matter* **2011**, *7*, 3323–3330.
- [18] E. D. E. R. Hyde, A. Seyfaee, F. Neville, R. Moreno-Atanasio, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2016**, *55*, 8891–8913.
- [19] R. Arshady, *J. Chromatogr. A* **1991**, *586*, 181–197.
- [20] K. Waldron, Z. Wu, W. D. Wu, W. Liu, D. Zhao, X. D. Chen, C. Selomulya, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 19500–19508.
- [21] I. V. Melnyk, Y. L. Zub, E. Véron, D. Massiot, T. Cacciaguerra, B. Alonso, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 1368–1382.
- [22] H. Xia, G. Wan, J. Zhao, J. Liu, Q. Bai, *J. Chromatogr. A* **2016**, *1471*, 138–144.
- [23] Z.-G. Shi, Y.-Q. Feng, *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, *116*, 701–704.
- [24] K. K. Unger in *Porous Silica: Its Properties and Use as Support in Coloum Liquid Chromatography* (Hrsg.: K. K. Unger), Elsevier, Amsterdam, **1979**, S. 147–167.

- [25] J. Chen, L. Zhu, L. Ren, C. Teng, Y. Wang, B. Jiang, J. He, *ACS Appl. Bio Mater.* **2018**, *1*, 604–612.
- [26] J. He, C. Yang, X. Xiong, B. Jiang, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2012**, *50*, 2889–2897.
- [27] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.* **1968**, *26*, 62–69.
- [28] V. Šmigol, F. Švec, *J. Appl. Polym. Sci.* **1992**, *46*, 1439–1448.
- [29] Q. C. Wang, F. Švec, J. M. J. Fréchet, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **1994**, *32*, 2577–2588.
- [30] M. Antonietti, K. Tauer, *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, *204*, 207–219.
- [31] D. Distler, *Wäßrige Polymerdispersionen: Synthese, Eigenschaften, Anwendungen*, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.
- [32] J. C. Moore, *J. Polym. Sci. A* **1964**, *2*, 835–843.
- [33] S. D. Alexandratos, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48*, 388–398.
- [34] M. Giammatteo, L. Tauro, A. A. D'Archivio, L. Galantini, A. Panatta, E. Tettamanti, K. Jerabek, B. Corain, *J. Mol. Catal. Chem.* **2007**, *268*, 176–184.
- [35] M. T. Gokmen, F. E. Du Prez, *Prog. Polym. Sci.* **2012**, *37*, 365–405.
- [36] J. W. Vanderhoff, M. S. El-Aasser, F. J. Micale, E. D. Sudol, CM. Tseng, A. Silwanowicz, D. M. Kornfeld, F. A. Vicente, *J. Dispers. Sci. Technol.* **1984**, *5*, 231–246.
- [37] J. Ugelstad, K. H. Kaggerud, F. K. Hansen, A. Berge, *Makromol. Chem.* **1979**, *180*, 737–744.
- [38] J. Sproß, A. Sinz, *J. Sep. Sci.* **2011**, *34*, 1958–1973.
- [39] P. M. van Berkel, D. C. Sherrington, *Polymer* **1996**, *37*, 1431–1435.
- [40] D. Hérault, C. Saluzzo, M. Lemaire, *React. Funct. Polym.* **2006**, *66*, 567–577.
- [41] R. Arshady, *Colloid Polym. Sci.* **1992**, *270*, 717–732.
- [42] M. Slater, M. Snauko, F. Svec, J. M. J. Fréchet, *Anal. Chem.* **2006**, *78*, 4969–4975.
- [43] D. Amara, J. Grinblat, S. Margel, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 1899–1906.
- [44] M. Omer-Mizrahi, S. Margel, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2007**, *45*, 4612–4622.
- [45] D. Wang, V. L. Dimonie, E. D. Sudol, M. S. El-Aasser, *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, *84*, 2710–2720.
- [46] H. Bamnolker, S. Margel, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **1996**, *34*, 1857–1871.
- [47] I. S. Stefanović, B. M. Ekmešćić, D. D. Maksin, A. B. Nastasović, Z. P. Miladinović, Z. M. Vuković, D. M. Micić, M. V. Pergal, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2015**, *54*, 6902–6911.
- [48] C. S. Chern, *Prog. Polym. Sci.* **2006**, *31*, 443–486.
- [49] V. Šmigol, F. Švec, K. Hosoya, Q. Wang, J. M. J. Fréchet, *Angew. Makromol. Chem.* **1992**, *195*, 151–164.

- [50] J. W. Goodwin, J. Hearn, C. C. Ho, R. H. Ottewill, *Colloid Polym. Sci.* **1974**, *252*, 464–471.
- [51] F. Švec, J. Hradil, J. Čoupek, J. Kálal, *Angew. Makromol. Chem.* **1975**, *48*, 135–143.
- [52] M. Beneš, D. Horák, F. Svec, *J. Sep. Sci.* **2005**, *28*, 1855–75.
- [53] P. J. Dowding, B. Vincent, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **2000**, *161*, 259–269.
- [54] C. M. Cheng, F. J. Micale, J. W. Vanderhoff, M. S. El-Aasser, *J. Colloid Interface Sci.* **1992**, *150*, 549–558.
- [55] C. M. Cheng, J. W. Vanderhoff, M. S. El-Aasser, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **1992**, *30*, 245–256.
- [56] D. Horák, J. Labský, J. Pilař, M. Bleha, Z. Pelzbauer, F. Švec, *Polymer* **1993**, *34*, 3481–3489.
- [57] B. Gong, L. Ren, C. Yan, *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *106*, 2730–2735.
- [58] Q. Wang, K. Hosoya, F. Svec, J. Fréchet, *Anal. Chem.* **1992**, *64*, 1232–1238.
- [59] Q. Zhang, Y. Han, W. Wang, T. Song, J. Chang, *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, *342*, 62–67.
- [60] S. T. Camli, E. Unsal, S. Senel, A. Tuncel, *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, *92*, 3685–3696.
- [61] J.-W. Kim, K.-D. Suh, *Polymer* **2000**, *41*, 6181–6188.
- [62] J. Ugelstad, A. Berge, T. Ellingsen, R. Schmid, T.-N. Nilsen, P. C. Mørk, P. Stenstad, E. Hornes, Ø. Olsvik, *Prog. Polym. Sci.* **1992**, *17*, 87–161.
- [63] K. S. W. Sing, *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603–619.
- [64] Q. C. Wang, F. Svec, J. M. J. Fréchet, *Polym. Bull.* **1992**, *28*, 569–576.
- [65] C. M. Cheng, F. J. Micale, J. W. Vanderhoff, M. S. El-Aasser, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **1992**, *30*, 235–244.
- [66] J. M. J. Fréchet, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **1993**, *70–71*, 289–301.
- [67] M. Galia, F. Svec, J. M. J. Fréchet, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **1994**, *32*, 2169–2175.
- [68] D. Rabelo, F. M. B. Coutinho, *Polym. Bull.* **1994**, *33*, 479–486.
- [69] C. M. Hansen, *The Three Dimensional Solubility Parameter and Solvent Diffusion Coefficient*, Danish Technical Press, Copenhagen, **1967**.
- [70] D. C. Sherrington, *Chem. Commun.* **1998**, 2275–2286.
- [71] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309–319.
- [72] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 373–380.
- [73] I. Halász, K. Martin, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 901–908.
- [74] H. Giesche in *Handbook of Porous Solids* (Hrsg.: F. Schüth, K. S. W. Sing und J. Weitkamp, Wiley-VCH, Weinheim, **2002**, S. 309–351.

- [75] K. Jerabek, A. Revillon, E. Puccilli, *Chromatographia* **1993**, *36*, 259–262.
- [76] H. Xia, G. Wan, F. Yang, J. Wang, Q. Bai, *Mater. Lett.* **2016**, *180*, 19–22.
- [77] A. F. M. Barton, *CRC Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters*, CRC Press, Boca Raton, FL, **1991**.
- [78] O. Okay, *Prog. Polym. Sci.* **2000**, *25*, 711–779.
- [79] S. Dubinsky, J. I. Park, I. Gourevich, C. Chan, M. Deetz, E. Kumacheva, *Macromolecules* **2009**, *42*, 1990–1994.
- [80] M. R. Niazi, R. Li, E. Qiang Li, A. R. Kirmani, M. Abdelsamie, Q. Wang, W. Pan, M. M. Payne, J. E. Anthony, D.-M. Smilgies, S. T. Thoroddsen, E. P. Giannelis, A. Amassian, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 8598.
- [81] S. Dubinsky, H. Zhang, Z. Nie, I. Gourevich, D. Voicu, M. Deetz, E. Kumacheva, *Macromolecules* **2008**, *41*, 3555–3561.
- [82] W. Yang, J. Hu, Z. Tao, L. Li, C. Wang, S. Fu, *Colloid Polym. Sci.* **1999**, *277*, 446–451.
- [83] D. Fang, Q. Pan, G. L. Rempel, *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *103*, 707–715.
- [84] S. Mane, *Can. Chem. Trans.* **2016**, *4*, 210–225.
- [85] K. Ogino, H. Sato, K. Tsuchiya, H. Suzuki, S. Moriguchi, *J. Chromatogr. A* **1995**, *699*, 59–66.
- [86] M. Xu, D. S. Peterson, T. Rohr, F. Svec, J. M. J. Fréchet, *Anal. Chem.* **2003**, *75*, 1011–1021.
- [87] S. L. Warring, D. A. Beattie, A. J. McQuillan, *Langmuir* **2016**, *32*, 1568–1576.
- [88] J. Bluemel, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2112–2113.
- [89] G. Engelhardt, H. Jancke, M. Mägi, T. Pehk, E. Lippmaa, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *28*, 293–300.
- [90] K. Hosoya, J. M. J. Fréchet, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **1993**, *31*, 2129–2141.
- [91] M. Kedem, S. Margel, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2002**, *40*, 1342–1352.
- [92] A. Tuncel, M. Tuncel, B. Salih, *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, *71*, 2271–2290.
- [93] A. Srisopa, A. M. Imroz Ali, A. G. Mayes, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2011**, *49*, 2070–2080.
- [94] A. Tuncel, R. Kahraman, E. Piskin, *J. Appl. Polym. Sci.* **1994**, *51*, 1485–1498.
- [95] C. K. Ober, M. L. Hair, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **1987**, *25*, 1395–1407.
- [96] P. C. Wieland, B. Raether, O. Nuyken, *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*, 700–703.
- [97] S. Viala, K. Tauer, M. Antonietti, R.-P. Krüger, W. Bremser, *Polymer* **2002**, *43*, 7231–7241.
- [98] J. P. Fischer, *Makromol. Chem.* **1972**, *155*, 227–238.
- [99] J.-S. Song, F. Tronc, M. A. Winnik, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6562–6563.

- [100] C. M. Tseng, Y. Y. Lu, M. S. El-Aasser, J. W. Vanderhoff, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **1986**, *24*, 2995–3007.
- [101] A. K. Mallik, H. Qiu, M. Takafuji, H. Ihara, *Trends Anal. Chem.* **2018**, *108*, 381–404.
- [102] H. A. Claessens, M. A. van Straten, *J. Chromatogr. A* **2004**, *1060*, 23–41.
- [103] J. Maisch (Firma Dr. Maisch GmbH), *Persönliche Mitteilung n.d.*
- [104] M. Pursch, L. C. Sander, K. Albert, *Anal. Chem.* **1996**, *68*, 4107–4113.
- [105] S. Lamotte, S. Kromidas, F. Steiner in *Der HPLC-Experte: Möglichkeiten und Grenzen der modernen HPLC* (Hrsg.: S. Kromidas), Wiley-VCH, Weinheim, **2014**.
- [106] V. R. Meyer, *Praxis Der Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie*, Wiley-VCH, Weinheim, **2009**.
- [107] S. A. Ahmed, S. A. Ross, D. Slade, M. M. Radwan, I. A. Khan, M. A. ElSohly, *Phytochemistry* **2015**, *117*, 194–199.
- [108] D. C. D'Souza, M. Ranganathan, *JAMA* **2015**, *313*, 2431–2432.
- [109] K. Iffland, F. Grotenhermen, *Cannabis Cannabinoid Res.* **2017**, *2*, 139–154.
- [110] J. A. de S. Crippa, A. W. Zuardi, G. E. J. Garrido, L. Wichert-Ana, R. Guarnieri, L. Ferrari, P. M. Azevedo-Marques, J. E. C. Hallak, P. K. McGuire, G. F. Busatto, *Neuropsychopharmacology* **2004**, *29*, 417–426.
- [111] M. Dei Cas, E. Casagni, A. Saccardo, S. Arnoldi, C. Young, S. Scotti, E. Vieira de Manicor, V. Gambaro, G. Roda, *Forensic Sci. Int.* **2020**, *307*, 110113.
- [112] K. Lewandowski, F. Svec, J. M. J. Fréchet, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 385–391.
- [113] A. Stein, S. G. Rudisill, N. D. Petkovich, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 259–276.
- [114] L. Zhang, L. Jin, B. Liu, J. He, *Front. Chem.* **2019**, *7*, 22.
- [115] A. Ahmed, R. Clowes, E. Willneff, H. Ritchie, P. Myers, H. Zhang, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, *49*, 602–608.
- [116] M. Mesa, L. Sierra, B. López, A. Ramirez, J.-L. Guth, *Solid State Sci.* **2003**, *5*, 1303–1308.
- [117] J. P. Hanrahan, A. Donovan, M. A. Morris, J. D. Holmes, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 3881–3887.
- [118] Y. Chen, Y. J. Wang, L. M. Yang, G. S. Luo, *AIChE J.* **2008**, *54*, 298–309.
- [119] S. Grama, Z. Plichta, M. Trchová, J. Kovářová, M. Beneš, D. Horák, *React. Funct. Polym.* **2014**, *77*, 11–17.
- [120] S. Grama, N. Boiko, R. Bilyy, O. Klyuchivska, V. Antonyuk, R. Stoika, D. Horák, *Eur. Polym. J.* **2014**, *56*, 92–104.
- [121] S. Grama, D. Horák, *Physiol. Res.* **2015**, *64 Suppl 1*, S11-17.
- [122] U. Schubert in *The Sol-Gel Handbook: Synthesis, Characterization and Applications* (Hrsg.: D. Levy und M. Zayat), Wiley-VCH, Weinheim, **2015**, S. 3–69.

- [123] C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, San Diego, CA, **1990**.
- [124] E. Lindner, T. Schneller, F. Auer, H. A. Mayer, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2288–2309.
- [125] N. Plumeré, A. Ruff, B. Speiser, V. Feldmann, H. A. Mayer, *J. Colloid Interface Sci.* **2012**, *368*, 208–219.
- [126] L. P. Singh, S. K. Bhattacharyya, R. Kumar, G. Mishra, U. Sharma, G. Singh, S. Ahalawat, *Adv. Colloid Interface Sci.* **2014**, *214*, 17–37.
- [127] C. G. Tan, B. D. Bowen, N. Epstein, *J. Colloid Interface Sci.* **1987**, *118*, 290–293.
- [128] C. De Stefano, C. Foti, A. Gianguzza, S. Sammartano, *Anal. Chim. Acta* **2000**, *418*, 43–51.
- [129] K. M. Delak, N. Sahai, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 4272–4272.
- [130] J. H. Zhang, P. Zhan, Z. L. Wang, W. Y. Zhang, N. B. Ming, *J. Mater. Res.* **2003**, *18*, 649–653.
- [131] K. Nozawa, H. Gailhanou, L. Raison, P. Panizza, H. Ushiki, E. Sellier, J. P. Delville, M. H. Delville, *Langmuir* **2005**, *21*, 1516–1523.
- [132] K. C. Chen, T. Tsuchiya, J. D. Mackenzie, *J. Non-Cryst. Solids* **1986**, *81*, 227–237.
- [133] O. Malay, I. Yilgor, Y. Z. Menciloglu, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2013**, *67*, 351–361.
- [134] F. D. Osterholtz, E. R. Pohl, *J. Adhes. Sci. Technol.* **1992**, *6*, 127–149.
- [135] E. Mine, D. Nagao, Y. Kobayashi, M. Konno, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2005**, *35*, 197–201.
- [136] T. Matsoukas, E. Gulari, *J. Colloid Interface Sci.* **1988**, *124*, 252–261.
- [137] F. Schwertfeger, D. Frank, M. Schmidt, *J. Non-Cryst. Solids* **1998**, *225*, 24–29.
- [138] X. Feng, G. E. Fryxell, L.-Q. Wang, A. Y. Kim, J. Liu, K. M. Kemner, *Science* **1997**, *276*, 923.
- [139] T. Matias, C. Varino, H. C. de Sousa, M. E. M. Braga, A. Portugal, J. F. J. Coelho, L. Durães, *J. Mater. Sci.* **2016**, *51*, 6781–6792.
- [140] L. T. Zhuravlev, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **2000**, *173*, 1–38.
- [141] Y. Takeda, Y. Komori, H. Yoshitake, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **2013**, *422*, 68–74.
- [142] A. Van Blaaderen, A. Vrij, *Langmuir* **1992**, *8*, 2921–2931.
- [143] C. Gellermann, W. Storch, H. Wolter, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **1997**, *8*, 173–176.
- [144] Z. Wu, H. Xiang, T. Kim, M.-S. Chun, K. Lee, *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *304*, 119–124.
- [145] F. Branda, B. Silvestri, G. Luciani, A. Costantini, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **2007**, *299*, 252–255.

- [146] Y. Naka, Y. Komori, H. Yoshitake, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **2010**, 361, 162–168.
- [147] W. Y. D. Yong, Z. Zhang, G. Cristobal, W. S. Chin, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* **2014**, 460, 151–157.
- [148] M. Etienne, A. Walcarius, *Talanta* **2003**, 59, 1173–1188.
- [149] K. B. Sentell, J. G. Dorsey, *Anal. Chem.* **1989**, 61, 930–934.
- [150] S. A. Wise, L. C. Sander, *J. High Resolut. Chromatogr.* **1985**, 8, 248–255.
- [151] G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*, John Wiley&Sons, Chichester, **2001**.
- [152] A. Srisopa, *Talanta* **2016**, 147, 358–363.
- [153] J. Zhang, Z. Chen, Z. Wang, W. Zhang, N. Ming, *Mater. Lett.* **2003**, 57, 4466–4470.
- [154] Y. Liu, H. Li, J.-M. Lin, *Talanta* **2009**, 77, 1037–1042.

