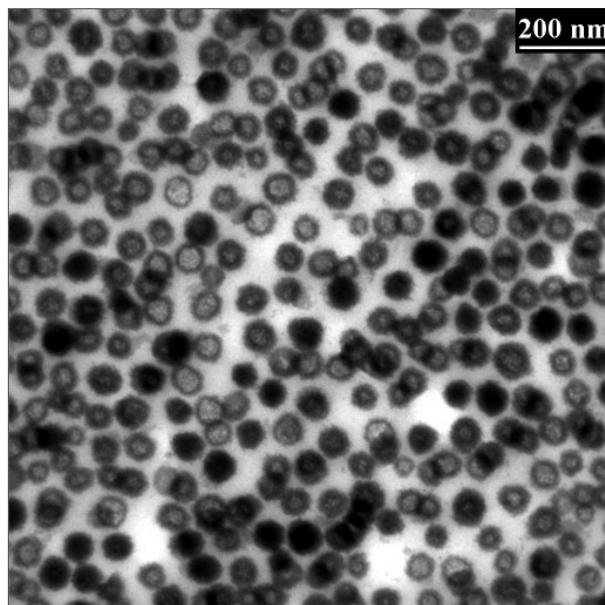


# Dissertation

„Synthese bioabbaubarer Polymerpartikel sowie Herstellung von Dispersionen mit leitfähigem Polymer in Miniemulsion“



zur Erlangung des Doktorgrades Dr. rer. nat.  
der Fakultät für Naturwissenschaften  
der Universität Ulm

vorgelegt von

**Marcel Ruppert**

geboren am 19.12.1979 in Ulm

Ulm an der Donau im Jahre 2009





ulm university

universität  
**uulm**

Amtierender Dekan:

Herr Prof. Dr. Peter Bauerle

1. Gutachterin:

Frau Prof. Dr. Katharina Landfester

2. Gutachter:

Herr Prof. Dr. Gerhard Taubmann

Tag der Promotion:

31.07.2009



Für meine Familie



---

# Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung .....	1
2.	Theorie und Grundlagen.....	5
2.1.	Heterophasensysteme .....	5
2.1.1.	Emulsionen.....	5
2.1.2.	Wirkungsweise von Tensiden in Emulsion/Miniemulsion .....	7
2.1.3.	Polymerisation in Dispersion .....	9
2.1.3.1.	Suspensionspolymerisation .....	9
2.1.3.2.	Emulsionspolymerisation .....	9
2.1.4.	Miniemulsion.....	11
2.1.4.1.	Herstellung einer Miniemulsion.....	11
2.1.4.2.	Stabilität von Miniemulsionen .....	13
2.2.	Biokompatible und bioabbaubare Polymere .....	15
2.2.1.	Grundlagen zu biokompatiblen und bioabbaubaren Polymeren .....	15
2.2.2.	Herstellung von bioabbaubaren Polymeren .....	24
2.3.	Leitfähige Polymere .....	26
2.3.1.	Historie und Anwendung von leitfähigen Polymeren.....	26
2.3.2.	Theoretische Grundlagen zum Prinzip der leitfähigen Polymere .....	30
2.3.3.	Herstellung von PEDOT-Partikeln.....	40
3.	Messmethoden.....	42
3.1.	Dynamische Lichtstreuung.....	42
3.2.	Gel-Permeations-Chromatographie.....	44
3.3.	Differential-Raster-Kalorimetrie .....	45
3.4.	Thermogravimetrie.....	46
3.5.	Elektronenmikroskopie .....	47
3.5.1.	Transmissionselektronenmikroskopie.....	47
3.5.2.	Rasterelektronenmikroskopie.....	48
3.6.	Röntgenbeugung.....	50

---

3.7.	$^{13}\text{C}$ -Festkörper-Kernspinresonanz-Spektroskopie.....	52
4.	Versuchsdurchführung .....	54
4.1.	Synthese von bioabbaubaren und biokompatiblen Polymer-partikeln ..	54
4.1.1.	Durchführung der $\epsilon$ -Caprolacton Miniemulsionen .....	54
4.1.2.	Präparation des in Miniemulsion polymerisierten Copolymers Poly( $\epsilon$ - caprolacton-co- $\epsilon$ -caprolactam).....	57
4.1.3.	Polymerisation von L-Lactid Partikeln in Heterophase.....	60
4.2.	Herstellung einer Dispersion mit leitfähigem Polymer.....	63
4.2.1.	Synthese von leitfähigen Partikeln.....	63
4.2.2.	Verkapselung von Nanotubes.....	69
4.3.	Probenpräparation zur Analyse .....	70
4.3.1.	Präparation der Proben zur TEM-Analyse .....	70
4.3.2.	Probenvorbereitung zur Analyse mittels REM .....	70
4.3.3.	Vermessung der Dispersionen mit DLS .....	70
4.3.4.	Probenaufbereitung für GPC .....	70
4.3.5.	Analyse der Polymere mittels Kernspinresonanz-Spektroskopie .....	71
5.	Ergebnisse und Diskussion.....	72
5.1.	Herstellung von bioabbaubaren Polymeren .....	72
5.1.1.	Synthese von Poly( $\epsilon$ -caprolacton) in Miniemulsion .....	72
5.1.2.	Copolymerisation von $\epsilon$ -Caprolacton mit $\epsilon$ -Caprolactam.....	85
5.1.3.	Polymerisation von L-Lactid in Heterophase .....	103
5.2.	Synthese eines leitfähigen Polymers in Miniemulsion .....	112
5.2.1.	Herstellung leitfähiger Partikel in wässriger Miniemulsion .....	112
5.2.2.	Verkapselung von Nanotubes mit PEDOT in Heterophase .....	154
6.	Zusammenfassung .....	160
7.	Summary.....	163
8.	Anhang .....	166
9.	Literatur .....	169
	Danksagung .....	178

Lebenslauf .....	180
Wissenschaftliche Publikationen.....	181
Erklärung .....	182



# 1. Einleitung

Seit prähistorischer Zeit beeinflussen polymere Materialien den Alltag der Menschen. Waren es anfangs mit Knochen, Haut, Fasern und Holz polymere Materialien bzw. Hybridmaterialien aus der Natur, so begann im 20. Jahrhundert die Entwicklung der Polymerwissenschaft auf molekularer Ebene. 1935 erfand Wallace Carothers bei DuPont das Nylon, welches das enorme industrielle Interesse an synthetischen Polymeren zeigte. Heutzutage werden Kunststoffe in größeren Mengen verwendet als irgendein anderes Material, sie sind damit eine der größten Entwicklungen des vergangenen Jahrhunderts. Oft schon unbemerkt begegnen sie uns in allen Bereichen unseres Alltags und sind mitverantwortlich für unseren hohen Lebensstandard. Aus diesem Grund werden in der akademischen sowie in der industriellen Forschung große Anstrengungen unternommen, um neue Akzente in der Kunststoffchemie zu setzen. Innovation im Bereich dieses so viel Potential beherbergenden Themas kann auf zweierlei Arten erfolgen. Es besteht die Möglichkeit, nach neuen Polymeren, die vorteilhaftere Eigenschaften besitzen, zu forschen. Zudem können schon bekannte Polymere weiterentwickelt und modifiziert werden, gleiches gilt für die Herstellungsprozesse. Erscheint die erste Möglichkeit dem Pioniergeist der ersten Polymerwissenschaftler zu entsprechen, so muss doch in Betracht gezogen werden, dass für die Entwicklung und Markteinführung eines neuen Produkts große Investitionen mit finanziellem Risiko aufgebracht werden müssen. Für die Rekapitalisierung muss dieses am bestehenden Markt eine Nische besetzen oder sich gegen schon am Markt etablierte Produkte beweisen, wohingegen die innovative Weiterentwicklung von Produkten durch Massenproduktion große Gewinne realisiert. In der Kunststoffindustrie ist die Heterophasenpolymerisation aufgrund ihres guten Temperatúraustausches mit dem umgebenden Medium sowie der Viskositätsabnahme gegenüber Substanzpolymerisationen bevorzugt. Eine neue Möglichkeit, bekannte Materialien mit neuen Eigenschaften zu erhalten, liegt in der Nanotechnologie. Deren Potential ist enorm und macht sie zu einer der zentralen Zukunftstechnologien unseres Jahrhunderts. Sie wird Produkte und Verfahren aller Branchen beeinflussen, da sie eine überragende Querschnittsfunktion aufweist und neben der Chemie Anwendung in Verkehr, Informations- und Kommunikationstechnik, Automobil- sowie Maschinenbau findet. Insbesondere bekommt mit ihr die Grenzfläche zwischen Material- und Lebenswissenschaften neue Impulse und Möglichkeiten. Dies zeigt schon ihre interdisziplinäre Art, bei der Abgrenzungen zwischen Chemie, Physik und Biologie verschwinden, da sie Möglichkeiten der physikalischen Gesetze, chemischer Stoffeigenschaften und biologischer Prinzipien vereint. Ihr wirtschaftliches Potential ist damit gigantisch und wird sich schon im

nächsten Jahrzehnt in einem Marktvolumen von über einer Billion Euro manifestieren. Ihre wirtschaftspolitische Bedeutung ist mit dem Erfinden der Dampfturbine, dem Umgang mit Elektrizität und der Erfindung des Transistors zu vergleichen. Als Vater der Nanotechnologie kann man Richard Phillips Feynman ansehen, der am 29. Dezember 1959 auf einer Tagung der Amerikanischen Physikalischen Gesellschaft eine wegweisende Rede unter dem Titel „There´s Plenty of Room at the Bottom“ hielt. Durch die Entwicklung neuer analytischer Methoden, unter anderem der Elektronen- und Tunnelmikroskopie, hat die Nanotechnologie einen großen Schub erhalten. Materialien aus Nanoteilchen haben oft andere Eigenschaften, darunter mechanische, optische, chemische, magnetische und elektronische, als ihre Verwandten aus der klassischen Chemie, obwohl sie aus den gleichen chemischen Bausteinen aufgebaut sind. Dabei liegt die Ursache im einfachsten Fall in der immensen spezifischen, d.h. auf das Gewicht bezogenen Ober- bzw. Grenzfläche von Nanopartikeln. Betrachtet man die Weiterentwicklung der Heterophasenpolymerisation, fällt unter die Kandidaten mit „Blockbuster“-Potential die Dispersion von technischen Kunststoffen. Unter den verschiedenen Dispersionspolymerisationstechniken ist die von El-Aasser und Ugelstadt entwickelte Miniemulsion<sup>1</sup> die vielversprechendste. Bei ihr werden die anfangs erzeugten kleinen, stabilen Tropfen, die aus Monomer oder einer Monomerlösung bestehen, unter Wahrung ihrer Anzahl und Identität in Partikel transferiert. Die bei der Stabilisierung erreichte Unterdrückung von Diffusionsvorgängen bewirkt, dass man abgeschlossene, unabhängige Nanoreaktoren erhält. Obwohl sich aufgrund ihres breiten Anwendungsbereiches das Forschungsgebiet der Miniemulsion rasant entwickelt, handeln trotz der Herstellung von anorganischen Partikeln aus Magnetit<sup>2</sup>, Silber<sup>3</sup> oder Gold<sup>4</sup> fast alle Arbeiten von der Herstellung von Polymerlatizes. Außer der freien radikalischen Polymerisation, die die Standardpolymerisationsart darstellt, findet auch die kontrollierte radikalische Polymerisation Anwendung. Wird über Stufenwachstumspolymerisationen in Form von Polykondensation und Polyaddition in wachsendem Maße berichtet, so ist dies bei den restlichen Kettenwachstumsreaktionen, wie der anionischen oder oxidativen Polymerisation, seltener der Fall. Trotz der Flexibilität der Miniemulsion gab es lange außer der enzymatischen Herstellung von Polyestern<sup>5</sup> keine Synthese von Polykondensationsprodukten. Die erste Synthese dieser Verbindungsklasse durch anionische Polymerisation von  $\epsilon$ -Caprolactam in Miniemulsion<sup>6</sup> eröffnet weitere neue Möglichkeiten für die Anwendung der Miniemulsion. Dabei sind die aus cyclischen Estern hergestellten biokompatiblen und bioabbaubaren Polymere von besonderem Interesse, da sie heutzutage breite Anwendung in der Medizin finden. Die Träume einiger Forscher, kleine, hochintelligente Maschinen zu entwickeln, die gezielt und systematisch gegen Krankheitserreger wie Viren oder Bakterien, aber

auch krankes Gewebe in Form von Krebszellen vorgehen oder Ablagerungen innerhalb unserer Adern auflösen, ist in ihrer Komplexität sicher nicht in einem Produkt zu vereinen. Trotz der Tatsache, dass die Nanotechnologie noch in den Kinderschuhen steckt, eröffnet schon die Grundlagenforschung ein enorm breites Feld an neuen Möglichkeiten. Wird es bis zur Verwirklichung eines Eingriffs im Körper ohne Operation durch chirurgische Werkzeuge in Nano-dimension noch länger dauern, finden einige Produkte schon alltäglichen Gebrauch. So werden neue Wirkstoffe derart ausgestattet, dass sie selbstständig und hoch spezifisch an ihren Wirkungsort („drug targeting“), an dem sie möglichst effektiv wirken („controlled release“), gelangen. Dabei spielen biokompatible und bioabbaubare Polymere eine wichtige Rolle, ermöglichen sie es doch, Kapseln zu synthetisieren, die mit der Zeit abgebaut werden und so eine Freisetzung des Wirkstoffs im Körper beeinflussen können. Ein Beispiel dafür ist die Entwicklung von Nanocontainern, die mit kleinsten Magnetitpartikeln beladen sind. Die Polymer-umhüllten Magnetitpartikel werden von Krebszellen aufgenommen, und die durch Anlegen eines magnetischen Wechselfelds hervorgerufene Hyperthermie (47 °C) zerstört selektiv das Krebsgewebe. Mit der Entwicklung modifizierter Partikel kann die direkte Injektion in den Tumor ersetzt werden und infolge einer selektiven Adressierung der Partikel an den Wirkungsort ein Einsatz im Blutkreislauf erfolgen. Aber auch eine kritische Auseinandersetzung mit dem Thema Kunststoffe im Hinblick auf die Einflüsse auf die Umwelt ist nötig. Im Zuge einer stetig wachsenden Weltgemeinschaft stößt das Thema der Wiederverwertbarkeit oder der Abfallvermeidung in neue Dimensionen vor. Dabei spielen bioabbaubare Kunststoffe, die ihren Einsatz zur Müllvermeidung finden können, eine große Rolle. Ein weiteres wichtiges Verwendungsfeld der Nanotechnologie liegt auf dem Gebiet der leitfähigen Polymere. Seit der Entdeckung leitfähiger Polymere 1976 durch Mac Diarmid, Shirakawa und Heeger erfreut sich dieses Thema größtem Interesse seitens Wirtschaft und Forschung<sup>7</sup>. Diese Entdeckung versprach die Entwicklung einer neuen Art von Polymeren, welche die elektrischen und optischen Eigenschaften von Metallen oder Halbleitern besitzen, dabei aber die attraktiven mechanischen Eigenschaften und Verfahrensvorteile der Polymere beibehalten. Allerdings bekamen die kühnen Zukunftsvisionen bald große Dämpfer, da diese Art von Makromolekülen nicht löslich oder schmelzbar ist und eine Verbesserung dieser beiden Eigenschaften zu Lasten der Leitfähigkeit und Stabilität geht. Eine Lösung des Problems fand gegen Ende der 1970er bei der Ormecon Chemie GmbH & Co. KG in Form von Dispersionen statt. Dies resultierte in der 1996 erfolgten Markteinführung von Polyphenylenamin (Pani) unter dem Handelsnamen ORMECON<sup>®</sup>. Dominieren derzeit in Handys sowie flachen Monitoren noch Flüssigkristalldisplays, so werden in Zukunft verstärkt OLEDs zum Einsatz kommen, da mit ihnen

Reflexionen und Farbverfälschungen vermieden werden. Ihre Vorteile, dass sie z.B. bunter, flacher oder auch biegsam sind, lassen sie auch als Beleuchtungselemente in Frage kommen. Aufgrund ihres geringen Gewichts und ihrer kostengünstigen Herstellung gewinnt die Polymerelektronik zunehmend an Bedeutung. Aufgrund des aufgezeigten Potentials kommt in dieser Arbeit das relativ junge Forschungsgebiet des Miniemulsionsverfahrens zum Einsatz. Zum einen wird dabei die Herstellung von Heterophasensystemen bestehend aus biokompatiblen sowie bioabbaubaren Polymeren als auch Copolymeren, deren Einsatz in der modernen Medizin erfolgt, über anionische Ringöffnungspolymerisation erforscht. Weiter wird die Erzeugung von leitfähigen Polymerpartikeln in wässriger Dispersion unter Verwendung geringer Mengen einer oberflächenaktiven Substanz über den Weg der oxidativen Polymerisation mittels Wasserstoffperoxid untersucht. Den Abschluss bildet das Studium der Verkapselung von Kohlenstoffnanoröhrchen (Nanotubes, NT) über neuartige Miniemulsionsprozesse.

## 2. Theorie und Grundlagen

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen dieser Arbeit beschrieben. Insbesondere wird auf den Miniemulsionsprozess sowie die Polymerisation in diesem Heterophasensystem eingegangen. Im Weiteren erfolgt neben einer Abhandlung zum Thema biokompatibler und bioabbaubarer Polymere ein kurzer Überblick über leitfähige Polymere.

### 2.1. Heterophasensysteme

Die Basis von Heterophasensystemen bilden zwei nicht miteinander mischbare Komponenten, die in allen drei Aggregatzuständen (fest, flüssig, gasförmig) vorliegen können. Dabei ist eine der beiden Komponenten, man spricht von der dispersen Phase, in der anderen Komponente, man spricht von der kontinuierlichen Phase, verteilt. Derartige Gemische werden meistens von Dispergiermitteln, den sogenannten Tensiden, stabilisiert.

In unserem Leben begegnen wir unbewusst in allen Bereichen der täglichen Routine Heterophasensystemen. Neben natürlichen Erscheinungen wie Nebel (Flüssigkeitstropfen in Gas) oder Rauch (Feststoffpartikel in Gas) bilden sie vor allem die Grundlage vieler Konsumgüter wie z.B. als Aerosol in Deodorants oder als Seifenschaum in Hygieneartikeln. Von besonderer Bedeutung sind Systeme mit einer Flüssigkeit als kontinuierlicher Phase, die das Gesamtsystem nach außen als flüssig erscheinen lässt. Dabei kann man zwischen Emulsionen, die eine flüssige fein verteilte Phase besitzen, und Dispersionen, bei denen ein Feststoff als disperse Phase vorliegt, unterscheiden.

#### 2.1.1. Emulsionen

Bei einer Emulsion handelt es sich um ein metastabiles, heterogenes System, bestehend aus miteinander nicht mischbaren Flüssigkeiten. Dabei wird eine Flüssigkeit durch Schütteln, Rühren oder den Einsatz von Ultraschall in der anderen Flüssigkeit in Form kleiner Tropfen verteilt. Durch Verwendung eines Tensids werden die erhaltenen Tropfen stabilisiert und eine Entmischung der beiden Flüssigkeiten in Form von Zusammenfließen der Tropfen kinetisch gehemmt. Daher spricht man bei Tensiden auch von Dispergiermitteln, wonach die stabilisierte Phase als disperse Phase bezeichnet wird. Man unterscheidet je nach Art der äußeren Phase zwischen einer direkten (Öl-in-Wasser-, O/W-) oder einer inversen (Wasser-in-Öl-, W/O-)

Emulsion. Des Weiteren können Emulsionen in Makro-, Mini- und Mikroemulsionen untergliedert werden. Sie lassen sich in Bezug auf Herstellung, Thermodynamik und Tröpfchengröße unterscheiden.

#### *Makroemulsion*

Unter der gewöhnlichen Emulsion versteht man eine Makroemulsion entsprechend ihrer großen Tröpfchengröße (ca.: 1 - 100  $\mu\text{m}$ ) sowie ihrer breiten Tröpfchengrößenverteilung. Die Verteilung der dispersen Phase erfolgt durch geringen Energieeintrag (z.B. Rühren), und hat eine uneinheitliche Tropfengröße zur Folge. Die Makroemulsion wird durch den Einsatz eines Tensids stabilisiert, wobei aufgrund der Tensidkonzentration auch reine Tensidmizellen in Lösung vorliegen. Trotz des Tensideinsatzes brechen Makroemulsionen in der Regel innerhalb einer kurzen Zeitspanne, da sie thermodynamisch instabil und zudem nicht ausreichend kinetisch stabilisiert sind.

#### *Mikroemulsion*<sup>8,9</sup>

Die Mikroemulsion nimmt im Bereich der Heterophasen aufgrund ihrer thermodynamischen Stabilität eine Sonderstellung ein. Verantwortlich dafür ist die hohe eingesetzte Tensidkonzentration, die weit über der kritischen Mizellkonzentration („critical micelle concentration“, cmc) liegt und die Grenzflächenspannung zwischen beiden Phasen minimiert. Deshalb bilden sich Mikroemulsionen spontan aus, und zur Homogenisierung reicht allein die thermische Energie aus. Die Tröpfchengröße in Mikroemulsionen liegt zwischen 10 bis 100 nm, und aufgrund der niedrigen Streuintensität hat man es dabei mit einer völlig transparenten Flüssigkeit zu tun. Das in der Regel neben dem Tensid noch zusätzlich eingesetzte Cotensid, eine ebenfalls oberflächenaktive Substanz, dient dazu, die Grenzflächenspannung herabzusetzen, es bildet aber selbst keine Mizellen aus. Bei dem verwendeten Cotensid handelt es sich üblicherweise um Alkohole mittlerer Kettenlänge (z.B. Pentanol).

#### *Miniemulsion*

Der Begriff Miniemulsion veranschaulicht mittels der Präposition die Einordnung des Systems im Hinblick auf Tropfengröße und Stabilität zwischen Makro- und Mikroemulsion. Die Miniemulsion ist kinetisch stabilisiert, jedoch nicht thermodynamisch stabil. Zur Stabilisierung wird im Vergleich zur Mikroemulsion nur wenig Tensid benötigt, allerdings wird in der dispersen Phase zusätzlich ein in der kontinuierlichen Phase unlösliches Reagenz eingesetzt. Im Falle einer direkten Miniemulsion handelt es sich dabei um ein Hydrophob, meist in Form eines langkettigen Alkans wie z.B. Hexadecan. Im Gegensatz dazu wird in einer inversen

Miniemulsion ein Lipophob wie Zucker oder Salz verwendet. Der Dispergiervorgang wird zuerst durch Rühren und anschließend mit hohem Energieeintrag bewirkenden Ultraschall durchgeführt. So werden sehr einheitliche, stabile Tröpfchen in der Größenordnung von 50 bis 500 nm erhalten. Eine ausführlichere Darstellung wird in Kapitel 2.1.4. gegeben.

### 2.1.2. Wirkungsweise von Tensiden in Emulsion/Miniemulsion

Bei Tensiden, auch Emulgatoren genannt, handelt es sich um Stoffe, die die Oberflächen- bzw. Grenzflächenspannung zwischen zwei Phasen herabsetzen. Tenside haben einen amphiphilen Charakter, das heißt, sie besitzen neben einem polaren auch einen unpolaren Anteil, worauf ihre Grenzflächenaktivität beruht. Je nach Art des polaren Anteils kann man zwischen verschiedenen Gruppen an Tensiden unterscheiden. Dabei differenziert man hauptsächlich zwischen ionischen und nichtionischen Tensiden. Des Weiteren lassen sich die ionischen Tenside in anionische und kationische untergliedern. Eine typische Klasse der nichtionischen Tenside bilden Blockcopolymere, bei denen der unpolare Teil aus langen Kohlenwasserstoffketten besteht und der polare aus Polyolgruppen oder Polyoxyethyleneinheiten. Der stabilisierende Effekt beruht darauf, dass sich die einzelnen Polymerketten nicht gegenseitig durchdringen. Es liegt daher eine sterische Stabilisierung der Teilchen vor. Auch aus entropischem Gesichtspunkt ist eine Annäherung der Partikel ungünstig, da dann den einzelnen Polymersegmenten weniger Raum und somit weniger Anordnungsmöglichkeiten zur Verfügung stehen. Zudem nimmt in den Bereichen, in denen sich Teilchen mit nichtionischen Tensiden auf der Oberfläche annähern, die Polymerkonzentration zu und der daraus resultierende höhere osmotische Druck führt dazu, dass vermehrt Lösungsmittel dorthin diffundiert, wodurch der Koagulation entgegengewirkt wird. Typische Vertreter solcher Blockcopolymere sind Poly(ethylenoxid)hexadecylether (Lutensol AT50) für direkte Miniemulsionen und Poly(ethylen-*co*-butylen-*block*-ethylenoxid), dessen Anwendung in inversen Emulsionen erfolgt.

Ionische Tenside bestehen aus einem hydrophoben Schwanz in Form einer Kohlenwasserstoffkette und einer hydrophilen Kopfgruppe. Die in der Regel verwendeten niedermolekularen Vertreter dieser Klasse sind das anionische Natriumdodecylsulfat (SDS) und das kationische Hexadecyltrimethylammoniumchlorid (CTMA-Cl). Weitere ionische Vertreter sind das Polymertensid Polystyrolsulfonat (PSS) und Dodecylbenzolsulfonsäure (DBSA). Ionische Tenside finden ihren Einsatz in direkten Emulsionen, wobei die hydrophobe Kohlenwasserstoffkette in der Ölphase gelöst ist und der hydrophile Kopf in die wässrige Phase ragt. Die Coulomb-Abstoßung gleich geladener Teilchen liegt der Stabilisierung mit ionischen Tensi-

den zu Grunde. Dies wird mit der DLVO-Theorie<sup>10, 11, 12</sup>, die ihren Namen den Wissenschaftlern Derjaguin, Landau, Verwey und Overbeek verdankt, beschrieben. Dabei setzt sich das Gesamtpotential  $\Phi$  aus den Termen des Abstoßungspotentials (elektrostatische Abstoßung), des Anziehungspotentials (van-der-Waals-Anziehung) und der Kernabstoßung (Born-Abstoßung) zusammen. Nimmt man nun zwei Teilchen, die elektrostatisch stabilisiert sind, in unendlichem Abstand  $r$ , so spüren sie keinerlei gegenseitige Wechselwirkung. Bei gegenseitiger Annäherung spüren die Teilchen sowohl die elektrostatische Abstoßung als auch die van-der-Waals-Anziehung. Betrachtet man den weiteren Potentialverlauf zweier sich annähernder Teilchen (siehe Abbildung 1), so überwiegt bei dem Abstand, der dem Minimum II entspricht, die van-der-Waals-Anziehung, woraus eine Aggregation der Teilchen resultiert. Dabei handelt es sich, da keine höheren Energiebarrieren involviert sind, um einen reversiblen Prozess. Somit kann durch Energieeintrag wie Schütteln oder Rühren wieder der Ausgangszustand und somit getrennte Teilchen erhalten werden. Wird allerdings die Energiebarriere zwischen den Minima I und II überwunden, können sich die Teilchen weiter annähern und koagulieren letztlich. Dies kann mit Temperaturerhöhung oder Salzzusatz erreicht werden, es handelt sich dabei um einen irreversiblen Vorgang.

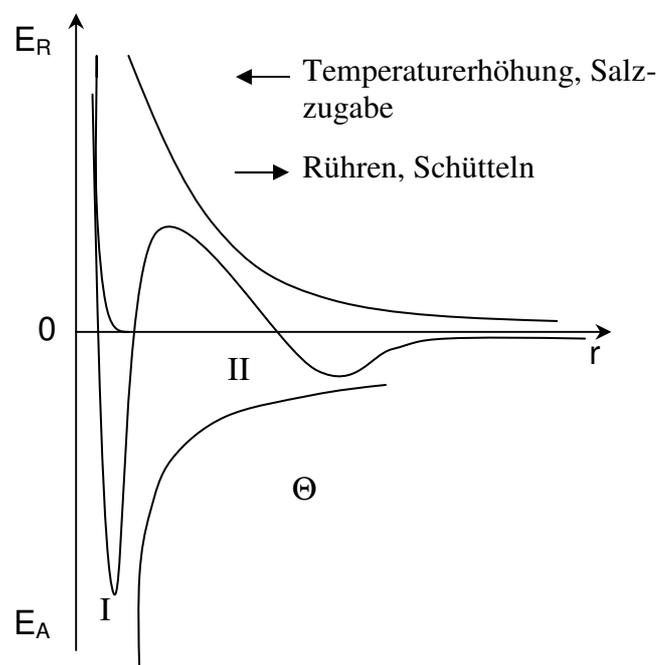


Abbildung 1: Gesamtpotentialverlauf als Funktion des Abstandes für elektrostatisch stabilisierte Teilchen.

### 2.1.3. Polymerisation in Dispersion

Neben den Reaktionen in homogener Phase wie Substanz- oder Lösungspolymerisation gibt es Polymerisationen in heterogener Phase, darunter die Suspensions- und Emulsionspolymerisation.

#### 2.1.3.1. Suspensionspolymerisation

Die Suspensionspolymerisation wird aufgrund der Form des anfallenden Polymers auch Perlpolymerisation genannt. Dabei wird das hydrophobe Monomer mit Hilfe von Suspendiermitteln in einer meist wässrigen kontinuierlichen Phase in viele kleine Monomertropfen zerteilt. Die Polymerisation findet durch Einsatz eines lipophilen Initiators in den Monomertropfen statt. Man erhält in Abhängigkeit von Rührgeschwindigkeit und Verwendung oder Art eines Stabilisators Perlen mit einem Durchmesser von 50 - 400 µm. Im Prinzip liegt eine Art wassergekühlte Massepolymerisation vor, bei der die Reaktionswärme viel besser abgeführt werden kann. Weitere Vorteile sind die geringere Viskosität des Reaktionsgemisches und das Anfallen des Polymers als „Perlen“<sup>13, 14</sup>. Von Nachteil ist die Verschlechterung der Produkteigenschaften durch das Suspendiermittel, welches schwer abtrennbar ist.

#### 2.1.3.2. Emulsionspolymerisation<sup>13</sup>

Bei der Emulsionspolymerisation hat man es mit einer der wichtigsten Polymerisationstechniken für kommerzielle Polymerprodukte zu tun. In der Emulsionspolymerisation wird ein hydrophobes Monomer oder eine Monomerlösung mittels Emulgator in einer kontinuierlichen Phase, meist Wasser, dispergiert. Die Polymerisation erfolgt in der Regel mit einem wasserlöslichen radikalischen Initiatorsystem. Da oberhalb der kritischen Emulgatorkonzentration gearbeitet wird, bilden sich je nach Tensid aus 50 - 100 Tensidmolekülen Mizellen mit einer Größe von 4 - 10 nm aus. Weil sich in das hydrophobe Innere solch einer Mizelle das hydrophobe Monomer einlagert, resultiert daraus ein Anwachsen des Mizellendurchmessers. Der Großteil des Monomers befindet sich in großen Tropfen, den Monomertropfen, und nur ein geringer Teil befindet sich entweder in den vorliegenden Mizellen oder gelöst in der kontinuierlichen Phase. Damit ist ein solcher Monomertropfen mit einem Durchmesser von 1 bis 10 µm viel größer als eine leere oder gequollene Mizelle (siehe Abbildung 2). Der eingesetzte Initiator, bei dem es sich typischer Weise um einen Radikalstarter handelt, zerfällt in der wässrigen Phase und reagiert mit dem darin gelösten Monomer zu Oligoradikalen. Aufgrund

ihrer hohen Lipophilie dringen die Oligoradikale darauf in die Mizellen ein und führen dort die Polymerisation weiter. Eine ausschließliche Polymerisation in den Mizellen und nicht in den Monomertropfen kommt durch die viel größere Gesamtoberfläche der Mizellen zustande. Dadurch, dass ca.  $10^8$  mal so viele Mizellen wie Monomertropfen vorliegen, ergibt sich eine  $10^3 - 10^4$  mal so große Oberfläche. Verbrauchtes und damit polymerisiertes Monomer wird wegen des Diffusionsgleichgewichts aus den Monomertropfen nachgeliefert. Bei einem Umsatz von 50 - 80% sind alle Monomertropfen aufgebraucht.

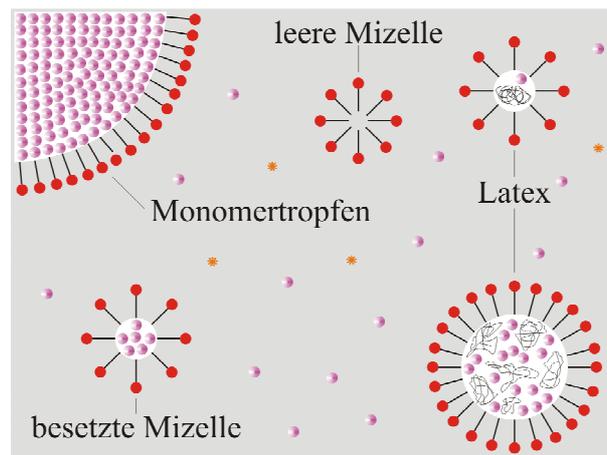


Abbildung 2: Schematische Darstellung der Emulsionspolymerisation.

Kinetisch gesehen lässt sich die Polymerisation in drei Teile untergliedern. Dabei kann der Mechanismus und die Kinetik der Emulsionspolymerisation mit der Smith-Edward Theorie<sup>15</sup> beschrieben werden. Diese besagt, dass pro Mizelle nur ein aktives Startradikal bzw. eine wachsende Polymerkette vorhanden ist, da bei Eindringen eines zweiten Radikals sofort Terminierung stattfindet. Daraus resultiert, dass sich im Durchschnitt zu jedem Zeitpunkt in jeder zweiten Mizelle ein aktives Kettenende befindet. Trotzdem verursacht anfangs die stetig wachsende Anzahl von mit Radikalen neu getroffenen Mizellen ein Ansteigen der Reaktionsgeschwindigkeit durch mehr vorhandene Reaktionszentren. Da das verbrauchte Monomer aus den Monomertropfen nachdiffundiert, schrumpfen letztlich die Monomertropfen, und die Mizellen wachsen an. Die rasch anwachsende Oberfläche der Polymer-beinhaltenen Mizellen wird von zusätzlichen Emulgatormolekülen stabilisiert, was zur Folge hat, dass sich leere Mizellen auflösen. Sind alle vorhandenen Mizellen aufgebraucht, sinkt die Emulgatorkonzentration unter die cmc ab und die Oberflächenspannung des Systems steigt in Folge der ebenfalls geringeren Emulgatorkonzentration an der Grenzfläche Luft/Wasser an. Im zweiten Abschnitt können keine neuen Reaktionszentren gebildet werden und, da das bei der Polymerisation verbrauchte Monomer in gleichem Maße aus den Monomertropfen ersetzt wird, handelt es sich bei diesem stationären Zustand um eine Reaktionskinetik 0. Ordnung. Dies dauert an, bis

alle Monomertropfen aufgebraucht sind. Dabei wachsen die Mizellen soweit an, dass sie durch die erhaltenen Latexpartikel von 20 - 500 nm mikroskopisch sichtbar sind. In der Folge sinkt die Monomerkonzentration in den Mizellen und mit ihr die Reaktionsgeschwindigkeit. Es findet keine einfache Polymerisation der Monomertropfen wie im Fall der Suspensionspolymerisation statt.

#### 2.1.4. Miniemulsion

Die Miniemulsionstechnik hat ihren Ursprung in den 70er Jahren des letzten Jahrhunderts, als Ugelstad *et al.*<sup>16</sup> erstmalig Styroltröpfchen polymerisierten.

##### 2.1.4.1. Herstellung einer Miniemulsion

Die Herstellung einer Miniemulsion erfolgt, indem ein Zweiphasengemisch, in welchem eine Komponente das Tensid enthält und die andere das osmotische Reagenz, sehr hohen Scherkräften unterworfen wird. Diese werden durch Ultraschall<sup>17</sup>, Spalthochdruckhomogenisator<sup>18</sup> oder Mikrofluidizer<sup>19</sup> erreicht und resultieren in einer geringen Tropfenpolydispersität. Die erhaltenen Tropfen mit einer Größe von 50 bis 500 nm werden im Idealfall ohne Änderung ihrer Gestalt und ihrer Anzahl polymerisiert<sup>20</sup>. Somit besteht eine direkte Relation zwischen den anfänglichen Tropfen und den daraus resultierenden Partikeln. Die Größe der Tropfen wird durch das Volumenverhältnis Öl zu Wasser, die Viskosität des Öls und die Öllöslichkeit beeinflusst. Im Weiteren lässt sich die Tropfengröße leicht durch die Art und die Konzentration des Tensids einstellen.

In dieser Arbeit wurden sowohl direkte (siehe Abbildung 3) als auch inverse Miniemulsionen angewendet. Dabei werden bei der wässrigen, direkten Miniemulsion als osmotisches Reagenz wirkende hydrophobe Substanzen wie Hexadecan<sup>20, 21</sup>, hydrophobe Comonomere<sup>22, 23</sup> oder Vitamin E in der Ölphase eingesetzt und diese mit der Tensid enthaltenden kontinuierlichen Phase, der Wasserphase, kombiniert. Je nach Reaktivität und Art des Initiators, welcher öllöslich oder wasserlöslich sein kann, erfolgt die Zugabe direkt bei der Erstellung der einzelnen Phasen oder nach Fertigstellung der Miniemulsion. Bei inversen Systemen werden die beiden Phasen vertauscht, weshalb dann ein Lipophob in Form von Zucker oder einem Salz als osmotisches Reagenz zum Einsatz kommt<sup>24</sup> (siehe Abbildung 4).

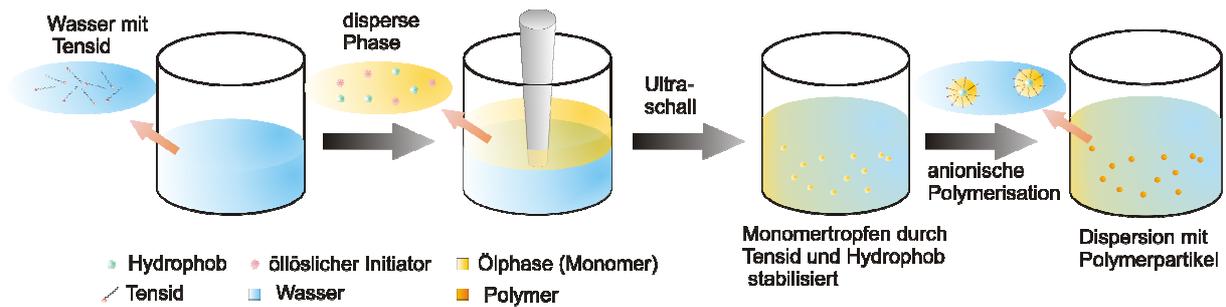


Abbildung 3: Ablauf einer typischen Miniemulsionspolymerisation.

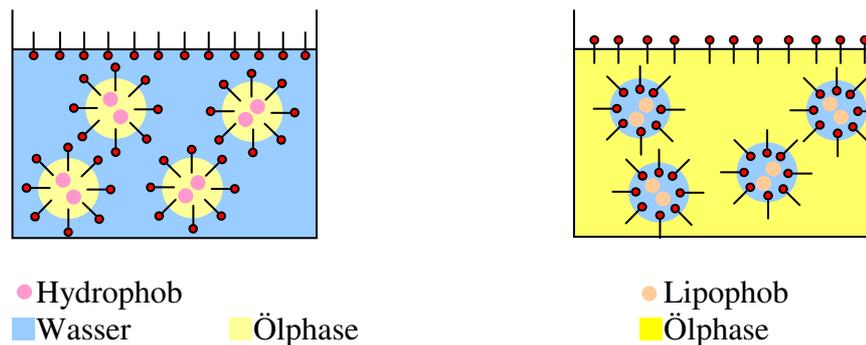


Abbildung 4: Zusammensetzung der direkten und der inversen Miniemulsion.

Durch intensives Rühren der vereinigten Phasen werden diese voremulgiert und bei der anschließenden Anwendung von hohen Scherkräften mittels Ultraschall kommt es zu einer weiteren Verkleinerung sowie Homogenisierung der vorliegenden Tropfen. Eine anfängliche Bildung einer Makroemulsion durch Rühren minimiert den zum Erhalt einer stabilen Miniemulsion benötigten Energieeintrag und erleichtert zudem die erfolgende Homogenisierung. Die durch die ständige Auf- und Abbewegung des Ultraschallstabs erzeugten partiellen Unter- und Überdruckstellen in einer Flüssigkeit haben Kavitationserscheinungen zur Folge<sup>25, 26</sup>. Hierbei reicht die durch energiereiche longitudinale Kompressionswellen erzeugte Unterdruckphase aus, die Kohäsionskräfte einer Flüssigkeit zu überwinden. So entstehende Hohlräume bzw. Dampfbläschen kollabieren bei der darauf folgenden Überdruckphase, wobei lokal sowohl extrem hohe Temperaturen bis ungefähr 5000 K („hot spots“) als auch Drücke von bis zu 1000 bar entstehen<sup>27, 28</sup>. In der Umgebung solcher implodierender Kavitationsblasen befindliche Öltropfen werden zerrissen, wodurch sehr kleine Tropfen entstehen. Aufgrund der großen Oberfläche der neu entstandenen sehr kleinen Öltropfen können diese nicht schnell genug von den vorhandenen Tensidmolekülen stabilisiert werden, weshalb sie teilweise wieder zusammenfließen. Die für eine bessere Adsorption der Tensidmoleküle notwendige Durchmischung ist durch die Strömungen, welche von der Druckwelle der kollabierenden Kavitäten hervorgerufen werden, gewährleistet. Dieser Vorgang wiederholt sich in schneller Abfolge

und resultiert in immer kleineren, stabilisierten Tropfen. Betrachtet man eine bestimmte Tensidkonzentration, so wird nach ausreichendem Energieeintrag stets die minimal erreichbare Tropfengröße, was identisch mit der maximal stabilisierbaren Grenzfläche ist, erhalten. Somit stabilisiert jedes Tensidmolekül die größtmögliche Fläche. Dieses Phänomen wird als Pseudo-Gleichgewichtszustand bezeichnet, weshalb man direkt nach dem Erstellen der Miniemulsion von einem kritisch stabilisierten Zustand<sup>29</sup> spricht, der sich durch geringe Polydispersitäten auszeichnet. Nach kurzen Schallzeiten sind die Tropfen noch relativ groß, und es liegt eine breite Größenverteilung vor<sup>30</sup>. Im Vergleich zu Mikroemulsionen ist für diese kritische Stabilisierung eine viel niedrigere Tensidkonzentration notwendig, wobei durch den Einsatz eines osmotischen Reagenzes eine weitere Stabilisierung erfolgt<sup>31</sup>. Folglich sind die entstandenen Tropfen auf ihrer Oberfläche nicht vollständig mit Tensid bedeckt, was auch eine Mizellbildung aus überschüssigem Tensid verhindert. Dieses Verfahren bietet so den Zugang zu charakteristischen Emulsionen mit sehr kleinen Tropfen und engen Größenverteilungen. Durch die Polymerisation erfolgt ein direkter Transfer der Tropfen in eine Latexdispersion mit sehr kleinen, monodispersen Partikeln. Die Größe der erhaltenen Partikel korrespondiert mit der Tropfengröße, welche in einem gegebenen Heterophasensystem leicht durch Art und Konzentration des Tensids variiert werden kann. Eine steigende Tensidkonzentration ist in der Lage, größere Oberflächen bzw. Grenzflächen zu stabilisieren und führt folglich zu kleineren Partikeln<sup>32</sup>. Des Weiteren ist in direkter Miniemulsion die elektrostatische Stabilisierung mit ionischen Tensiden wirkungsvoller als die sterische Stabilisierung mit nichtionischen Tensiden<sup>32, 33</sup>. Aufgrund der Tatsache, dass der Einsatz von ionischen Tensiden in inversen Systemen nicht möglich ist, da sie Kontaktpaare ausbilden und kaum dissoziieren, kommen amphiphile Blockcopolymere, die einen niedrigen HLB-Wert (Hydrophilic-Lipophilic-Balance) aufweisen, als effektive Stabilisatoren zum Einsatz<sup>34</sup>. Besonders zu betonen ist bei der Miniemulsion im Vergleich zur Mikroemulsions- sowie Emulsionspolymerisation das Erhaltenbleiben der Tröpfchenidentität bei der Polymerisation<sup>20</sup>.

#### 2.1.4.2. Stabilität von Miniemulsionen

Die Miniemulsion muss genauso wie andere Emulsionen gegen das Anwachsen der Tröpfchen stabilisiert werden, um so ein Brechen zu verhindern. Dazu müssen sowohl die Koaleszenz der Teilchen (siehe Abbildung 5) als auch die Ostwaldreifung (siehe Abbildung 6) unterdrückt werden. Während bei der Koaleszenz zwei Tropfen kollidieren und anschließend zu einem größeren Tropfen verschmelzen, handelt es sich bei der Ostwaldreifung um ein An-

wachsen der größeren Tropfen auf Kosten der kleineren durch Diffusion der dispersen Phase durch die kontinuierliche Phase<sup>35, 36</sup>.

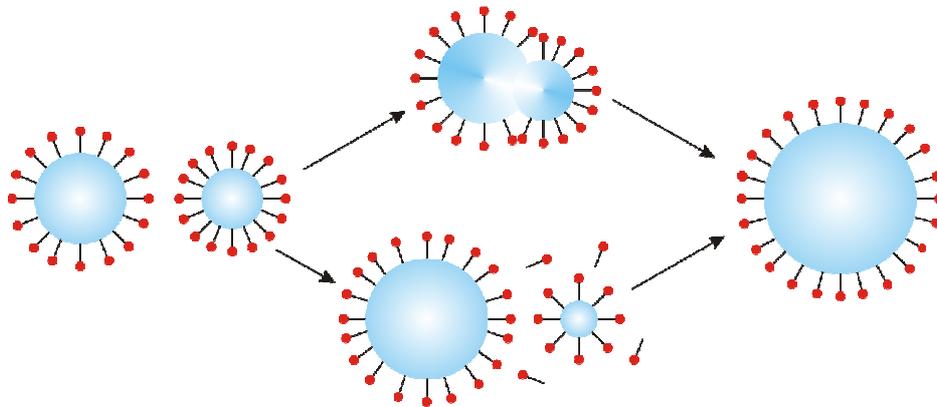


Abbildung 5: Vorgang der Koaleszenz.

Um Koaleszenz zu verhindern, werden die Tropfen der dispersen Phase mittels Tensid stabilisiert. Wie in Kapitel 2.1.2 beschrieben, kann es sich dabei um eine elektrostatische Abstoßung oder eine sterische Abschirmung handeln, die eine Annäherung der Tropfen unterbindet. Ist das in der dispersen Phase eingesetzte Monomer teilweise in der kontinuierlichen Phase löslich, kann aufgrund des höheren Laplace drucks, bedingt durch die höhere Oberflächenspannung der kleineren Tropfen, Monomer zu den größeren Tropfen diffundieren. Letztlich führt dies zum Verschwinden der kleineren Tropfen und gleichzeitig zum Anwachsen der größeren. Da der Laplace druck umgekehrt proportional zum Tropfenradius ist, ist die Bildung größerer Tropfen energetisch begünstigt. Dies lässt sich auch mit dem energetisch günstigeren Verhältnis von Oberfläche zu Volumen bei größeren Tropfen erklären. Dieses liegt vor, da die Oberfläche mit  $r^2$ , das Volumen aber mit  $r^3$  anwächst. Liegt in einer Emulsion nun eine breite Verteilung der Tropfengröße vor, dann werden die chemischen Potentiale durch Diffusion ausgeglichen, wodurch die Ostwaldreifung begünstigt wird.

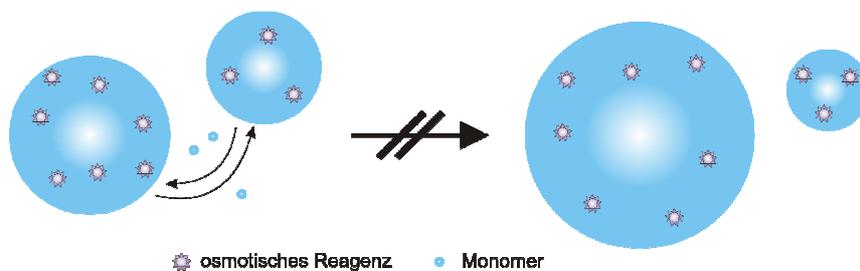


Abbildung 6: Unterdrückung der Ostwaldreifung durch osmotisches Reagenz.

Durch Aufbauen eines osmotischen Drucks, der dem Laplacedruck entgegenwirkt, werden die Tropfen gegen Ostwaldreifung stabilisiert. Dazu gibt man zu direkten Emulsionen ein Hydrophob und zu inversen Emulsionen ein Lipophob als osmotisches Reagenz, welches in der kontinuierlichen Phase vollkommen unlöslich ist<sup>37, 38</sup>. Falls Diffusionsprozesse ablaufen, resultiert daraus eine Konzentrationsänderung des osmotischen Reagenzes in den Tropfen und damit auch eine Änderung des chemischen Potentials, was zu einem thermodynamisch ungünstigen Zustand führt. Deshalb wird in der Miniemulsion zur Stabilisierung ein osmotisches Reagenz verwendet, damit man kleine, monodisperse sowie stabile Tropfen erhält.

## 2.2. Biokompatible und bioabbaubare Polymere

### 2.2.1. Grundlagen zu biokompatiblen und bioabbaubaren Polymeren

Zuerst wird auf die in dieser Arbeit verwendeten bioabbaubaren Polymere eingegangen. Bei Polymilchsäure (Polylactid, PLA), von dem aufgrund des asymmetrischen Kohlenstoffatoms verschiedene Stereoisomere existieren, handelt es sich um einen aliphatischen, linearen Polyester, der 1913 zum ersten Mal synthetisiert wurde. Neben den reinen Enantiomeren L-Lactid und D-Lactid, aus denen isotaktische Polymere resultieren, gibt es noch das racemische DL-Lactid, welches syndiotaktische oder statistische Polymere liefert. Der Anteil an D- bzw. L-Lactid sowie die Sequenzlänge sind entscheidend für die Kristallinität. Während L-Milchsäure natürlich vorkommt, ist D-Milchsäure fermentativ oder chemisch zugänglich. Aufgrund der besseren Polymerisierbarkeit wird das jeweilige Dilacton der Milchsäure gebildet. Mit dem daraus synthetisierbaren Polylactid können verschiedene PLA-Blends hergestellt werden. Je nach Art und Menge des eingesetzten Copolymers lässt sich spezifisch die Abbaueiterspanne im Organismus einstellen. Dabei hat reines Poly(L-lactid) mit 18 - 24 Monaten die längste Abbaueiterspanne. Ist diese bei Poly(D, L-lactid) um ein Drittel geringer, lässt sie sich durch den Einsatz und Anteil von Polyglycolid (Abbaueiterspanne: 2 - 4 Monate) drastisch senken. Hergestellt werden kann Polylactid über Polykondensation der Milchsäure, ringöffnende Polymerisation von O-Carbonsäureanhydriden sowie ringöffnende Polymerisation von Lactiden. Die ringöffnende Polymerisation von O-Carbonsäureanhydriden ist allerdings kostspielig und führt zu niedermolekularen Produkten<sup>39</sup>. Dagegen handelt es sich bei der Polykondensation um eine kostengünstige Möglichkeit der Polymerisation, aber es ist schwierig hohe Molekulargewichte zu erzielen, die Endgruppen zu variieren oder Copolyester herzustellen<sup>40</sup>. Diese Nachteile können mit der Ringöffnungspolymerisation umgangen werden, was sie zur Standardpolymerisation in Forschung und Industrie macht. Erfolgreich kommt PLA im medizinischen und phar-

mazeutischen Bereich als vom Körper resorbierbare Schrauben, Nägel, Implantate und Platten aus PLA oder PLA-Copolymeren zur Stabilisierung von Knochenbrüchen zum Einsatz. Auch resorbierbares Nahtmaterial und Wirkstoffdepots aus PLA sind nicht nur bekannt, sondern finden schon einige Zeit Anwendung. Dabei sind die zur Polymerisation verwendeten Schwermetallinitiatoren, meist Zinnverbindungen, problematisch im Hinblick auf die spätere medizinische Anwendung. Im Organismus wird Polylactid wässrigem Medium ausgesetzt, was zur Folge hat, dass es zum Grundbaustein Milchsäure abgebaut wird. Die Milchsäure ist Bestandteil des im Körper ablaufenden Zitronensäurezykluses und fällt so letztlich als Kohlenstoffdioxid und Wasser an. Polylactidfasern sind mechanisch gesehen zwischen Polyethylenterephthalat und Standardpolyamiden anzusiedeln.

Bei dem verwendeten Poly( $\epsilon$ -caprolacton) ist die dazugehörige Monomereinheit auf Petrochemie basierend. So ist die dem Poly( $\epsilon$ -caprolacton) zugrunde liegende lineare Monomereinheit  $\epsilon$ -Hydroxycapronsäure in der Natur vorkommend, dagegen der cyclische Ester  $\epsilon$ -Caprolacton nicht. Genau wie bei Polylactid hat man es mit einem thermoplastischen, linear aliphatischen Polyester zu tun. Das semikristalline Polymer hat einen  $T_g$  von  $-60\text{ }^\circ\text{C}$  und einen  $T_m$  von  $58\text{ }^\circ\text{C}$ . Aufgrund seiner niedrigen Glas temperatur sowie der Mischbarkeit mit zahlreichen Polymeren kommt es als polymerer Weichmacher zum Einsatz. Verschiedene Monomere können zu Copolymeren kombiniert werden, und über Variation der Anteile können so verschiedene Bioabbaubarkeitszeitspannen erzielt werden. Mit diesen Modifizierungsmöglichkeiten und durch Strukturvariation kann ein Copolymer, welches dem Einsatzgebiet entsprechende Eigenschaften besitzt, synthetisiert werden. Der Bioabbau kann hier enzymatisch über Pilze erfolgen<sup>41</sup>, aber auch mittels Hydrolyse, wobei sich eine Abhängigkeit von der Molmasse sowie dem Kristallinitätsgrad zeigt. Hierbei entsteht ausschließlich 6-Hydroxycapronsäure als Abbauprodukt, und diese wird durch Inkooperation in den Zitronensäurezyklus vollständig metabolisiert. Im Vergleich zu Polylactid ergeben sich bei Poly( $\epsilon$ -caprolacton) längere Abbauezeiten von über zwei Jahren. Wegen seiner Bioabbaubarkeit<sup>42, 43</sup> kommt es neben dem Einsatz als Verpackungsmaterial, Bepflanzungstopf oder auch als chirurgisches Nahtmaterial noch in „drug-delivery“-Systemen vor<sup>2, 44</sup>.

Nicht erst seit dem Müllchaos 2008 in Neapel ist die Problematik immer ungeheuerer Dimensionen annehmender Müllberge bekannt. Kunststoffe spielen dabei eine zentrale Rolle, sind sie aus unserem täglichen Leben doch nicht mehr wegzudenken. Einerseits finden sie aufgrund ihrer einfachen Verarbeitungsweise Einsatz als langlebige Anwendungen im konstruktiven Bereich wie als PVC-Fenster, Wasserrohre oder im technischen Bereich wie im Auto-

mobil, andererseits gibt es auch eine große Palette an kurzlebigen Kunststoffprodukten, wobei ein Teil oft für den Einmalgebrauch vorgesehen ist. Der Siegeszug der Kunststoffe im vergangenen Jahrhundert führt allerdings zu stetig wachsender Müllproduktion. 2005 betrug der Gesamtkunststoffverbrauch in Europa 48.5 Mio. Tonnen darunter 0.05 Mio. Tonnen bioabbaubare Kunststoffe, deren jährliches Wachstum aber 30% beträgt. Ein Recyclen dieser Kunststoffberge erweist sich nicht nur als schwierig, sondern auch kostenintensiv und darüber hinaus sind die bei der Kunststoffverbrennung entstehenden kritischen Umweltemissionen problematisch. Aus diesem Grund besteht besonderes Interesse an biologisch abbaubaren Polymeren, die einfach kompostiert werden können. Letztlich entscheidend für den Erfolg oder Misserfolg biologisch abbaubarer Kunststoffe ist die Kombination aus abfallwirtschaftlichen Vorteilen, Materialkosten und einer optimierten Anwendungstechnik. Die bioabbaubaren Polymere haben allerdings vielfältige und spannende Anwendungsmöglichkeiten, besonders in der medizinischen Anwendung liegt großes Potential. Während es sich bei einem möglichen Einsatz als Verpackungsmaterial z.B. im Lebensmittelsektor um einen Massenmarkt handelt, spricht man beim Einsatz im Bereich der Medizin von Nischenmärkten, allerdings ist dort bei einem wertvollen Gut wie der Gesundheit ein Einsatz lohnend.

Da es sich bei diesen Polymeren um ein neues Forschungsgebiet handelt, ist beim Umgang mit ihnen oft unklar, wofür der Begriff „biologisch abbaubare Polymere“ (BAP) steht. Die Unterteilung der BAP erfolgt einerseits in biologisch abbaubare Werkstoffe (BAW), andererseits in biologisch abbaubare Hilfsstoffe (BAH). Bei Letzteren kann man zwischen natürlichen, modifizierten natürlichen Polymeren und synthetischen Polymeren auf Petrolbasis differenzieren. Eine ähnliche weitere Untergliederung kann auch bei den BAWs stattfinden, wobei hier zunächst einmal zwischen biologisch abbaubaren Kunststoffen (BAK) und reinen Naturstoffen aus unserem Ökosystem unterschieden wird. Unter der Klasse der BAK versteht man dann neben weitermodifizierten natürlichen Polymeren auch synthetische Polymere, die auf einer petrochemischen Basis entwickelt werden. Allerdings ist zu beachten, dass es sich bei dem Feld von Interesse um die Klasse der Werkstoffe handelt, da sie sich im Wesentlichen durch Festkörpereigenschaften auszeichnen. Dagegen sind unter polymeren Hilfsstoffen vorwiegend flüssige bis ins pastenartige gehende Stoffe, die wasserlöslich sind, zu verstehen. Wie oben erwähnt, lassen sich biologisch abbaubare Polymere sowohl aus fossilen als auch aus nachwachsenden Rohstoffen gewinnen. Da die Kompostierbarkeit solcher biologisch abbaubarer Polymere von der Rohstoffbasis unabhängig ist, bleibt es dem Markt überlassen, welches Ausgangsmaterial für einen bestimmten Einsatz herangezogen wird. Dabei lässt sich noch genauer unter biologisch abbaubarem und kompostierbarem Material differenzieren.

Von biologischem Abbau spricht man, falls er durch biologische Aktivität, vor allem durch enzymatischen Abbau durch Mikroorganismen wie Bakterien oder Pilze erfolgt. Wird dadurch dann letztlich organische Materie in Kohlendioxid bzw. Methan, Wasser und Biomasse mineralisiert, liegt ein biologisch abbaubares Polymer vor. Ist es unter Kompostierungsbedingungen ebenfalls biologisch abbaubar, handelt es sich um ein kompostierbares Polymer. Das bedeutet, dass neben den bekannten herkömmlichen Wegen wie der Verwertung bei werkstofflichem oder rohstofflichem Recycling sowie der energetischen Verwertung auch Kompostierung möglich ist. Somit eröffnen biologisch abbaubare Polymere durch die Kompostierung, welche einem aeroben Abbau entspricht, und die Vergärung (anaerober Abbau), neue Wege. Aber im Hinblick auf die Idee, dass Mikroorganismen unsere Kunststoffabfälle entsorgen, darf dies nicht nur in einem Zerfall in sichtbar, nicht mehr wahrnehmbare Fragmente erfolgen, sondern am Ende des Zerfalls dürfen nur Wasser, Kohlendioxid und weitere natürliche Stoffwechselprodukte stehen. Nur so ist eine nahtlose Einbindung in den Stoffkreislauf der Natur möglich. Dabei spielt bei der Frage, ob ein Polymer abbaubar ist, nur dessen Struktur, aber nicht dessen Ursprung, welcher natürlicher oder synthetischer Art sein kann, eine Rolle.

Zu den auf nachwachsenden Rohstoffen basierenden biologisch abbaubaren Polymeren gehören neben den bekannten Polysacchariden wie Stärke, Chitin und Cellulose auch Polypeptide wie z.B. Proteine, Gelatine oder Seide, aber auch bakteriell hergestellte Polyester wie Polyhydroxyalkanoate<sup>45</sup>. Allerdings sind Polysaccharide thermoplastisch nicht verformbar, was eines der charakteristischen Merkmale der modernen Kunststoffindustrie ist, und werden daher meist auf Kosten der Abbaubarkeit modifiziert. Ein Spezialfall liegt beim Polylactid vor, da in diesem Fall das Monomer, welches zur besseren Polymerisation zum Dilactid modifiziert wird, natürlich vorkommt, das Polymer dagegen nicht. So vereinigt es den Vorteil der natürlichen Zugänglichkeit mit im Gegensatz zu Naturpolymeren konstant hoher Polymerqualität. Bis auf die Ausnahmen Lignin und Kreatin können diese Verbindungen alle in biologischen Systemen durch enzymatisch ausgelöste Hydrolyse und nachfolgende Oxidation abgebaut werden. Anders stellt sich die Lage bei den synthetischen bioabbaubaren Polymeren dar, da diese, darunter Polycarbonate, Polyamide wie Polyamid-2,6, Polyester sowie Polyamide normalerweise nur durch Hydrolyse zersetzt werden (siehe Tabelle 1). Dabei sind im Bereich der Polyester besonders Polyglycolid und Poly( $\epsilon$ -caprolacton) zu erwähnen. Auch bei dem wasserlöslichen und durch Enzyme abbaubaren Polyvinylalkohol sowie beim Polyvinylacetat handelt es sich um auf Petrochemie basierende bioabbaubare Polymere.

Tabelle 1: Beispiele für enzymatisch abbaubare und nicht abbaubare Polymere.

Polymer	Beispiel	Enzym	Abbauprodukt
Abbaubare Polymere			
Polypeptide		Proteasen	$\alpha$ -Aminosäuren
natürliche	Kollagen, Gelatine, Albumin		
synthetische	Poly(L-alanin), Poly(L-lysin)		
Polysaccharide	Amylose, Dextrane	Amylase	Glucose
	Chitin	Lysozyme	N-Acetyl-glucosamine
Biopolyester	Poly- $\beta$ -hydroxybutyrat (PHB)	Esterasen	$\beta$ -Hydroxybuttersäure
Nicht abbaubare Polymere			
Aliphatische Polyester	Polyglykolid (PGA)		Glykolsäure
	Polylactid (PLA)		Milchsäure
	Poly( $\epsilon$ -caprolacton) (PCL)		6-Hydroxycarbonsäure
Polyanhydride	Polysebacinsäureanhydrid		Sebacinsäure
Polycarbonate	Poly(1,3-dioxan-2-on)		Trimethylenglykol

Letztlich stellen die auf Petrochemie aufbauenden Polymere großteils die technisch bedeutsamen bioabbaubaren Kunststoffe dar. Hier führen die zahlreichen Monomerbausteine genauso wie die weit gefächerten Möglichkeiten der synthetischen Polymerisation zur optimalen Einstellung sowohl von Degradationszeitraum als auch der Materialeigenschaften.

Im Folgenden wird die diesen Kunststoffen zugrunde liegende Möglichkeit des Bioabbaus näher betrachtet. Beim Bioabbau kann das im synthetischen Fall durch Polymerisation entstandene Polymer durch Oxidation oder Hydrolyse außerhalb der Zelle durch extrazelluläre Enzyme depolymerisiert werden. Dies kann zur zufälligen Spaltung in der Polymerkette oder zu einem systematischen Abspalten endständiger Monomereinheiten führen. Dabei wird ersteres als endo-, letzteres als exo-Wirkungsweise beschrieben. Eine Depolymerisation ist nötig, da es sich in der Regel bei Polymeren um wasserunlösliche Makromoleküle handelt, die zudem zu groß sind, um durch die Zellmembran ins Innere der Zelle zu gelangen. Dies ist bei Polymerketten mit der Beteiligung von Heteroatomen bekannt, wohingegen es bei reinen Kohlenstoffketten überhaupt nicht oder nur sehr langsam der Fall ist<sup>46</sup>. Die dadurch gebildeten kleinen Oligomerfragmente werden in die Zelle transportiert, wo durch Mineralisation Wasser, Biomasse und Kohlenstoffdioxid bzw. Methan entstehen. Zu berücksichtigen ist die Möglichkeit der Bildung von kleinen löslichen Teilfragmenten, welche nicht weiter abgebaut werden können und sich deshalb in der Umwelt anreichern, sowie die Entstehung direkt toxischer

Zwischenstufen. Bei bioabbaubaren Polymeren ist dies nicht der Fall. Der Prozess des Bioabbaus kann im Hinblick auf die Art sowie die Faktoren, die die Bioabbaubarkeit beeinflussen, untersucht werden. Dabei lassen sich die Degradation des Polymeren durch Mikroorganismen oder Enzyme differenzieren. Bei den Mikroorganismen spielen in erster Linie Pilze eine Rolle. Sie sind weit verbreitet und brauchen zur optimalen Vermehrung neben der richtigen Temperatur auch eine hohe Luftfeuchtigkeit. Aber auch im Boden befindliche Bakterien bauen diese Polymere ebenfalls wie Pilze hauptsächlich durch Enzyme ab. Enzyme agieren analog den chemischen Katalysatoren, da sie durch Bildung eines neuen Übergangszustandes die Aktivierungsenergie absenken. Enzyme haben allerdings nur in einem engen Bereich der Umgebungsbedingungen die eine optimale Aktivität gewährleistende richtige dreidimensionale Struktur. Typisch für Enzymmechanismen sind die biologische Oxidation und Hydrolyse. Daher ist es nicht verwunderlich, dass viele auf Petrochemie aufbauende Polymere analog zu Naturpolymeren hydrolysierbare funktionelle Bindungen wie z.B. eine Ester- oder Harnstoffgruppe tragen. Weitere Aspekte der Polymerstruktur, durch die ein Einfluss auf die Abbaubarkeit ausgeübt wird, ist der hydrophil-hydrophobe Charakter des Makromoleküls<sup>47</sup> genauso wie dessen Flexibilität, die entscheidend für ein Anpassen und somit auch Kontakt zum aktiven Zentrum eines Enzyms ist<sup>48</sup>. Untersuchungen bezüglich der Polymermorphologie zeigen die Tendenz, dass mit zunehmender Ordnung und der somit verbundenen höheren Kristallinität eines Materials die Bioabbaubarkeit aufgrund schlechterer Enzymzugänglichkeit abnimmt<sup>42, 43</sup>. Weiter hat das Molekulargewicht in Bezug auf den Abbau mit Mikroorganismen Bedeutung, da, wie schon erwähnt, lange Makromoleküle dafür immun sind, weil erst ein Zerlegen durch Enzyme, Photo- oder chemische Degradation eintreten muss<sup>49</sup>.

Das Anwendungsgebiet der bioabbaubaren Polymere lässt sich in drei Bereiche untergliedern. Dabei spielt die medizinische Nutzung aufgrund des hohen Werts des Gutes Gesundheit die Hauptrolle. Neben ihr finden diese Kunststoffe aber auch Einzug in der Agrarwirtschaft und Verwendung als Verpackungsmaterial. Durch den stetigen Fortschritt der Behandlungs- und Diagnosemethoden in der Medizin ist die Entwicklung neuer Materialien notwendig. Dabei können ursprünglich als reine Hilfsstoffe gedachte Werkstoffe zum Auslöser medizintechnischer Innovation werden. Inzwischen werden im Medizinsektor die Vorteile unterschiedlichster Materialien genutzt, und ein Abflauen dieses Booms ist nicht in Sicht. Dabei kommen verstärkt innovative Materialdesigns wie neuartige Beschichtungen, Spezialmetalle und biokompatible Keramiken zum Einsatz. Analog dazu ist auch das Anwendungsspektrum von Kunststoffen im medizinischen und pharmazeutischen Sektor gestiegen. Trotz dieser Fortschritte besteht weiterhin ein großer Innovationsbedarf auf diesem Forschungsgebiet. Somit

stellt für die Erforschung biologisch abbaubarer Polymere der medizinische Sektor einen Hauptantrieb dar. Dies ist darin zu begründen, dass sie für in-vivo-Anwendungen ein überragendes Eigenschaftsprofil aufweisen. Zudem spielen im Bereich der Gesundheit die bei der Realisierung eines Fortschritts anfallenden Entwicklungs- und Produktionskosten eine untergeordnete Rolle. Deshalb hat sich diese neue Art der Polymere trotz fehlender Massenproduktion im Medizinsektor durchgesetzt. Dies manifestiert sich in den zahlreichen Anwendungen der biologisch abbaubaren Polymere in allen Gebieten der Medizin. In Anbetracht der zunehmend alternden Gesellschaft und dem immer höher werdenden Lebensalter bedeutet jede Vermeidung eines chirurgischen Eingriffs ein Zugewinn an Lebensqualität und gleichzeitig für die Verwaltung eines Krankenhauses eine Kostenersparnis. In der medizinischen und pharmazeutischen Anwendung erfolgt zusätzlich zur anfangs aufgeführten Untergliederung der Polymere ein Unterteilen in bioabbaubare und resorbierbare Polymere. Dabei ist unter resorbierbaren Polymeren zu verstehen, dass die gebildeten nichttoxischen Degenerationsprodukte ausgeschieden oder in den körpereigenen Metabolismus übergehen. Der Erfolg von bioabbaubaren Polymeren zeigt sich in der großen Bandbreite, in der sie in der Medizin verwendet werden. Das Spektrum reicht vom Knochen- und Knorpelersatz bis hin zu den sogenannten "controlled drug-release"-Systemen, bei denen die Freisetzung von Wirkstoffen im Rahmen einer optimierten Therapie bedarfsgerecht erfolgt. Im Hinblick auf die Anwendung im menschlichen Organismus ist die Frage nach der Biokompatibilität zu berücksichtigen. Dabei ist die Interaktion zwischen menschlichem Gewebe und dem eingebrachten Fremdmaterial entscheidend, als Definition kann die Biokompatibilität als die Fähigkeit einer Substanz angesehen werden unter einer angemessenen Reaktion des Körpers eine ganz spezifische Funktion zu erfüllen<sup>50</sup>. Ein aufgrund dieser Biokompatibilität existierendes älteres und schon etabliertes Anwendungsfeld ist die Verwendung als chirurgisches Nahtmaterial, um oberflächliche aber auch tiefe Wunden zusammenzuhalten. Nach der Wundheilung wird die Naht entfernt, da das Gewebe durch die nun überflüssige Naht negativ beeinflusst werden kann. Dies geschieht heutzutage immer öfter durch den Einsatz bioabbaubarer Polymere, anstatt die Fäden anschließend wieder ziehen zu müssen. Diese synthetischen, resorbierbaren Fäden wurden in den 60igern des vergangenen Jahrhunderts entwickelt. Genauer fand im Jahr 1962 die erstmalige Produktion solcher Fäden aus Polyglycolid durch American Cyanamid Co. statt. Diese Neuentwicklung wurde 1970 unter dem Handelsnamen Dexon® in den Markt eingeführt. Die Fäden halten ihre Festigkeit für einen zur Wundheilung ausreichenden Zeitraum bei. Außerdem sind neben Fäden aus reinem Poly(L-lactid) auch dessen Copolymere mit  $\epsilon$ -Caprolacton, welche neben der Resorbierbarkeit zudem noch elastisch sind, entwickelt und auf ihr Einsatz-

potential hin untersucht worden<sup>51, 52</sup>. Zusätzlich sind Polymere auch als Implantatmaterialien bekannt. Auf diesem Gebiet ist wegen der einer Fremdkörperreaktion entsprechenden Entzündungsantwort des Körpers, die sowohl durch die Operation als auch die Biomaterial-Gewebe-Interaktion hervorgerufen werden kann, eine Weiter- oder Neuentwicklung von Materialien notwendig. Neben der Art kann auch die Intensität dieser Immunreaktion, bei der sowohl zelluläre als auch molekulare Komponenten der spezifischen und unspezifischen Immunantwort beteiligt sind, durch das verwendete Material und dessen Beschaffenheit beeinflusst werden. Dabei ist besonders die Oberflächenstrukturierung von Bedeutung, die im besten Fall so modifiziert ist, dass eine z.B. in Form von bioaktiven Substanzen bewirkte spezifische, erwünschte Reaktion eintritt<sup>53</sup>. Mit der Verwendung von bioabbaubaren Polymeren ist eine Bildung von toxischen Abbauprodukten, wie bei einigen Polyurethanen beobachtet, infolge einer Polymerdegradation, hervorgerufen von Makrophagen sowie Granulozyten, unmöglich<sup>54</sup>. Denn beim Abbau von Polyurethanen wird als Abbauprodukt Toluyldiamin<sup>55</sup>, das eine kanzerogene und mutagene Wirkungsweise zeigt<sup>56</sup>, gebildet. Dies konnte *in vitro* bei einer Patientin nach dem Implantieren einer Polyurethan-ummantelten Brustprothese im Urin bestätigt werden<sup>57</sup>. Dagegen werden die Abbauprodukte von bioabbaubaren Polymeren wie Polylactid z.B. die entstehende Milchsäure in den körpereigenen Metabolismus involviert. Bei weiteren Einsatzzwecken werden Kunststoffe als Gefäßwandstützen (Stents), die bisweilen mehrere Jahre im Körper verbleiben müssen, verwendet. Um sie nach dem Einsatz nicht operativ entfernen zu müssen, werden biologisch abbaubare Polymere eingesetzt, die sich nach der notwendigen Verweildauer von selbst auflösen. Auch sind abbaubare Spiralen zur Entfernung von Kalkablagerungen im Einsatz. Üblich ist heutzutage auch der Einsatz von bioabbaubaren Kunststoffnägeln zur Fixierung von Knochen, da damit nicht nur der chirurgische Eingriff zur Entfernung entfällt, sondern auch die nach Entnahme des gewöhnlich verwendeten Stahlimplantats, welches sich wesentlich von den mechanischen Eigenschaften der Knochen unterscheidet<sup>58</sup>, drohende erneute Fraktur des geschwächten Knochens. Stattdessen passt sich ein solches Kunststoffimplantat dem dynamischen Knochenwachstum an. Von besonderer Bedeutung ist der Einsatz bioabbaubarer Polymere bei „drug-delivery“-Systemen, da die als Standardmethoden eingesetzte Form von Tablette oder Spritze keine optimale Medikation erlaubt. Grund hierfür ist die Schwankung der Wirkstoffkonzentration im Plasma um einen optimalen Wert. So ist zwar kurz nach Einsatz eines Wirkstoffs eine Höchstkonzentration im Plasma vorhanden, aber die Konzentration fällt relativ bald durch Metabolisierung unter den therapeutischen Level. Dazu verteilt sich aufgrund seiner Unspezifität der Wirkstoff meist im gesamten Körper, anstatt lokalisiert am erwünschten Wirkungsort vorzuliegen. Unter

den Lösungsansätzen für diese Probleme befinden sich sogenannte „drug-delivery“-Systeme<sup>59, 60</sup>, weil mit ihnen nicht nur eine konstante über einen längeren Zeitraum andauernde Medikamentenfreisetzung ermöglicht wird, sondern dazu die Möglichkeit entsteht, den Wirkstoff direkt an den entsprechenden Freisetzungsort zu bringen. Anschließend diffundiert das in einer Polymerkapsel befindliche Medikament in das umliegende Gewebe. Dabei kann zum Mechanismus der Freisetzung sowohl Erosion als auch Auflösung des Polymers beitragen. Hauptsächlich werden zu solchen „drug-delivery“-Systemen neben Polylactid auch Polyorthoester eingesetzt. Eine andere Möglichkeit ist die Anbindung von Wirkstoffen an das Polymerrückgrat, von wo sie durch nur unter spezifischen Bedingungen stattfindende Spaltung der Bindung freigesetzt werden<sup>61</sup>. Zudem besteht die Möglichkeit, durch Einsatz verschiedener „drug-delivery“-Systeme die bei manchen Medikationen benötigte höhere Anfangskonzentration des Wirkstoffs zu gewährleisten. Ein weiteres Gebiet, bei dem sich der Einfluss der Kunststoffe bemerkbar macht, ist die Agrarwirtschaft. So finden bioabbaubare Polymere dort als Pflanzencontainer, Mulch und für die kontrollierte Freisetzung von Chemikalien Verwendung. Dabei stellen Bepflanzungscontainer aus Polycaprolacton eine kleine Nische für bioabbaubare Kunststoffe dar. Diese bei der automatischen Bepflanzung verwendeten Container werden im Boden komplett abgebaut<sup>62</sup>. Zudem finden sie als Bodendecke Verwendung, da in Folge von Feuchtigkeitsspeicherung, höheren Bodentemperaturen und der Reduzierung von Unkraut der Ertrag steigt. Des Weiteren wird die für optimales Pflanzenwachstum angewendete Menge an Dünger und Wasser reduziert<sup>63</sup>. Das Wegfallen der Entfernung und Entsorgung solcher Kunststoffmulche erspart Zeit und Kosten. So werden, wie oben erwähnt, Polycaprolactone von Bodenmikroorganismen in relativ kurzer Zeit abgebaut. Obwohl eine große Palette an Polymeren zum kontrollierten Abbau erforscht wurde, sind nur wenig kommerzialisiert worden<sup>64, 65, 66, 67</sup>. Bei der kontrollierten Freisetzung von landwirtschaftlichen Chemikalien wird analog den „drug-delivery“-Systemen über einen genau definierten Zeitraum eine spezifische Menge freigesetzt. Dabei können mittels des Polymers der Transport und die Mobilität sowie die Wirkungsdauer der eingesetzten Chemikalie beeinflusst werden, womit eine Effektivitätssteigerung und infolge dessen eine Verringerung der benötigten Menge einhergeht. Bei der Verwirklichung der kontrollierten Freisetzung bestehen die gleichen zwei differenten Herangehensweisen wie in der Medizin. Neben der Freisetzung durch Diffusion oder Abbau der Matrix, in der die Wirksubstanz gelöst, dispergiert oder eingekapselt ist, kann andererseits die an ein Polymerrückgrat gebundene Wirksubstanz durch Abspaltung freigesetzt werden. Neben den oben erwähnten gewöhnlichen Polysacchariden<sup>68, 69, 70, 71</sup> wird im Falle von „controlled-release“ auch Lignin<sup>72, 73</sup> eingesetzt. Ein weiterer An-

wendungszweck der bioabbaubaren Polymere ist die Verpackungsindustrie. Biopolymere werden auch hier zunehmend konkurrenzfähig. Steigende Rohstoffpreise und unterstützende politische Maßnahmen verhelfen ihnen zu Kostenvorteilen auf der Rohstoff- und Entsorgungsseite. Dies kompensiert die ökonomischen Nachteile aufgrund der derzeit noch geringeren Produktionsmengen. Die physikalischen Eigenschaften eines Polymers hängen neben der chemischen Struktur auch stark von dessen Molekulargewicht und Kristallinität ab. Dementsprechend finden je nach Anforderungsprofil verschiedene Polymere den Einsatz für Verpackungen. So kann ein Blend aus Poly(hydroxybutyrat-*co*-valerat) (PHBV) und Pullulan hergestellt werden<sup>74</sup>, wobei PHBV feuchtigkeitsabweisend ist und Pullulan neben einer geringen Sauerstoffpermeabilität die Bioabbaubarkeit erhöht und zudem essbar ist. Außerdem wird Poly(L-lactid) häufig zur Herstellung von bioabbaubaren Taschen eingesetzt.

### 2.2.2. Herstellung von bioabbaubaren Polymeren

Die Herstellung von bioabbaubaren sowie biokompatiblen Polymeren in Heterophase ist bisher kaum erforscht. Lediglich eine Art von Fällungspolymerisation in organischem Medium ist bekannt. So berichteten Sosnowski *et al.*<sup>75, 76</sup> von der Herstellung von Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-sowie Polylactid-Mikropartikeln. Dabei wurden die entsprechenden cyclischen Monomerester zusammen mit der oberflächenaktiven Substanz Poly(dodecylacrylat)-*g*-poly( $\epsilon$ -caprolacton) und dem Initiator in einer Heptan/1,4-Dioxan-Mischung gelöst. Die entstehenden Polyester sind in dem Lösungsmittelgemisch nicht löslich, was sich auch darin zeigt, dass innerhalb weniger Stunden die synthetisierten Polymerpartikel ausfallen. Im Fall von  $\epsilon$ -Caprolacton wurde die Polymerisation mit Diethylaluminiummethoxid, bei Lactid mit Zinn(II)-2-ethylhexanoat durchgeführt. Mit Natriumtrimethylsilanolat<sup>77</sup> für  $\epsilon$ -Caprolacton sowie 2,2-Dibutyl-2-stanna-1,3-dioxepan<sup>78</sup> für Lactid kamen weitere Initiatoren bei der Synthese der Mikropartikel zum Einsatz. Neben der mit den beschriebenen Initiatoren erfolgenden anionischen bzw. Koordinations-Insertions-Polymerisation können Polyester auch über die zur Stufenwachstumspolymerisationen zählende Polykondensation synthetisiert werden, z.B. Polykondensation von Milchsäure. Allerdings wird die Herstellung von diesen Polyestern gewöhnlich über die Ringöffnungspolymerisation von cyclischen Estern in Bulk oder Lösung durchgeführt. Die Bulkpolymerisation von Lactid konnte mit Zinn(II)-oxid oder Zinnlactat bei 150 °C sowie mit Zinnoctanoat bei 180 °C erfolgen<sup>79</sup>. Dabei zeigt sich, dass der bei Zinn(II)-oxid und Zinnlactat eingesetzte Coinitiator Benzylalkohol bis zu einem gewissen Grad mit steigender Konzentration den Umsatz erhöht. Die Verwendung von Zinnlactat liefert etwas höhere Umsätze ge-

genüber Zinn(II)-oxid. Die Herstellung eines Makromoleküls mit Zinnoctanoat wird mit steigendem Monomer zu Initiator Verhältnis effektiver und bei Verhältnissen über 60 vergleichbar mit den vorangegangenen Initiatoren. Die Synthese von Poly( $\epsilon$ -caprolacton) war weiter auch mit Zinkoctoat und Butylalkohol als Bulkpolymerisation bei 100 °C möglich<sup>80</sup>. Des Weiteren wurden bei Bulkpolymerisationen von  $\epsilon$ -Caprolacton mit Zinnoctoat in Form von Ethylenglykol, 1,3-Propandiol und Butanol verschiedene Alkohole eingesetzt<sup>81</sup>. Neben den Zinninitiatoren wurde auch die Bulkpolymerisation mit Titan-*n*-propoxid und Titanphenoxid durchgeführt, wobei mit letzterem deutlich höhere Molekulargewichte möglich sind<sup>82</sup>. Auch bei der Polymerisation in Lösung kamen hauptsächlich Zinninitiatoren zum Einsatz. So berichteten Duda und Penczek von der Polymerisation von L-Lactid in 1,4-Dioxan bzw. THF mit Zinn(II)-2-ethylhexanoat<sup>83, 84</sup>. Die Ringöffnungspolymerisation von  $\epsilon$ -Caprolacton konnte ebenfalls als Lösungspolymerisation in Toluol mit [Tris(hexamethyldisilyl)amid]yttrium und 2-Propanol oder mit Aluminiumalkoxiden, welche zudem auch zur Polymerisation von Lactid eingesetzt wurden<sup>85</sup>, durchgeführt werden<sup>86, 87</sup>. Dabei erweist sich unter den Metallalkoxiden Aluminiumisopropoxid als effektivster Katalysator. Mit 1,3-Bis-(2,4,6-trimethylphenyl)imidazol-2-yliden konnte sowohl die Polymerisation von L-Lactid als auch die von  $\epsilon$ -Caprolacton beim Einsatz von Benzylalkohol in THF erfolgen. Dabei werden mit Ausnahme bei hohen Monomer zu Initiator Verhältnissen Umsätze über 90% erreicht<sup>88</sup>. Genauso war der am häufigsten zur Polymerisation eingesetzte Initiator Zinn-2-ethylhexanoat nicht nur bei Lactid, sondern auch bei  $\epsilon$ -Caprolacton geeignet<sup>89</sup>. Die Polymerisation von  $\epsilon$ -Caprolacton fand auch in Dichlormethan mit Titanbis-(phenolat)-Komplexen<sup>90</sup> oder in Toluol, Benzol und THF mit Natriumcyclopentadienyl statt<sup>91</sup>. Hier zeigt sich, dass mit THF im Gegensatz zu den beiden anderen unpolaren Lösungsmitteln nur ein Oligomer erhalten wird. Neben den üblichen Initiatoren kamen bei der Herstellung von Poly( $\epsilon$ -caprolacton) auch Seltenerd-katalysatoren zum Einsatz<sup>92-94</sup>. Die Polymerisation von  $\epsilon$ -Caprolacton konnte auch mittels Mikrowellen durchgeführt werden, womit die Polymerisation gegenüber dem gewöhnlichen Heizen beschleunigt und der Umsatz erhöht wird<sup>95</sup>. Neben der anionischen Polymerisation konnten die cyclischen Ester zudem enzymatisch und kationisch polymerisiert werden<sup>80, 96-98</sup>. Die Copolymerisation von  $\epsilon$ -Caprolacton und  $\epsilon$ -Caprolactam ist bisher ausschließlich in Substanz sowie Lösung erfolgt. Auch hierbei ist die Herstellung über Polykondensation zwar denkbar, aber praktisch erfolgt fast ausschließlich Ringöffnungspolymerisation. So berichteten Gonsalves *et al.*<sup>99</sup> von der Polymerisation mittels Natriumcaprolactam in einem Temperaturbereich von 100 – 160 °C. Zudem konnten Mischungen der beiden Monomere mittels Natrium bei 180 °C innerhalb von 3 h zu Copolymeren synthetisiert werden<sup>100</sup>. Goodman und Vachon berichteten von

der Polymerisation mit Natriumcaprolactam, hergestellt aus  $\epsilon$ -Caprolactam und Natriummethoxid, bei 160 °C in Bulk. Hierbei ist eine Abhängigkeit des Poly( $\epsilon$ -caprolactam)anteils im Copolymer sowohl von der Reaktionszeit als auch der Initiatorkonzentration zu sehen. Bei beiden Parametern steigt im Fall einer Vergrößerung der Anteil an polymerisiertem  $\epsilon$ -Caprolactam an. Zudem kann durch Erhöhung der Temperatur der Einbau von  $\epsilon$ -Caprolactam ins Copolymer sowie der Umsatz gesteigert werden. Die Copolymerisation kann auch durch vorpolymerisiertes Poly( $\epsilon$ -caprolacton) und anschließende Zugabe des Lactammonomers sowie des Lactamations erfolgen<sup>101</sup>. Alternativ zum Ölbad ist auch die Mikrowellenpolymerisation zur Herstellung des Copolymers bekannt. Dabei kam als Initiator Lithium-tri-*t*-butoxyaluminiumhydrid zum Einsatz. Die Mikrowellen polymerisierten Ansätze zeigen dabei durchgehend eine höhere Ausbeute als die entsprechenden Proben, die mittels Ölbad (160 °C) synthetisiert werden.

## 2.3. Leitfähige Polymere

### 2.3.1. Historie und Anwendung von leitfähigen Polymeren

Kunststoffe haben eine Reihe von interessanten Eigenschaften, darunter eine als selbstverständlich angenommene Isolationswirkung gegenüber Strom. Als Dielektrikum in Kondensatoren oder Ummantelung elektrischer Bauteile oder Leitungen sind sie jedem ein Begriff. Allerdings können Kunststoffe auch elektrische Ladung transportieren und sind in der gesamten Bandbreite vom Isolator bis zum Metall dotierbar, wie 1976 Alan MacDiarmid, Hideki Shirakawa und Alan J. Heeger zeigten. Damit entstand ein neues Forschungsgebiet im Grenzgebiet zwischen Chemie und Festkörperphysik, was dazu führt, dass Kunststoffe weitere zahlreiche Technologiefelder erschließen oder sogar innovativer Grundstein für neue Technologien sein werden. Gerade für Kerntechnologien wie die Kommunikations-, Informations- oder Energietechnik weisen leitfähige Kunststoffe ein großes Potential auf. Zudem werden sie auf dem politisch forcierten Weg zu einer nachhaltigen Energieerzeugung und damit auch zum Umweltschutz einen wichtigen Teil beitragen. So wird die jüngste Generation an Polymeren, welche die leitfähigen Polymere darstellen, genauso wie die klassischen Kunststoffe vorher unser alltägliches Leben spürbar beeinflussen.

Das Grundprinzip leitfähiger Polymere ist schon länger bekannt, genauer betrachtet schon aus dem 19. Jahrhundert, als 1860 Kekulé die Struktur von Benzol erkannte. Denn mit seiner Erkenntnis, dass alle Wasserstoffatome äquivalent und alle C-C-Bindungen mit 139.8 pm die

gleiche Länge, welche zwischen der einer Einfach- und Doppelbindung liegt, aufweisen, prägte er die Begriffe der  $\pi$ -Elektronen-Konjugation und der Aromatizität. Von Bedeutung war im Weiteren die Entdeckung eines aromatischen Ringstroms, hervorgerufen von den über das ganze Molekül delokalisierten  $\pi$ -Elektronen, mittels Kernresonanzspektroskopie. Obwohl schon 1958 Natta<sup>102</sup> erstmals erfolgreich Polyacetylen (PA) herstellte, dauerte es bis zum Ende der 70iger, bis dessen Modifizierung zum Erhalt eines leitfähigen Polymers bekannt war. Dazwischen konnten Berets und Smith die Leitfähigkeit in einem Bereich von  $10^{-9}$  -  $10^{-2}$  S/cm variieren, indem sie Polyacetylenkügelchen verschiedenen Lewisbasen und -säuren aussetzten<sup>103</sup>. Das als schwarzes, unlösliches und unschmelzbares Pulver bekannte Polyacetylen gelangte 1967 zu Bekanntheit, als Ito *et al.*<sup>104</sup> versehentlich die 1000-fache Menge eines Ziegler-Natta-Katalysators verwendeten und letztlich einen silbrigen Film erhielten. Trotz des metallischen Aussehens war der erhaltene Film nicht elektrisch leitfähig. 1977 fanden Shirakawa, MacDiarmid und Heeger, dass sich durch Dotierung mittels Chlor, Brom oder Iod die Leitfähigkeit von Polyacetylen um den Faktor  $10^9$  verbessert<sup>7</sup>. Letztlich erreichte man mit Polyacetylen zwar annähernd die Leitfähigkeit von Kupfer<sup>103</sup>, allerdings erwies sich das Polymer als kommerziell nicht verwertbar aufgrund der Oxidationsempfindlichkeit gegenüber Sauerstoff und seiner Feuchtigkeitsempfindlichkeit. Nachdem die Idee, Metalle wie Kupfer oder Aluminium durch die sowohl mit geringem Gewicht als auch geringen Kosten glänzenden leitfähigen Kunststoffe zu ersetzen, scheiterte, hat das Forschungsfeld durch eine Reihe weiterer elektrisch leitender Polymere, darunter auch Heteroaromaten, neue Impulse bekommen (siehe Abbildung 7). Einfache Heterocyclen, welche die 3. Generation an leitfähigen Polymeren bilden, besitzen eine kleine Bandlücke und wässrige Kompatibilität. 1980 wurden elektronenreiche Polyheterocyclen sowohl durch chemische als auch elektrochemische Oxidation zu Makromolekülen mit relativ hoher Leitfähigkeit polymerisiert. Das älteste bekannte leitfähige Polymer ist Polyanilin, welches als Makromolekül (Anilin black) schon um das 19. Jahrhundert entdeckt wurde. Ein weiterer wichtiger Vertreter dieser Klasse ist das 1916 zum ersten Mal beschriebene Polypyrrol<sup>105</sup>. So zeichnen sich insbesondere Polypyrrol oder Polythiophen neben ihrer erhöhten Stabilität durch ihre strukturelle Vielseitigkeit aus, mit welcher auch die elektronischen Eigenschaften beeinflusst werden. Eines der erfolgreichsten leitfähigen Polymere unserer Zeit ist Polyethylendioxythiophen (PEDOT). Das ihm zugrundeliegende Monomer EDOT besitzt gegenüber Thiophen die kleinere Bandlücke und zeichnet sich sowohl im undotierten als auch im dotierten Zustand durch seine Umweltstabilität aus. Dies macht das von Agfa und Bayer vertriebene Polymer zu einem der erfolgreichsten unserer Zeit.

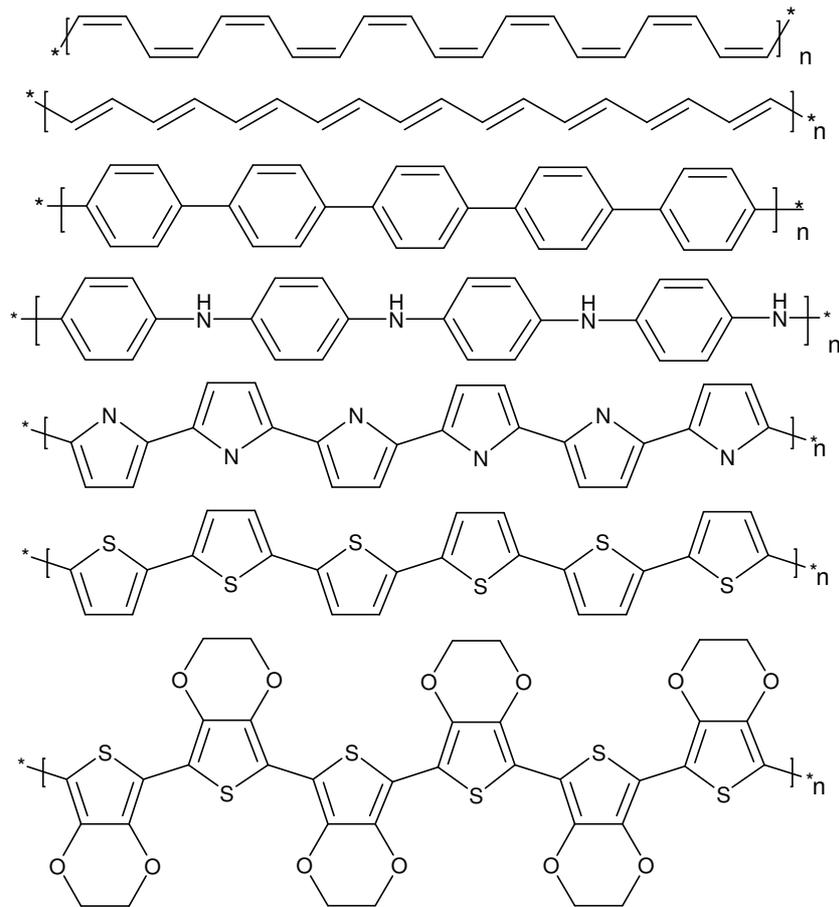


Abbildung 7: Darstellung verschiedener leitfähiger Polymere (von oben nach unten: *cis*-PA, *trans*-PA, Poly(*para*-phenylen), Polyanilin, Polypyrrol, Polythiophen und PEDOT).

Für ihre Entdeckung der leitfähigen Polymere, die bei tragbaren elektronischen Geräten sowie Computern eine Rolle spielen, erhielten im Jahr 2000 MacDiarmid, Shirakawa und Heeger den Chemienobelpreis. Man spricht bei dieser Art von Polymeren auch von intrinsisch leitfähigen Polymeren (intrinsic conductive polymers, ICP), da die Leitfähigkeit dieser Polymere nicht von dem Vorhandensein eines Metalls herrührt, wie es bei den als leitfähige Polymere bezeichneten Kunststoff-Metall-Mischungen der Fall ist. Von besonderem Interesse bei leitenden Polymeren ist die Kombination von elektronischen, magnetischen und optischen Eigenschaften, wie sie in einem Metall vorliegen, und den konventionellen Eigenheiten eines Polymers wie deren mechanische Eigenschaften sowie deren leichte Verarbeitbarkeit. Mit Hilfe von ICPs können auf dem Gebiet der Elektrolumineszenz flexible, mit sehr geringen Kosten produzierte Displays erhalten werden, deren hohe Effizienz sie besonders für eine mobile Anwendung bei eingeschränkter Akkukapazität wie in Handys, Organizern und Laptops interessant machen. Die Entwicklung und Weiterentwicklung von leitfähigen Polymeren ermöglicht es, optoelektronische Bauteile wie Plastiklaser, Dünnschichttransistoren, Kunststoff-Photodioden, photovoltaische Zellen und ultraschnelle Bildprozessoren sowie integrierte

Schaltungen auf Polymerbasis herzustellen. Dabei sind bei der Herstellung von elektronischen Bauelementen aus anorganischen Leitern wie Metallen und Halbleitern (z.B. Silicium, Si) etwa zahlreiche Verarbeitungs- und Ätzschritte nötig und setzen somit ein unteres Preislimit. Allerdings steht die organische Elektronik aufgrund zu geringer Leistungsfähigkeit (noch) nicht im Wettstreit mit anorganischen Halbleitern, sondern ergänzt diese in neuen Produktfeldern, in denen die Leistungsfähigkeit gegenüber dem Preis die untergeordnete Rolle spielt. So ist ein Einsatz in elektronischen Etiketten, die die gewöhnlichen Barcodes ersetzen, angedacht. In Abbildung 8 sind die Leitfähigkeiten verschiedener anorganischer und polymerer Materialien dargestellt. Die ersten Polymerdioden sind schon in den 80ern entwickelt worden<sup>106</sup>, allerdings kam der entscheidende Impuls erst mit der Entdeckung von lichtemittierenden Dioden (LEDs) durch Richard Friend<sup>107</sup>. Darauf folgte mit der Entwicklung von Feldeffekttransistoren (engl.: organic field-effect transistor, OFET)<sup>108</sup> und organischen Leuchtdioden (engl.: organic light emitting diode, OLED) der Durchbruch. Siemens fertigte 2001 erstmals integrierte Schaltkreise aus Polymeren mit den Vorteilen von geringeren Produktionskosten verglichen mit den Si-Analogen und der Möglichkeit, in kleinere Dimensionen vorzustoßen. Im Jahr 2003 sind erste Handys (Samsung), Digitalkameras (Kodak) und Computermonitore (Kodak, Sanyo) mit OLED-Displays auf den Markt gekommen. Diese neuartigen Displays zeichnen sich dadurch aus, dass sie einen besonders großen Einblickswinkel und besseren Kontrast im Vergleich zu herkömmlichen Flüssigkristallbildschirmen (engl.: liquid crystal display, LCD) besitzen. Ende 2007 brachte Sony mit dem Sony XEL-1 den ersten Fernseher mit OLEDs auf den Markt.

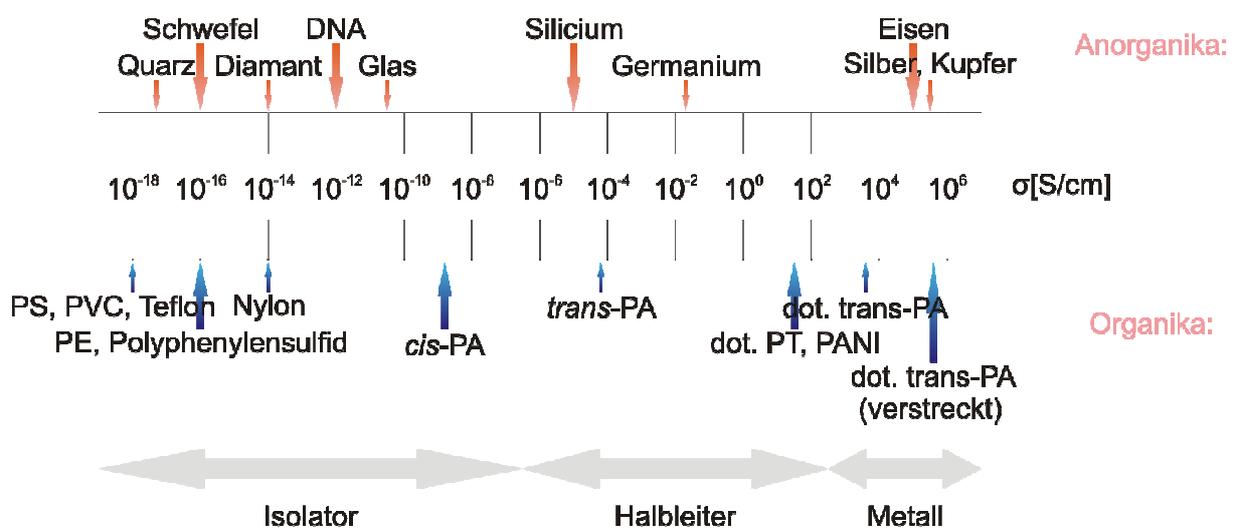


Abbildung 8: Leitfähigkeiten verschiedener Feststoffe.

### 2.3.2. Theoretische Grundlagen zum Prinzip der leitfähigen Polymere

Man unterscheidet zwischen fünf Leitfähigkeitsklassen, die sich größtenteils anhand der Größe der Leitfähigkeit und deren Temperaturabhängigkeit differenzieren lassen. Außer der Supraleitfähigkeit lassen sich die Leitfähigkeiten mittels des Bändermodells erklären, wobei im Folgenden im Hinblick auf leitfähige Polymere die Grundprinzipien eines Isolators, Halbleiters und Metalls näher beleuchtet werden, dagegen auf die Klasse der Semimetalle nicht näher eingegangen wird.

Kunststoffe können sich als Isolator, Halbleiter oder als ein metallischer Leiter verhalten. Aus welchem Grund diese Bandbreite möglich ist und wie sich Kunststoffe dieser verschiedenen Klassen unterscheiden, lässt sich mit dem Bändermodell veranschaulichen. Im Gegensatz zu den geläufigen Isolatoren aus Kunststoff, bei denen es sich um gesättigte Polymere, bei denen alle vier Valenzelektronen kovalente Bindungen ausbilden, handelt, kann in leitenden Polymeren der kleinste Baustein als ein  $sp^2$ -hybridisiertes Kohlenstoffatom angesehen werden. Somit steht pro Kohlenstoffatom ein ungepaartes Elektron, das  $\pi$ -Elektron, zur Verfügung und durch Orbitalüberlappung der  $sp^2p_z$ -konfigurierten Kohlenstofforbitale entsteht eine  $\pi$ -Bindung, die in leitfähigen Materialien die „Autobahn“ für Ladungsträger ausbildet. Damit zeichnen sich leitfähige Polymere durch abwechselnde Einzel- ( $\sigma$ -Bindung) und Doppelbindungen ( $\pi$ -Bindung) als polykonjugierte Ketten aus. Da Elektronen neben ihrer intramolekularen Bewegung entlang durchkonjugierter Ketten auch durch Hüpfprozesse intermolekular von Kette zu Kette gelangen, ist ein translatorischer Ladungstransport über große Distanzen möglich. Für die weitere Betrachtung ist das energetisch am höchsten liegende  $p_z$ -Orbital von besonderem Interesse, da es bei Kombination von zwei Atomorbitalen zu einer Aufspaltung der entstehenden Molekülorbitale (MO) kommt (siehe Abbildung 9). Das energetisch günstigere  $\pi$ -MO wird aufgrund der Hundschen Regel mit den aus den beiden Atomorbitalen stammenden Elektronen dem Pauli-Prinzip entsprechend mit antiparallelem Spin befüllt. Es wird daher auch als bindendes Orbital bezeichnet, wohingegen das leere MO als antibindend bezeichnet wird. Man erhält somit ein HOMO- (highest occupied molecular orbital) und ein LUMO-Orbital (lowest occupied molecular orbital), wobei die Energiedifferenz zwischen beiden als  $\pi$ - $\pi^*$  Energielücke ( $E_g$ ) bezeichnet wird. In Folge der Zunahme der Kettenbausteine im Festkörper spalten  $\pi$  und  $\pi^*$  genau wie die anderen MOs weiter auf.

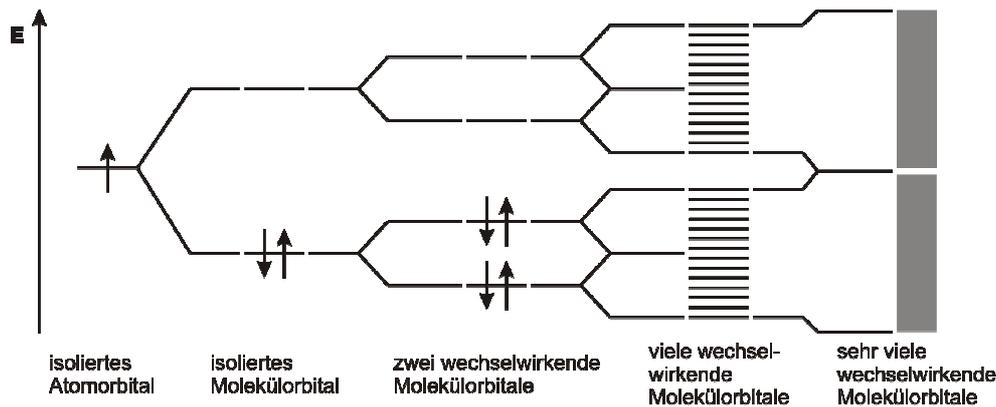


Abbildung 9: Übergang von einem Atomorbital zur Bandstruktur eines Festkörpers.

In der Halbleiterterminologie ist das  $\pi$ -MO das Valenzband und das  $\pi^*$ -MO das Leitungsband. Es resultiert aufgrund der mit zunehmender Anzahl an Bausteinen kleiner werdenden energetischen Abstände ein Zusammenfließen der Orbitale zu breiten, aus den Energieniveaus der Einzel-MOs aufgebauten Energiebändern des Festkörpers und damit der Verlust deren elektronischen Individualcharakters, weil die diskreten Energieniveaus quasikontinuierlich verteilt sind. Die Elektronen füllen gemäß ihrer energetischen Lage in den ursprünglichen MOs die Bänder auf. Mit der Aufspaltung verbunden ist eine energetische Annäherung des HOMO und LUMO, was im Grenzfall zu einem Verschmelzen führen kann. In diesem Fall liegt ein metallischer Leiter vor, da durch das Überlappen des voll besetzten Valenzbands und des leeren Leitungsbands ein halbgefülltes Band vorliegt. Die Energie des höchsten besetzten Zustands wird als Fermienergie  $E_F$  bezeichnet. Im Fall von voll besetzten bzw. leeren Bändern liegt ein anderer Sachverhalt vor, da die Elektronen nicht in freie Zustände gestreut werden können. Dabei handelt es sich dann entweder um Halbleiter oder Isolatoren. Charakteristisch für Halbleiter ist eine Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband von unter 3 eV. Dabei bezeichnet man Polymere mit Bandlücken unter 1.5 eV als „low band gap“-Materialien. Im Vergleich hierzu hat der anorganische Halbleiter Silicium eine Bandlücke von 1.1 eV. Aus den unterschiedlichen Bandsituationen ergibt sich ein unterschiedliches Verhalten der Materialien. So erhöht sich mit steigender Temperatur bei einem Halbleiter auch die Leitfähigkeit, während sie bei einem metallischen Leiter im Gegensatz dazu sinkt. Beträgt die Bandlücke hingegen mehr als 3 eV, liegt ein Isolator vor, welcher elektrischen Strom nicht leitet. Um das Phänomen der elektrisch leitfähigen Polymere zu verstehen, betrachtet man die einfachste Form einer durchkonjugierten Kette – das Polyacetylen, welches einen Einstieg in die Bändermodelldiskussion bietet. Beobachtungen haben ergeben, dass sich die physikalischen Eigenschaften solcher Molekülketten mit zunehmendem Anteil an konjugierten Doppelbindungen drastisch ändern<sup>109, 110, 111</sup> und durch starke Delokalisation und leichte Polari-

sierbarkeit der  $\pi$ -Elektronen der  $p_z$ -Orbitale stark von klassischen Systemen im Hinblick z.B. auf elektrische sowie optische Eigenschaften unterscheiden. Aus diesen Sachverhalten kann gefolgert werden, dass je länger das konjugierte  $\pi$ -Elektronensystem wird, desto geringer wird der Unterschied zwischen Einfach- und Doppelbindung. Stellt man sich eine unendliche durchkonjugierte Kette vor, ergibt sich die Frage, ob in diesem Fall die Bindungsalternanz völlig aufgehoben ist und das  $\pi$ -Elektronensystem ideal delokalisiert ist. Ist das, wie vermeintlich beim PA mit hohem Staudingerindex gegeben, müsste eine hohe Leitfähigkeit resultieren, da jede einzelne Polymerkette ein quasi-eindimensionaler metallischer Leiter aufgrund eines halb gefüllten Bands ist (siehe Abbildung 10).

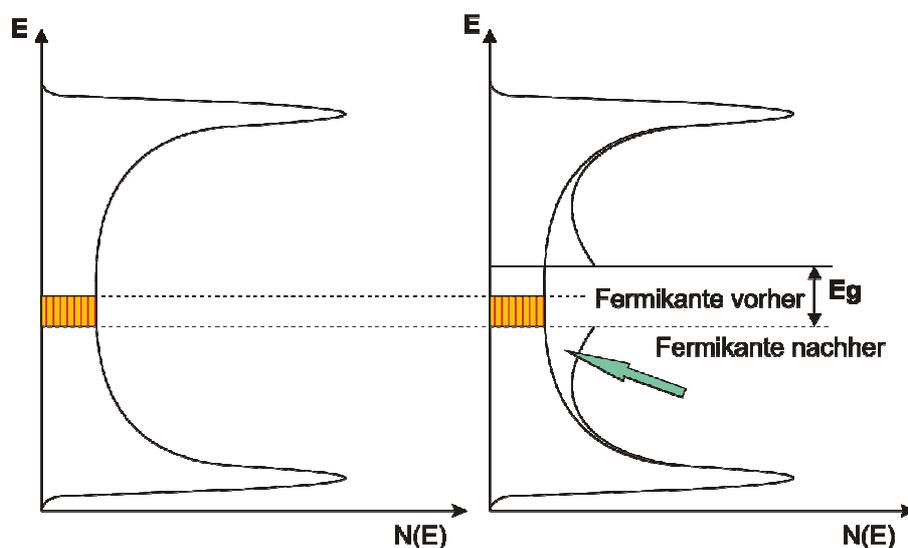


Abbildung 10: Energieschema zur Aufhebung der Konjugation entlang einer Polymerkette.

Abbildung 10 zeigt links die Zustandsdichtefunktion eines eindimensionalen Bandes in Form des  $\pi$ -Bandes von Polyacetylen, welches an den Bandkanten hohe, im ideal eindimensionalen Fall sogar bis ins Unendliche gehende Zustandsdichten und in der Mitte ein Minimum zeigt. Diese Art der Darstellung resultiert aus der physikalischen Beschreibung der elektronischen Struktur eines festen Körpers mit Hilfe des Wellenvektors  $\vec{k}$ . Da er der reziproken Wellenlänge der elektronischen Wellenfunktion entspricht, ist er eine Wellenzahl für Elektronenenergiezustände und kann durch den de-Broglie-Partikel-Welle-Dualismus mit Hilfe des Impulses  $p$  ausgedrückt werden:

$$k = \frac{p}{h/2\pi} = \frac{m \cdot v}{h/2\pi}$$

$v$  = Geschwindigkeit

$h$  = Plancksche Wirkungskonstante

$m$  = Masse

Somit ist  $k$  nicht nur ein Maß für Symmetrie oder die Anzahl von Knoten, sondern eben auch ein Wellenvektor. Für jeden Wert von  $k$  gibt es ein Energieniveau, genauer gesagt ein entartetes Paar an Niveaus für  $\pm k$ . Dies entspricht dem Theorem  $E(k) = E(-k)$ , und die Energiewerte  $E(|k|)$ , die man vereinfacht als  $E(k)$  bezeichnet, werden gegen  $k$  aufgetragen. Die Werte von  $k$ , dessen Raum der Impulsraum ist, geben nur in einem bestimmten Bereich neue Wellenfunktionen an, außerhalb dieses Bereichs werden schon vorhandene wiederholt. Dieser Bereich wird von dem Intervall  $-\frac{\pi}{a} \leq k < \frac{\pi}{a}$  oder  $|k| \leq \frac{\pi}{a}$ , welches die erste Brillouin-Zone ist, beschrieben. Die zu der chemischen Beschreibung der Bänder entsprechende Darstellung ist die als Bandstruktur bezeichnete Auftragung von  $E(k)$  gegen  $k$ . Die Dispersion eines Bandes, d.h. seine Bandbreite, wird durch die Qualität der Überlappung der Einheitszelle bestimmt, der Verlauf eines Bandes von der Zonenmitte zum Zonenende durch die Topologie der Überlappung. Hat man nun  $n$  Basisfunktionen der Atomorbitale in der Einheitszelle, die  $n$  Molekülorbitale ausbilden, erhält man, falls der vorliegende Festkörper aus  $N$  Einheitszellen besteht,  $N \cdot n$  Niveaus. Zur Vereinfachung werden Niveaus in bestimmten Energieintervallen gebündelt, und man erhält die „density of states (DOS)“. Dabei ist die  $DOS(E)$  umgekehrt proportional zur Steigung der Bandstruktur, d. h. je flacher das Band desto größer die „density of states“ bei dieser Energie  $E$ . Daraus resultieren dann größere Zustandsdichten an den Enden eines Bandes (siehe Abbildung 10). Somit zählt die DOS-Kurve Niveaus und mittels Integration bis zum Fermi-niveau kann so die Gesamtzahl an besetzten Molekülorbitalen bestimmt werden. Mittels der DOS-Kurven verlässt man den reziproken Raum und kehrt in den Realraum zurück.

In Abbildung 8 ist jedoch gezeigt, dass PA entsprechend seiner Leitfähigkeit allenfalls als Halbleiter einzuordnen ist. Diese schlechte Leitfähigkeit beider Formen, *cis*- und *trans*-PA, kann mit strukturellen Defekten, was einer Unterbrechung der Konjugation entsprechen würde, und geringer Effizienz der Hüpfprozesse zwischen verschiedenen Ketten erklärt werden. Da allerdings die Untersuchung von chemisch stabileren Polyaromaten eine noch niedrigere Leitfähigkeit ans Licht brachte, kann eine fehlende Konjugation in der Polymerkette als Ursache für die geringe Leitfähigkeit ausgeschlossen werden. Der Grund hierfür ist die fehlerhafte Annahme, dass eine Struktur mit der Wiederholungseinheit von  $(\text{CH})_n$ -Gruppen mit einem ungepaarten Elektron vorliegt. Diese Instabilität von eindimensionalen metallischen Leitern haben schon die Physiker Matt und Anderson vorausgesagt, und Peierls hat sie experimentell bestätigt. Aufgrund der Peierls-Verzerrung, einer Überstruktur des Gitters der eindimensionalen Kette, liegt im PA die dimerisierte Struktur  $(-\text{CH}=\text{CH}-)$  vor, woraus eine

Bandlücke resultiert<sup>112, 113</sup>. Diese Verzerrung, deren molekulares Analogon der Jahn-Teller-Effekt ist, in der je zwei Atome zusammen- bzw. auseinanderrücken, führt so zur Entstehung einer Energielücke, welche PA zum Halbleiter macht. Dies kann auch dadurch erklärt werden, dass sich für eine elektronische Welle im periodischen Potentialtopf des Festkörpers durch Beugung und Reflexion an den Zonengrenzen ein verbotenes Energieintervall ergibt. Der Grund für die höhere Stabilität der Bindungsalternanz mit partiell vorliegenden Doppel- und Einfachbindungen gegenüber gleich langen Bindungen ist im ersten Moment überraschend, da dabei der Energiegewinn durch Konjugation verloren geht. Wie allerdings in Abbildung 10 zu sehen ist, wird der elastische Energieverlust in Folge der Verzerrung durch Kopplung der Wellenfunktion der  $\pi$ -Elektronen mit den Gitterschwingungsmoden, den Phononen, aufgewogen. Durch die die  $\pi$ - $\pi^*$  Energielücke hervorrufende Gitterverzerrung wird die Fermikante energetisch abgesenkt, wodurch die in Abbildung 10 gekennzeichneten Elektronen (rot/gelb schraffiert) dann in einem energetisch niedrigeren Zustand (grüner Pfeil) sind. Dabei werden Zustände in der Nähe der Fermikante entfernt und gleichmäßig bei höherer und niedrigerer Energie angesiedelt. Die durch ausschließliche Besetzung energetisch tiefer liegender Zustände mit Elektronen gewonnene Energie überkompensiert die in diesem Fall durch Konjugationsverlust erlittene Energieeinbuße. Daraus resultiert eine Bandlücke zwischen voll besetztem Valenzband und leerem Leitungsband. Die sich nun stellende Frage nach der Realisierung von organischen Metallen ist in Abbildung 8 schon beantwortet. Um ein gut leitfähiges Material zu erhalten, reicht durchgehende Konjugation entlang des Polymerrückgrates nicht aus, sondern das Polymer muss zusätzlich dotiert werden. Den entscheidenden Schritt dazu machten 1976 die Nobelpreisträger Heeger, Shirakawa und MacDiarmid, indem sie bei der Verwendung von Oxidationsmitteln wie Chlor, Brom, Iod oder auch Arsenpentafluorid deutlich höhere Leitfähigkeiten für Polymere erhielten<sup>7</sup>. Der Begriff der Dotierung, in Anlehnung an die anorganische Halbleiterforschung, bei der mit einer geringen Menge an Fremdatomen Elektronen zugefügt oder entzogen werden, bei organischen Polymeren war geboren. Allerdings liegt in diesem Fall eigentlich eine chemische Reaktion wie eine Redox- oder Säure-Base-Reaktion vor. Durch die Einwirkung von Reduktions- oder Oxidationsmitteln, somit durch Zufügen bzw. Wegnahme eines Elektrons, ist die gesamte Bandbreite vom Isolator bis zum Metall zugänglich. Neben der Leitfähigkeit und Farbe des Polymers bestimmt die jeweilige Bandlücke durch Position bzw. Energie der Bandkanten, wie leicht und stabil die Dotierung erfolgt. Betrachtet man die leitfähigen Polymere, zeigt sich, dass PA eine wesentlich höhere Leitfähigkeit besitzt als alle anderen Polymere und wiederum bei PA signifikante Unterschiede zwischen der *trans*- und der *cis*-Konfiguration herrschen. Zur Klärung dieser beiden Phä-

nomene ist eine genauere Betrachtung der Polymere und des Prozesses der Dotierung notwendig. Allgemein lassen sich zwei Arten unterscheiden, Polymere mit entartetem Grundzustand und damit mit Solitonen als Anregung und Polymere mit nicht entartetem Grundzustand und daher mit Polaronen sowie Bipolaronen als Anregung und Ladungsspeicher. Das gut erforschte *trans*-Polyacetylen gehört dabei zur Gruppe mit entartetem Grundzustand, während hingegen alle Polyaromaten zur Gruppe ohne entartetem Grundzustand zu rechnen sind, da die quinoide Form sich energetisch von der benzoiden unterscheidet. Bei der Betrachtung von PA ist wichtig, dass *trans*-PA (silbrig) gegenüber *cis*-PA (kupferfarben) die thermodynamisch stabilere Konformation ist, dies ermöglicht es *cis*-PA durch Heizen in die *trans*-Form umzuwandeln. Bei der Umwandlung entstehen als Startpunkt so genannte aktive Positionen, von denen aus im Reissverschlussverfahren entlang die *cis*-Kette umgewandelt wird. Aufgrund dessen, dass zwei energetisch äquivalente, d.h. entartete Zustände für *trans*-PA (siehe Abbildung 11) möglich sind, kommt es beim Ablauf mehrerer solcher Prozesse in einer Kette zum Zusammentreffen. Daraus resultiert eine Fehlstelle, in der die Alternanz der Doppel- und Einfachbindung unterbrochen ist.

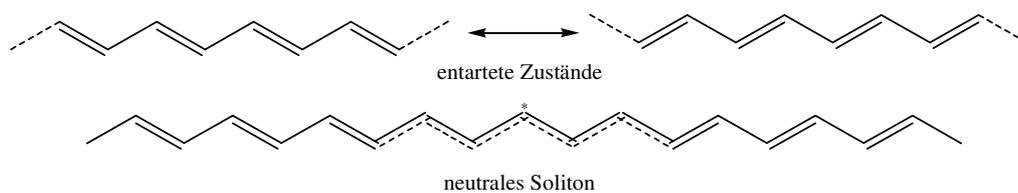


Abbildung 11: Entartete Zustände und daraus resultierende Solitonenbildung bei *trans*-PA.

Letztlich entsteht bei der thermischen *cis-trans*-Isomerisierung eine als ungepaartes Elektron (Radikal) auftretende Fehlstelle. Somit stellt das Radikal eine Knickstelle im Elektronensystem mit gegensätzlicher Alternanz auf beiden Seiten dar. Das Allylradikal ist aufgrund der Doppelbindungen sehr gut stabilisiert, wodurch dieses neutrale Soliton nicht lokalisiert ist. Für den Bereich, in dem durch die  $\pi$ -Konjugation das Soliton über die Kohlenstoffkette delokalisiert ist, ist die Peierlsverzerrung lokal unterdrückt. Demzufolge besetzen diese neutralen Solitonen im Bändermodell die ursprünglich vor der Peierlsverzerrung vorhandenen Zustände in der Mitte der Bandlücke  $\pi$ - $\pi^*$  (siehe Abbildung 12). Daraus ergibt sich eine um die Hälfte erniedrigte Anregungsenergie der Radikalelektronen in das  $\pi$ - bzw.  $\pi^*$ -Band. Der damit ermöglichte leichtere Ladungstransport ist der Grund für die erhöhte Leitfähigkeit von *trans*-PA gegenüber *cis*-PA im undotierten Zustand. Im Gegensatz zu *trans*-PA sind sowohl bei *cis*-PA als auch bei Polyaromaten keine entarteten Grundzustände wie bei *trans*-PA möglich. Trotz der durch Delokalisierung hervorgerufenen großen Stabilisierung handelt es sich bei Solitonen

nen um energetisch erhöhte Zustände, was bei Aufeinandertreffen unter der Bildung einer  $\pi$ -Bindung resultiert.

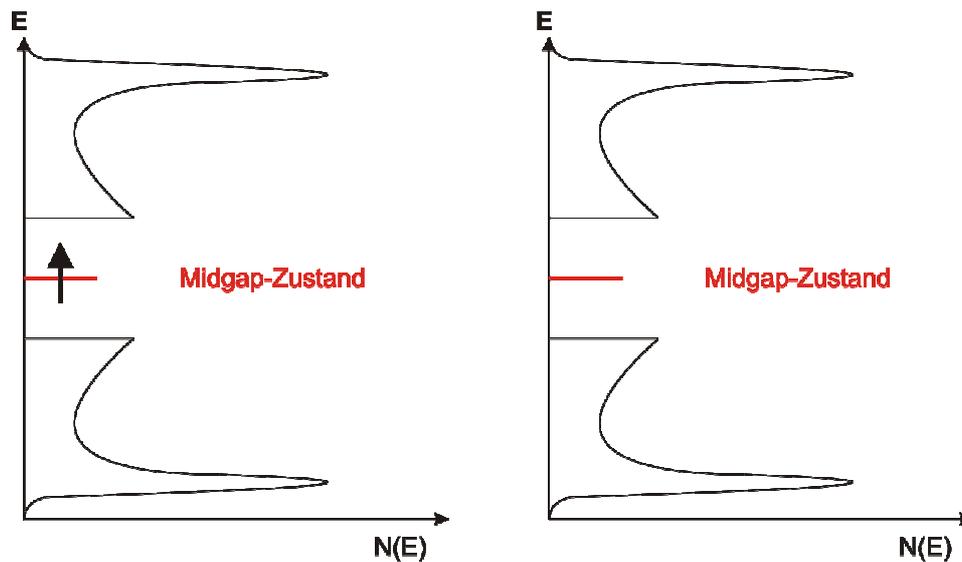


Abbildung 12: Midgap-Zustand des neutralen Solitons (links) und des positiven Solitons (rechts).

Aufgrund dieser gegenseitigen Auslöschung ist nur eine geringe Solitonenkonzentration in *trans*-PA möglich, woraus ein nur geringer positiver Effekt auf die Leitfähigkeit hervorgeht. Eine steigende Anzahl an Ladungsträgern ist gleich bedeutend mit einer Zunahme der Leitfähigkeit. Durch Oxidation oder Reduktion, d.h. durch Wegnahme oder Zufügen eines ungepaarten Elektrons kann dieser Sachverhalt entscheidend verändert werden. Die somit durchgeführte Dotierung bewirkt bei Entfernen eines ungepaarten Elektrons den Erhalt eines positiven Solitons (Carbeniumion), bei Zufügen eines ungepaarten Elektrons ein negatives Soliton (Carbanion). Die dadurch vorhandenen Carbokation- oder -anion-Strukturen werden ebenfalls durch die vorhandenen Doppelbindungen mittels Konjugation stabilisiert, haben aber den entscheidenden Vorteil, dass eine gegenseitige Auslöschung, da es sich um gleichnamige Ladungen handelt, unmöglich ist. Damit ist der Ladungstransport entlang der Kette durch Maximierung der Ladungszahl steigerbar. Diese durch Dotierung bewirkte Bildung von Ladungsträgern in der Elektronenstruktur ist dadurch begrenzt, dass jede Wiederholungseinheit eine potentielle Redoxstelle darstellt und so eine hohe Dichte an Ladungsträgern möglich ist<sup>114</sup>. Die zum Erhalt der Ladungsneutralität notwendigen Gegenionen für die geladenen Ladungsträger machen die vorliegenden Polymere zu Salzen. Da folglich bei konjugierten Polymeren keine teilweise gefüllten Bänder existieren, sind sie Halbleiter oder Isolatoren. Hohe strukturelle Ordnung der Polymere führt dabei zu einer höheren Ladungsbeweglichkeit. Des Weiteren werden über die Umwandlung der vorhandenen Solitonen hinaus zusätzliche posi-

tive oder negative Solitonen gebildet. Nicht nur durch die größere Anzahl von Solitonen, die die stark erhöhte Leitfähigkeit bewirken, ähnelt *trans*-PA einem metallischen Leiter<sup>115</sup>.

Das in der Mitte zwischen Valenz- und Leitungsband entstehende Solitonenband kann je nach Dotierungsgrad so breit werden, dass eine indirekte Überlappung von  $\pi$ -Orbitalen möglich ist (siehe Abbildung 13). Dabei zeigt Abbildung 14, dass der Midgap-Zustand entweder mit keinem (positives Soliton) oder mit zwei Elektronen (negatives Soliton) besetzt ist. In beiden Fällen resultiert eine geringere Anregungsenergie in den energetisch nächst höheren, unbesetzten Zustand. Diese Anregung erfolgt beim negativen Soliton aus dem Midgap-Zustand in das  $\pi^*$ -Band und im Falle des positiven Solitons aus dem  $\pi$ -Band in den Midgap-Zustand.

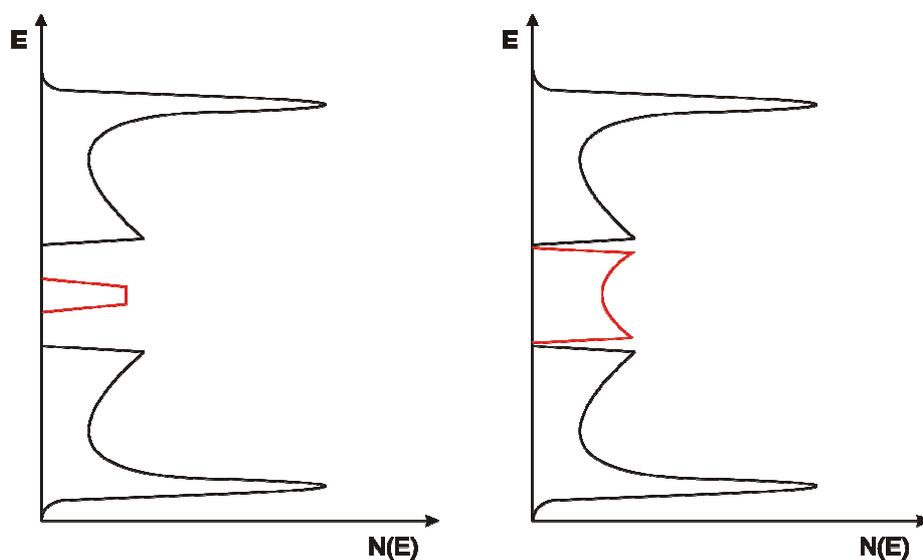


Abbildung 13: Solitonenband bei unterschiedlichem (links: niedrig, rechts: hoch) Dotierungsgrad.

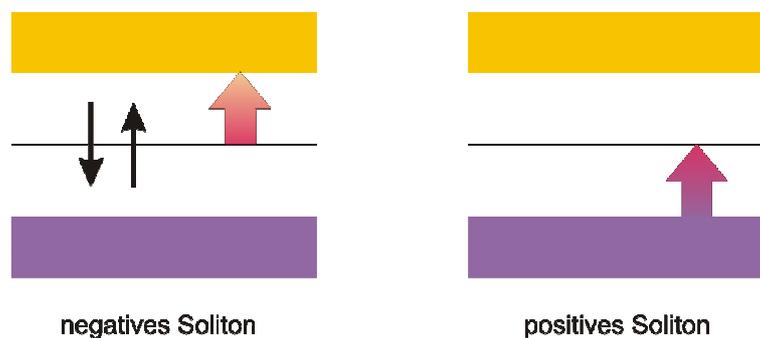


Abbildung 14: Modell für mögliche Solitonen.

Die Bildung von negativen oder positiven Solitonen ist daher der Ursprung für die stark höhere Leitfähigkeit beider Konformationen des dotierten PA. Im Gegensatz zu Metallen, bei denen aufgrund der höheren Ladungsbeweglichkeit die Leitfähigkeit bei niedrigeren Temperaturen höher ist, steigt sie bei Halbleitern mit steigender Temperatur zunächst an. Das liegt

daran, dass im Fall von Halbleitern durch thermische Anregung mehr Ladungsträger entstehen und dieser Effekt anfangs den konträren Effekt der geringeren Ladungsbeweglichkeit überwiegt. Wendet man sich jetzt unter den leitfähigen Polymeren den Polyaromaten zu, ist festzustellen, dass aufgrund der Unmöglichkeit von entarteten Grundzuständen keine Solitonen vorhanden sein können. Damit ergibt sich die Frage nach dem möglichen Vorhandensein einer ähnlichen Spezies. Die den Solitonen entsprechenden Quasiteilchen sind dabei die Polaronen. Sie stellen eine Einheit aus Ladungsträger und Gitterverzerrung da, worunter z.B. ein Elektron mit der von ihm hervorgerufenen Polarisierung fällt. Allerdings führt die Bildung einer chinoiden Substruktur in der aromatischen, benzoiden Kette zum Verlust an Aromatizität. Da durch den sterischen Konflikt der Wasserstoffatome bei Polyaromaten ein teilweises Herausdrehen aus der Ebene stattfindet, ist keine effiziente Delokalisierung und damit Stabilisierung über längere Kettensegmente hinweg möglich. Der Verlust an Aromatizität wirkt deutlich negativer als der der Konjugation in PA und durch die Möglichkeit der Rückreaktion der Diradikale zur benzoiden Struktur wird hier der Bildung von Polaronen ein weit stärkerer Widerstand entgegengebracht. Erst unter dem Zwang von Oxidation oder Reduktion bilden sich Polaronen aus, welche in positive (Radikalkationen) und negative (Radikalanionen) Polaronen unterteilt werden können. Die auf der Kette erzeugten Ladungen können sich nur soweit annähern, bis die durch Bildung der benzoiden Form gewonnene Gitterenergie der Coulombabstoßung gleich ist. Dieses dann durch elektronische Energie sowie Gitterkräfte zusammengehaltene Ladungspaar wird als Bipolaronen, was chemisch je nach Art der Dotierung dimerisierten Radikalanionen oder Radikalkationen entspricht, bezeichnet. Unterschiedlich zum Sachverhalt der Solitonen ist auch die Bildung von zwei Bipolaronenbändern als Midgapzuständen (siehe Abbildung 15) zu erwähnen. Die Ursache dafür liegt in der Dotierung, welche zu einer Verkürzung der Einfachbindungen und einer Verlängerung der Doppelbindungen führt, womit ein größerer quinoider Charakter resultiert. Als Folge davon ergibt sich eine verringerte Energieaufspaltung zwischen dem HOMO und LUMO, wodurch diese Zustände in die Bandlücke verschoben werden. Bei einer entsprechend hohen Dotierung bilden sich so in der Bandlücke Bänder aus. Allerdings lassen sich negative Folgen für die Leitfähigkeit aus der Struktur ableiten, da, während die benzoide Struktur des Polymers stäbchenförmige Ketten bildet, die chinoide Struktur Ursache für Knicke in dieser Kette ist. Daher handelt es sich bei dem Leitungsmechanismus von Polyaromaten eher um einen Hüpfprozess der Ladungen gegenüber einem Gleiten der Ladungsträger bei *trans*-PA. Da für hohe Leitfähigkeit die Mobilität der Ladungsträger entscheidend ist, muss aufgrund der geringen Beweglichkeit, die aus der Coulomb-Anziehung zwischen den Polymerkettenladungen und den trägen

Gegenionen resultiert, eine hohe Dotierung erfolgen, damit sich die Ladungen zwischen den Gegenionen bewegen können. Die in Abbildung 16 dargestellten negativen und positiven Bipolaronen zeigen, dass im Fall von negativen Bipolaronen der Übergang von Elektronen aus dem Midgapzustand in das leere Leitungsband, bei den positiven Bipolaronen vom Valenzband in die unbesetzten Midgap-Zustände erfolgt.

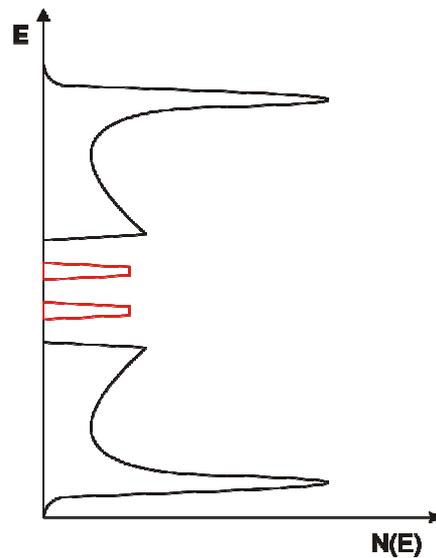


Abbildung 15: Bipolaronen in der Bandstruktur.

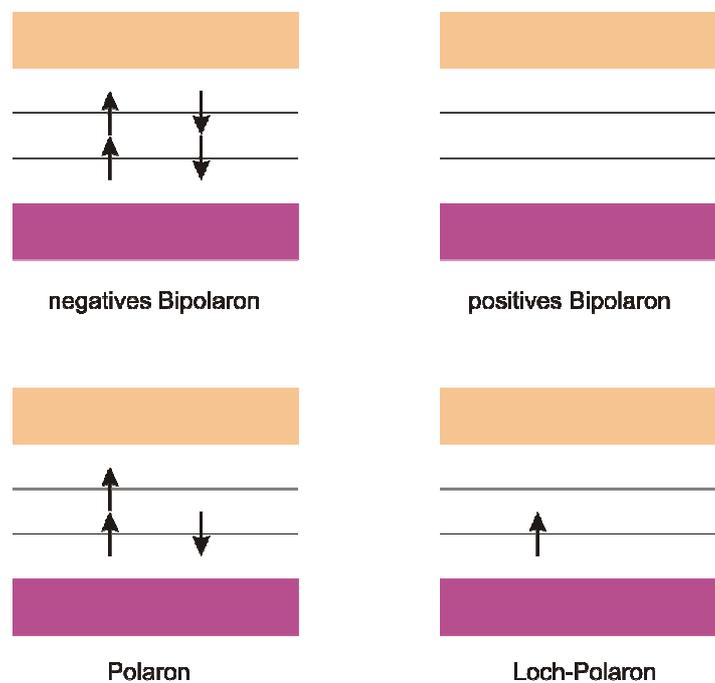


Abbildung 16: Bandskizzen für Polaronen und Bipolaronen.

Sowohl bei Solitonen als auch bei Bipolaronen beschränkt sich die Bewegung der Ladungsträger auf die jeweilige Kette. Zwischen den Ketten erfolgt ein Fließen, Hüpfen oder Tunneln

„normaler“ Ladungsträger, wobei für schwach dotiertes oder undotiertes Polyacetylen auch die Theorie des Inter-Soliton-Hoppings bekannt ist<sup>116</sup>.

### 2.3.3. Herstellung von PEDOT-Partikeln

Die Herstellung von dotiertem PEDOT, aber auch von anderen leitfähigen Polymeren, erfolgt überwiegend über Emulsionspolymerisation. Dabei wird fast ausschließlich Wasser als kontinuierliche Phase eingesetzt. So zeigten Choi *et al.*<sup>117</sup> die Polymerisation von EDOT mit Dodecylbenzolsulfonsäure (DBSA) als oberflächenaktiven Substanz in Wasser. Als Initiatoren kamen dabei  $\text{FeCl}_3$  sowie Ammoniumperoxodisulfat (APS) zum Einsatz. Um die Partikelgröße wie -morphologie zu untersuchen, muss der ausgefallene Feststoff in Methanol im Ultraschallbad redispergiert werden. Die Leitfähigkeit der synthetisierten Polymere zeigt eine Abhängigkeit von der eingesetzten Tensidmenge. So steigt die Leitfähigkeit bei der Verwendung von APS mit steigendem Tensidgehalt in Folge höherer Dotierung an. Dies steht im Gegensatz zu den mit Eisen(III)-chlorid erstellten Proben, bei denen eine höhere Dotierungseffizienz vorliegt und bei Erhöhung der Tensidkonzentration ein Abfall der Leitfähigkeit zu beobachten ist. Trotzdem sind auch bei hoher Tensidkonzentration die Leitfähigkeiten der  $\text{FeCl}_3$ -Proben deutlich höher als bei den mit APS hergestellten. Der Vorteil der Herstellung des Polymers und dessen Dotierung in Heterophase wird am Beispiel von Polyanilin (PANI) anhand einer höheren erhaltenen Leitfähigkeit gegenüber einer wässrigen Bulkpolymerisation dargelegt. Dabei wurden die PANI-Partikel in wässriger SDS-Lösung bzw. DBSA-Lösung mit Ammoniumperoxodisulfat als Initiator unter dem Einsatz von Salzsäure als Dotierungsreagenz synthetisiert<sup>118, 119</sup>. Han *et al.*<sup>120</sup> zeigten, dass über ein Isooctan-Microemulsionssystem, in dem DBSA als Tensid und Gegenionenlieferant fungiert, durch Zugabe einer Pyrrol-Isopropylalkohol-Lösung durch Oxidation mit Ammoniumperoxodisulfat DBSA-Oligopyrrol-Nanopartikel herstellbar sind. Lei *et al.*<sup>121</sup> berichteten bei der Verwendung von Natrium-2-naphtalinsulfonat bzw. 2-Naphtalinsulfonsäure von der Herstellung von Hochkonzentrations-EDOT-Emulsionen im wässrigen Medium. Nach Polymerisation wird das ausgefallene Polymer, welches mit Hilfe von  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  synthetisiert worden ist, durch Rühren in Aceton redispergiert. Gegenüber einer entsprechend gewöhnlichen Emulsionspolymerisation führt dies zu höheren Ausbeuten sowie einer deutlich höheren Leitfähigkeit des erhaltenen Polymers. Zudem besteht auch die Möglichkeit, Filme von dotiertem EDOT *in situ* auf verschiedenen Substraten zu erzeugen. So konnte durch Aufbringung einer Lösung aus dem Monomer EDOT, Eisen(III)-*p*-tosylat sowie Imidazol in Methanol auf Substrat und anschließende Polymerisation

bei 100 °C durch Eisen(III)-*p*-tosylat, wobei das Tosylation als Gegenion bei der Dotierung des Polymers dient, der Polymerfilm direkt auf dem Substrat synthetisiert werden<sup>122</sup>. Ebenso ist die *in situ*-Herstellung eines Films durch Polymerisation von EDOT in Acetonitril mit Eisen(III)-chlorid bekannt<sup>123</sup>. Kim *et al.*<sup>124</sup> zeigten bei der Polymerisation von EDOT mit Eisen(III)-*p*-tosylat, dass je nach der Länge der Alkylkette des als Lösungsmittel eingesetzten Alkohols unterschiedliche Leitfähigkeiten resultieren. Dabei wird keine stabile Dispersion erhalten, sondern das dotierte Polymer fällt als Feststoff aus der Lösung aus. Aber auch die Verwendung von weniger geläufigen Tensiden wie Poly[2-(3-thienyl)-ethoxy-4-butylsulfonat] ist möglich<sup>125</sup>. Neben der chemischen Polymerisation über Emulsionspolymerisation wird EDOT noch häufig auf elektrochemischem Wege aus Lösung polymerisiert<sup>126, 127</sup>. Kommerziell wird PEDOT von der H. C. Starck GmbH, einem Tochterunternehmen der Bayer AG, welche 1990 Baytron® als elektrisch leitfähiges Polymer entwickelt hat, vertrieben. Dabei handelt es sich um eine wässrige Dispersion des unlöslichen sowie unschmelzbaren Polymers. Der aus dem Polymer sowie dem Tensid gebildete Komplex (PEDOT/Polystyrolsulfonat) liegt in Form von kleinen Gelteilchen vor.

### 3. Messmethoden

In diesem Kapitel werden die Methoden, die zur Charakterisierung der erhaltenen Partikel verwendet wurden, kurz beschrieben.

#### 3.1. Dynamische Lichtstreuung<sup>128, 129</sup>

Die dynamische Lichtstreuung (DLS), auch Photonen-Korrelations-Spektroskopie (engl.: photon correlation spectroscopy, PCS) genannt, bietet die Möglichkeit, die Partikelgröße eines kolloidalen Systems (1 nm - 2000 nm) zu bestimmen (siehe Abbildung 17). Trifft Licht auf ein Medium, so kann die Energie des Primärstrahls durch Absorption oder Streuung erniedrigt werden. Im Falle der DLS macht man sich das durch Dichtefluktuationen des reinen Lösungsmittels, gelöster Makromoleküle, dispergierter Partikel oder Emulsionströpfchen hervorgerufene Streulicht der monochromatischen, kohärenten Strahlung des Lasers zunutze. Aufgrund der Brownschen Molekularbewegung sind die Partikel nicht statisch, sondern bewegen sich mit unterschiedlicher Geschwindigkeit in alle drei Raumrichtungen und aufgrund der durch den Doppler-Effekt verursachten Frequenzverschiebungen kommt es zu Fluktuationen der gemessenen Streulichtintensität. Die Streulichtintensität ist zeitabhängig und schwankt mit einer bestimmten Fluktuationsperiode um einen mittleren Wert. Um eine aussagekräftige mittlere Intensität zu erhalten, wird über einen Zeitraum gemittelt, der im Gegensatz zu einer Fluktuationsperiode lang ist. Im Idealfall würde über einen unendlichen Zeitraum gemittelt, was dem Vorgehen bei der statischen Lichtstreuung entspricht. Bei der DLS wird die Streulichtintensität zeitabhängig in kleinen Intervallen  $\Delta t$  bestimmt. Mit Hilfe eines Korrelators wird anschließend daraus die Autokorrelationsfunktion berechnet, wobei es Ziel der Autokorrelation ist, die Intensitätsfluktuation quantitativ und hoch zeitaufgelöst zu erfassen. Die zum Zeitpunkt  $t$  erhaltene Intensität  $I(t)$  wird mit der Intensität  $I(t+\tau)$ , die vom Zeitpunkt  $(t+\tau)$  herrührt, verglichen. Ist  $\tau$  groß, so sind beide Intensitäten unabhängig voneinander, im Gegensatz dazu besteht bei kleinem  $\tau$  eine enge Beziehung, sie korrelieren. Somit ist die Korrelation ein Maß für die zurückgelegte Wegstrecke eines Teilchens. Da sich kleine Teilchen schnell bewegen, nimmt die Korrelation hier schnell ab, bei großen Teilchen hingegen ist die Bewegung langsam und damit verbunden auch die Abnahme der Korrelation langsam. Da die Frequenzverschiebung sehr klein ist, kann sie nicht direkt zur Auswertung verwendet werden. Durch Fouriertransformation erhält man aus der Frequenzverteilung eine Au-

korrelationsfunktion im reziproken Zeitraum. Betrachtet man kugelförmige monodisperse Teilchen, die untereinander keine Wechselwirkung zeigen, stellt sich die Feld-Zeit-Korrelationsfunktion als einfache exponentielle Funktion dar:

$$g(t) = \exp(-q^2Dt)$$

$q$ : Streulichtvektor

$D$ : Diffusionskoeffizient

Aus der Korrelationsfunktion ist der Diffusionskoeffizient, abhängig von der Polymerkonzentration  $c$  und dem Streuvektor  $q$ , bestimmbar. In der Nernst-Einstein-Gleichung wird der Diffusionskoeffizient über Division der thermischen Energie  $k_B T$  durch den Reibungskoeffizienten  $f_0$  ausgedrückt. Unter Annahme eines kompakten kugelförmigen Partikels in einer Newtonschen Flüssigkeit wird durch Einsetzen des Stokesschen Reibungsgesetz die Stokes-Einstein Gleichung erhalten:

$$R_H = \frac{k_B \cdot T}{6 \cdot \eta \cdot \pi \cdot D_T}$$

$R_H$ : hydrodynamischer Radius ,

$k_B$ : Boltzmann-Konstante [ $1,38066 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ ]

$T$ : Temperatur [K]

$\eta$ : dynamische Viskosität [mPa s] oder [ $\text{kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ]

$D_T$ : Koeffizient der Translationsdiffusion [ $\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$ ]

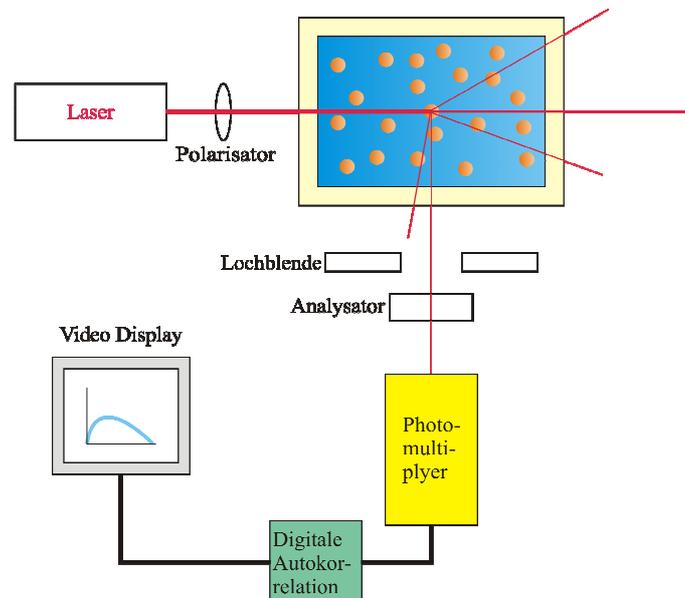


Abbildung 17: Skizze eines DLS-Aufbaus.

So ermöglicht das DLS das Messen des Durchmessers von Polymerpartikeln, die als Dispersionen in unterschiedlichsten Lösungsmitteln vorliegen.

### 3.2. Gel-Permeations-Chromatographie<sup>130</sup>

Bei der Gelpermeationschromatographie (engl.: gel permeation chromatography, GPC) handelt es sich um eine Relativmethode, die durch Vergleich mit Kalibrierstandards die Bestimmung von Molekulargewichten und Molekulargewichtsverteilungen ermöglicht. Dabei wird als stationäre Phase meist ein hochvernetztes, poröses Gel (für organische LM: Polystyrol, für Wasser: Dextrane, Polyacrylamide) verwendet, wobei im Gegensatz zu anderen chromatographischen Verfahren (Dünnschichtchromatographie, Flüssigchromatographie, Gaschromatographie) keine Wechselwirkung mit dem aufgegebenen Analyten erfolgt. Da der Auftrennungsprozess zur Eluation der Polymeren mit hohem Druck erfolgt, darf das verwendete Gel nicht komprimierbar sein. Die Auftrennung selber ist eine Art Filtration nach Molekülgröße, bei der die als knäuelartig angenommenen Polymermoleküle gemäß ihrer Größe unterschiedliche Retentionszeiten in der Säule haben. Tatsächlich basiert die Trennwirkung auf dem hydrodynamischen Volumen, welches das effektive Volumen eines Moleküls bei vollständiger Solvataion durch das Lösungsmittel darstellt. Neben der Molekülgröße ist dieses auch von der Form, d.h. der Gestalt des Makromoleküls, abhängig. Letztlich ist es kleineren Molekülen möglich, stärker und in mehr Poren einzudringen als größeren. Diese größere Verweildauer in den Poren hat eine zeitverzögerte Eluation zur Folge, bei der große Moleküle, die in keine Pore passen, die kürzesten Retentionszeiten haben. Somit erfolgt im Eluat eine Trennung in Reihenfolge abnehmender Molekülgrößen (siehe Abbildung 18).

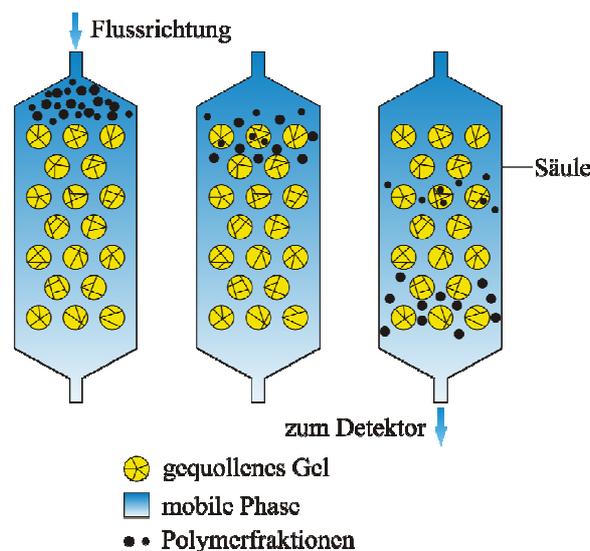


Abbildung 18: Darstellung der Polymerauftrennung mittels GPC.

Das verwendete Lösungsmittel fungiert nur als Transportmittel. Aufgrund der direkten Korrelation zwischen Molekülgröße und Molmasse, bietet die GPC die Möglichkeit, Verbindungen

dungen verschiedener Molmassen aufzutrennen und deren Molmasse zu bestimmen. In der Regel werden die in den eluierten Lösungen aufgetrennten Polymere aufgrund ihrer Brechungsindizes (engl.: refractive index, RI) oder ihrer UV-Absorption detektiert und dieses Signal anschließend als Funktion der Elutionszeit aufgetragen.

### 3.3. Differential-Raster-Kalorimetrie

Die Differential-Raster-Kalorimetrie (engl.: differential scanning calorimetry, DSC) gehört zu den Thermoanalysen und ist eine geeignete Möglichkeit, das thermische Verhalten einer Feststoffprobe zu erfassen. Hierzu werden ein mit Substanz versehenes Pfännchen sowie ein leeres, inertes Referenzpfännchen unter Zufuhr von Wärme mit konstanter Geschwindigkeit aufgeheizt. Die dazu benötigte Wärme  $\Delta Q$  wird in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Dabei weisen Probe und Referenz stets die gleiche Temperatur auf ( $\Delta T = 0$ ). Um dies bei den Umwandlungspunkten einer Substanz, die die Temperatur schneller oder langsamer steigen lassen, beizubehalten, muss der entstehende Temperaturgradient unmittelbar durch Wärmezufuhr  $\Delta Q$  kompensiert werden. Dies geschieht bei der Messprobe durch die zusätzliche Wärme  $Q_2$  pro Zeiteinheit  $dt$ , wodurch als Messgröße die zeitliche Änderung  $d(\Delta Q/dt)$  der Messprobe erhalten wird. Durch Auftragung derselben gegen Zeit oder Temperatur wird ein Thermogramm erhalten. Dabei handelt es sich bei positiven Signalen um exotherme Prozesse wie Dehydratation, Kristallisation oder einfach exothermen chemischen Reaktionen. Endothermie tritt anhand von negativen Signalen auf und resultiert aus Schmelzvorgängen oder endothermen Reaktionen. Im Gegensatz zu diesen Übergängen erster Ordnung (Kristallisations- und Schmelzvorgänge) sind Übergänge zweiter Ordnung (Glasübergänge von Polymeren) als Stufen identifizierbar. Hier werden die Translationsbewegungen von Segmenten mit steigender Temperatur erhöht und dementsprechend bei Temperaturniedrigung eingefroren. Die jeweiligen Signalfächen sind den dazugehörigen Enthalpieänderungen direkt proportional, was nach Kalibrierung mit einer Substanz bekannter Enthalpie eine quantitative Bestimmung der Enthalpie ermöglicht. Bei Kenntnis der Wärmekapazität der Referenzprobe ist auch die Wärme, Enthalpie und Wärmekapazität der zu untersuchenden Probe berechenbar. Exakte Position und Erscheinung der Übergänge wird von der Heiz- bzw. Abkühlrate beeinflusst, dies macht sich besonders bei Übergängen höherer Ordnung bemerkbar.

### 3.4. Thermogravimetrie

Die thermogravimetrische Analyse (TGA) gehört ebenfalls zu der Gruppe der Thermoanalysen. Bei ihr wird die Massenänderung einer Probe in Abhängigkeit von der Temperatur bzw. der Zeit verfolgt. Dazu wird die zu analysierende Substanz in einem feuerfesten, inerten Tiegel (Platin, Aluminiumoxid) unter Schutzgas vorgelegt. Die Registrierung der Massenänderung während des Aufheizvorgangs in Abhängigkeit von der Temperatur bzw. der Zeit wird durch die Kopplung des Probenhalters an eine Mikrowaage realisiert. In den Probenraum wird mittels einer dünnen Kapillare direkt über die Probe ein Reaktionsgas mit konstanter Fließgeschwindigkeit ( $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ) eingeleitet. Bei diesem Reaktionsgas kann es sich um ein inertes Gas wie  $\text{N}_2$  oder um  $\text{O}_2$  handeln, abhängig davon, ob eine zusätzliche Oxidation erwünscht ist oder nicht (siehe Abbildung 19). Während des Erhitzens kann es sowohl durch thermische Zersetzung als auch durch das Verdampfen flüchtiger Probenkomponenten zu einer Massenabnahme kommen. Durch Oxidation ist eine Massenzunahme ebenfalls möglich. Solche registrierten Massenabnahmen bzw. -zunahmen und die jeweils dazugehörigen Temperaturbereiche können spezifisch für eine Probe sein. Sie ermöglichen Rückschlüsse auf die Zusammensetzung der analysierten Substanz. In der Regel zeichnet man mit dem Gerät die erste zeitliche Ableitung des Messsignals auf, die differenzierte thermogravimetrische Kurve (DTG-Kurve), aus welcher sich die Temperaturabhängigkeit berechnen lässt.

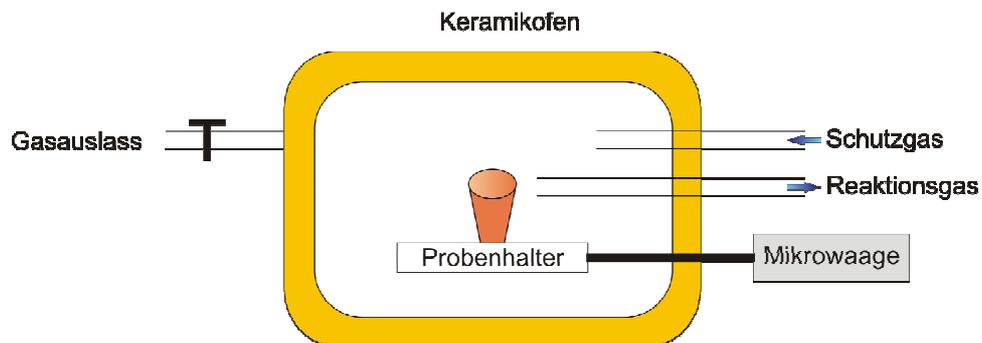


Abbildung 19: Schematische Darstellung der Thermogravimetrie.

## 3.5. Elektronenmikroskopie

### 3.5.1. Transmissionselektronenmikroskopie

Schon Anfang des 20. Jahrhunderts war dank Abbé bekannt, dass das Auflösungsvermögen  $d$  eines Mikroskops von der Wellenlänge  $\lambda$  des verwendeten Lichts abhängt:

$$d = \frac{0,61 \cdot \lambda}{n \cdot \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right)}$$

$n$ : Brechungsindex

$\alpha$ : Öffnungswinkel

Durch die Erkenntnis von DeBroglie 1924, dass auch Materieteilchen sich wie Wellen verhalten können, ist die Auflösungseinschränkung durch die Wellenlänge des Lichts überwunden worden:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{m \cdot v}$$

$h$ : Plancksches Wirkungsquantum

Anhand obiger Gleichung ist zu sehen, dass die Wellenlänge vom Impuls ( $p$ ) des Teilchens und somit von dessen Masse ( $m$ ) sowie Geschwindigkeit ( $v$ ) abhängig ist. Der Welle-Teilchen-Dualismus ermöglicht das Verwenden von Elektronenstrahlen zur Erzeugung von Abbildungen. Dabei kann die Geschwindigkeit der Elektronen mit Hilfe der Beschleunigungsspannung so erhöht werden, um Wellenlängen um  $10^{-3}$  nm zu erreichen. Somit wird gegenüber dem Lichtmikroskop ( $\lambda$ : 400 - 800 nm) eine bessere Auflösung ermöglicht, die die Untersuchung von Nanopartikeln ermöglicht. Die Transmissionselektronenmikroskopie (transmission electron microscopy, TEM) ähnelt in ihrem Aufbau dem eines Lichtmikroskops (siehe Abbildung 20). Statt einer Lichtquelle wird aus einer Kathode (Wolframdraht) durch Erhitzen ein Primärelektronenstrahl erhalten. Der mittels Steuerzylinder (Wehneltzylinder) fokussierte Elektronenstrahl wird durch die Anode beschleunigt, wobei die hierbei verwendete Beschleunigungsspannung direkt proportional zum Durchdringungsvermögen der Elektronen ist. Die Spannung liegt zwischen 60 und 200 kV. Beim Passieren der ersten elektromagnetischen Linsen (Doppelkondensor), die anstatt der optischen Linsen in einem Lichtmikroskop verwendet werden, wird der Strahl auf das Objektiv fokussiert. Anschließend trifft der Elektronenstrahl auf die Probe, die sich wie die Apperatur im Hochvakuum ( $10^{-3}$  -  $10^{-7}$  mbar) befindet, damit keine Kollisionen mit Gasmolekülen stattfinden können und

die freie Weglänge ausreichend groß ist. Aufgrund der geringen Eindringtiefe der Elektronen muss die Probe sehr dünn sein (100 nm), damit die Elektronen die Probe durchstrahlen können. Die in der Objektivlinse befindliche Blende begrenzt durch Ausblenden stark gestreuter Elektronen den Strahl, der anschließend durch Zwischen- und Projektivlinsen zur höheren Endvergrößerung aufgeweitet wird. Man verwendet einen fluoreszierend beschichteten Leuchtschirm, da das von den Elektronen erzeugte Bild nicht direkt wahrgenommen werden kann und so beim Aufprall der Elektronen sichtbares Licht emittiert.

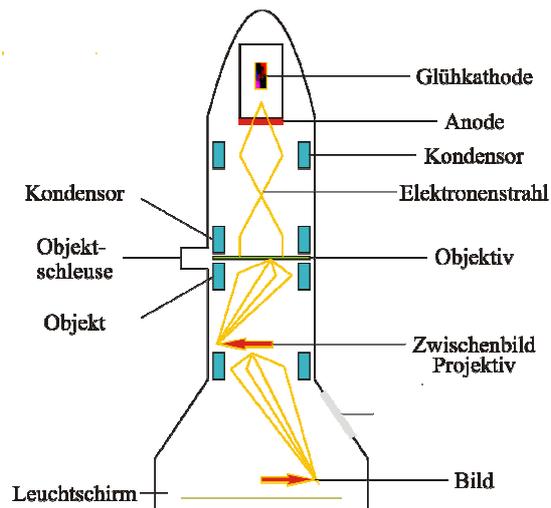


Abbildung 20: Aufbau eines Transmissions-Elektronenmikroskops.

Das letztlich in der TEM erhaltene Bild entsteht durch Beugung, wobei an Stellen mit viel Materie die Elektronen abgelenkt werden und somit nicht durch das Objektiv auf den Schirm gelangen. Daraus resultiert ein heller Schirm an Stellen mit viel Materie, ein dunkler an Stellen mit wenig Materie. Verantwortlich für den Kontrast zeigen sich Massendicke- und Elektronendichtedifferenzen in den Objekten, wodurch die Streuung der Elektronen beeinflusst wird. Deshalb werden auch schwere metallische Elemente wie Osmium oder Ruthenium zur besseren Kontrastierung verwendet<sup>131</sup>. Inzwischen gibt es auch Geräte, die durch entsprechende Korrektur Elemente sphärische Aberrationen ausgleichen und somit eine höhere Auflösung bis zur Darstellung einzelner Atome ermöglichen.

### 3.5.2. Rasterelektronenmikroskopie

Die Rasterelektronenmikroskopie (engl.: scanning electron microscopy, SEM) wird zur Darstellung von Oberflächenstrukturen im Nanometerbereich genutzt. Allerdings sind nur leitende Oberflächen darstellbar, weshalb nicht leitende in der Regel erst durch Sputtertechnik mit Gold, Platin oder Graphit bedampft werden. Die Elektronenquelle sowie das Beleuchtungs-

system sind zur TEM identisch (siehe Abbildung 21). Im Gegensatz zur Licht- und Transmissionselektronenmikroskopie erfolgt die Abbildung nicht direkt, sondern der zur Bildentstehung gebündelte Elektronenstrahl wird analog der Brownschen Röhre über die Probe geführt. Die auftreffenden Elektronen bewirken überwiegend die Emission von Sekundärelektronen aus der Probenoberfläche (siehe Abbildung 22). Im Detektor befindlichen Szintillator entstehen dadurch Lichtblitze, die von einem Photomultiplier elektrisch rückverwandelt und verstärkt werden. Diese elektrischen Signale werden auf den Bildschirm übertragen. Jeder abgerasterte Punkt auf der Probe entspricht einem bestimmten Pixel auf dem Fernsehschirm.

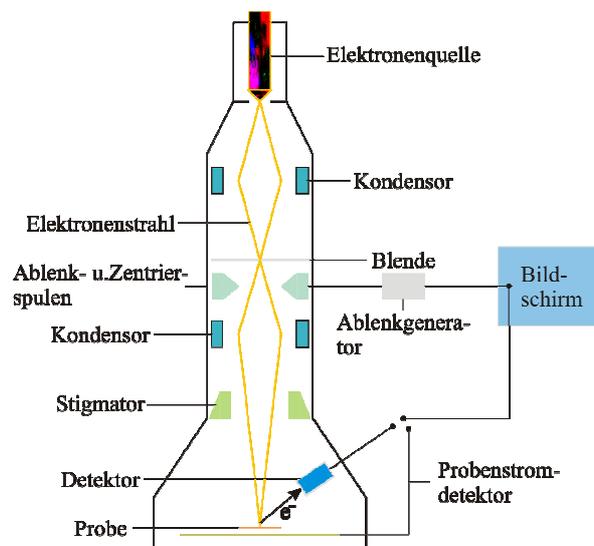


Abbildung 21: Schematischer Aufbau eines Raster-Elektronenmikroskops.

Je höher die Anzahl der gezählten Elektronen an einer Stelle ist, desto heller erscheint der entsprechende Pixel auf dem Bildschirm. Das dreidimensionale Erscheinungsbild der zu untersuchenden Präparate entsteht dadurch, dass der Detektor schräg zum Objekt angeordnet ist. Dem Detektor zugewandte Probenstellen emittieren wesentlich mehr Elektronen, wodurch sie heller erscheinen als abgewandte Stellen. Im Hinblick auf die Auflösung der SEM spielt die Wellenlänge keine Rolle, sondern der Durchmesser des Elektronenstrahls, mit dem die Oberfläche abgerastert wird.

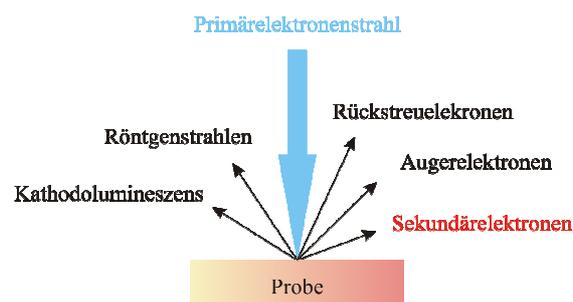


Abbildung 22: Wechselwirkung eines Elektronenstrahls mit Materie.

### 3.6. Röntgenbeugung<sup>132</sup>

Mit der Röntgenbeugung (engl.: X-Ray diffraction, XRD) kann die kristalline Struktur von Polymeren untersucht werden. Durch Hochspannung werden die aus der Kathode, welche meist ein Wolframglühdraht ist, austretenden Elektronen stark beschleunigt und auf das Anodenmaterial, aus möglichst elementreinem Metall (z.B: Cr, Fe, Cu usw.) bestehend, geschossen. Wenn die Energie dieser Elektronen hoch genug ist, kommt es zur Ionisierung der Anodenatome, wobei Elektronen aus tiefer liegenden Schalen herausgeschossen werden. Aufgrund der Instabilität dieses Zustands wird die Elektronenlücke durch Zurückfallen von Elektronen aus höheren Schalen aufgefüllt. Die Schalen besitzen definierte Energien, was zur Folge hat, dass elektromagnetische Quanten in einem engen definierten Energiebereich freigesetzt werden, die die geringe ebenfalls entstehende Bremsstrahlung überlagern. Aufgrund der vorhandenen Auswahlregel, dass die Nebenquantenzahl der aus den verschiedenen Schalen stammenden Elektronen sich nur um 1 unterscheiden darf, können bei Ionisierung der innersten Schale (K-Schale) nur p-Elektronen aus den höheren L,M,N-Schalen herunterfallen. Man spricht dann dementsprechend von  $K_{\alpha}$ ,  $K_{\beta}$  usw., je nachdem, aus welcher Schale das auffüllende Elektron stammt. Am wahrscheinlichsten ist natürlich die Auffüllung durch Elektronen der nächsten Schale, wodurch  $K_{\alpha}$ -Strahlung resultiert, dementsprechend ist  $CuK_{\alpha}$ -Strahlung mit einer Wellenlänge von 0.154 nm verwendet worden. Der Versuchsaufbau besteht neben der Probe aus einem Detektor und einer Röntgenquelle, die entweder mono- oder polychromatisch sein kann. Mit Ausnahme der Laue-Methode bei Einkristallen verwendet man monochromatische Strahlung. Das bedeutet, dass die Bremsstrahlung und der  $K_{\beta}$ -Anteil soweit wie möglich durch den Einsatz von Monochromatoren wie  $K_{\beta}$ -Filter, ebenen und gebogenen Kristallmonochromatoren oder einem Göbel-Spiegel unterdrückt werden. Die zu untersuchende Probe kann als Einkristall oder Pulver vorliegen. Bei der Detektion kann man zwischen photographischen Filmen, Bildspeicherplatten und elektrooptischen Detektoren unterscheiden. Dabei lassen sich letztere in Gasproportionalzähler, Szintillationszähler, Si(Li)-Festkörperdetektor sowie ortsempfindliche und Flächendetektoren (OED) untergliedern<sup>132</sup>. Alle diese Möglichkeiten sind untereinander kombinierbar und ergeben so eine große Variationsmöglichkeit bei der Röntgenbeugung. Bei der Röntgenstrahlung lassen sich die gleichen Beugungsphänomene wie bei anderen elektromagnetischen Wellen oder Licht, welches an einem optischen Gitter gebeugt wird, beobachten. Grundlage dieser Erscheinung ist die kohärente elastische Streuung von Photonen an Elektronen der Atome, welche den Analyten bilden. Die für Beugung auftretende Voraussetzung, dass der Gitterlinienabstand des Beugungsgitters in der Größenordnung der Strahlungswellenlänge sein muss, ist mit der Röntgenstrahlung inso-

fern gegeben, da die Wellenlänge von 1 pm - 10 nm in der Dimension von interatomaren Abständen liegt. Aus diesem Grund wirkt ein Kristall mit seiner periodischen Struktur als dreidimensionales Beugungsgitter und kann als Stapel von reflektierenden Ebenen im Abstand  $d$  angesehen werden. Das durch die einfallende Röntgenstrahlung erzeugte elektromagnetische Feld ist Ursache dafür, dass die zur Schwingung gebrachten Elektronen der Atome kugelförmige Wellen, sogenannte Sekundärwellen, gleicher Frequenz und somit auch gleicher Wellenlänge ausstrahlen. Die Wellenzüge benachbarter Streuzentren interferieren untereinander und unter bestimmten Umständen kommt es zur Beugungsmaxima erzeugenden konstruktiven Interferenz. Je nachdem, wie der Abstand unter den Atomen ist, resultiert daraus ein differenter Gangunterschied für die neu entstandenen Wellen. Bei einem Kristall tritt konstruktive Interferenz nur für bestimmte Winkel ein, nämlich dann, wenn die Weglängendifferenz  $AB + BC$  der Strahlen einem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge entspricht. Dies wird durch die aus Abbildung 23 abgeleitete Bragg-Gleichung folgendermaßen beschrieben:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \Theta$$

$\lambda$ : Wellenlänge der Röntgenstrahlung

$d$ : Abstand der Netzebene

$\Theta$ : Winkel, unter dem die Strahlung auf die Netzebene trifft

Somit lässt sich sagen, dass konstruktive Interferenz dann auftritt, wenn die durch Beugung an zwei Netzebenen mit Abstand  $d$  entstandenen zwei Röntgenstrahlen einen Gangunterschied haben, der einem ganzzahligen Vielfachen der Strahlungswellenlänge entspricht. Der Ablenkungswinkel, der aus konstruktiver Interferenz entstandenen Wellen im Hinblick auf den einfallenden Strahl ist  $2\Theta$ . Ist die Wellenlänge  $\lambda$  bekannt, lässt sich der Abstand der Netzebenen  $d_{hkl}$  berechnen. Dabei stellen  $hkl$  die Millerschen Indizes, die die Netzebenenchar im reziproken Gitter angeben, dar.

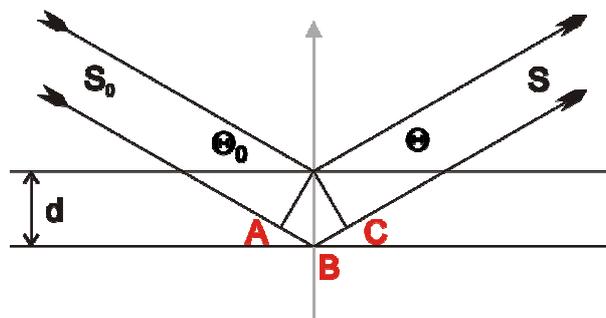


Abbildung 23: Beugungsvorgang an Netzebenenchar nach Bragg.

### 3.7. $^{13}\text{C}$ -Festkörper-Kernspinresonanz-Spektroskopie

Die magnetische Kernspinresonanz-Spektroskopie (engl.: Nuclear Magnetic Resonance: NMR) ist heute eine der bedeutendsten Methoden zur Strukturaufklärung. Das Verfahren kann bei Atomkernen, die aufgrund einer speziellen Kombination an Protonen und Neutronen einen von null verschiedenen Kernspin haben, angewendet werden. Dabei werden bei der NMR Übergänge zwischen Energieniveaus durch Einstrahlen einer elektromagnetischen Strahlung im Radiofrequenzbereich unter Einfluss eines äußeren homogenen Magnetfelds induziert. Das Verfahren der Festkörper-NMR macht chemische Verbindungen, welche vollkommen unlöslich sind (z.B.: PEDOT), derselben Strukturaufklärung zugänglich. Allerdings ist bei der Festkörper-NMR die normal in Flüssigkeiten angewandte Puls-Fourier-Transform-Technik (PFT) nicht ausreichend, um hochaufgelöste Spektren zu erhalten, daher erhält man breite und undifferenzierte Signale. Verantwortlich dafür zeigt sich die Anisotropie der chemischen Verschiebung (engl.: Chemical Shift Anisotropy, CSA) sowie der direkten dipolaren Kopplung. Die CSA ist richtungsabhängig und kann daher je nach Orientierung zum äußeren Magnetfeld  $B_0$  unterschiedliche Werte annehmen. Jede mögliche Orientierung einer Struktureinheit führt zu einer anderen Resonanzfrequenz, da die chemische Verschiebung von der Abschirmung des Kernes abhängt und die Abschirmung wiederum richtungsabhängig ist. Die CSA hängt von der Symmetrie der Umgebung der Kerne ab. So besitzen  $\text{sp}^3$ -hybridisierte Kohlenstoffatome z.B. eine höhere Symmetrie als  $\text{sp}^2$ -hybridisierte und daraus resultierend schärfere Signale. Die Brownsche Molekularbewegung ist verantwortlich dafür, dass in Flüssigkeiten die Moleküle einer so starken Translation und Rotation unterliegen, dass der richtungsabhängige Teil aller Wechselwirkungen ausgemittelt wird und der isotrope Anteil übrig bleibt<sup>133</sup>. Dies ist im Festkörper nicht möglich und die CSA ist vom Winkel zwischen dem Magnetfeld und der Hauptachse des Moleküls abhängig. Die Stärke der Dipol-Dipol-Wechselwirkung, hervorgerufen durch die gegenseitige Beeinflussung der durch die magnetischen Momente benachbarter Kerne hervorgerufenen lokalen Felder, hängt einerseits vom Abstand der beiden Dipole und andererseits von deren Orientierung zueinander ab. Es handelt sich dabei um eine direkte Wechselwirkung, die durch den Raum geht und somit inter- oder intramolekularen Ursprungs sein kann. Während die homonukleare dipolare Kopplung genauso wie die direkte Kopplung aufgrund der relativ niedrigen natürlichen Häufigkeit von 1,1%, welche benachbarte  $^{13}\text{C}$ -Atome sehr unwahrscheinlich macht, vernachlässigt werden kann, verursacht die heteronukleare dipolare Kopplung breitere Signale. Während die Abstandsabhängigkeit der dipolaren Kopplung durch die Proportionalität zu  $r^{-3}$  gegeben ist, zeigt sich die Winkelabhängigkeit im Term  $3\cos^2\Theta-1$ . Ebenso tritt bei der CSA ein Zusammenhang mit

dem Term  $3\cos^2\Theta-1$  auf. Da im Vergleich zu Flüssigkeiten, in welchen durch sehr schnelle Molekülbewegungen die Arithmetik einen Mittelwert von  $3\cos^2\Theta-1 = 0$  zeigt, die Molekülbewegung nicht ausreicht,  $3\cos^2\Theta-1$  auszumitteln, muss dies mechanisch geschehen. Stellt man nun zwischen dem äußeren Magnetfeld und der Rotationsachse einen einer Diagonalen in einem Würfel entsprechenden Winkel von  $54,7^\circ$  ein, so resultiert daraus, dass der Term 0 wird. Ist die Drehung hinreichend schnell, werden im zeitlichen Mittel alle Spins diesen Winkel zum statischen Magnetfeld einnehmen und so die Anisotropie durch das Magic Angle Sample Spinning (MAS)-Verfahren, welches von Andrew<sup>134, 135</sup> und Lowe<sup>136</sup> entwickelt worden ist, eliminiert. Ist die Rotationsfrequenz zu niedrig, sind am isotropen Signal Satellitenlinien oder Rotationsbanden bei ganzzahligen Vielfachen der Rotationsfrequenz zu beobachten, desweiteren ist dann die Intensität der isotropen chemischen Verschiebung gering. Die erforderliche Drehzahl um die Dipolverbreiterung zu eliminieren ist meist nicht möglich, weshalb Doppelresonanz-Experimente in Form von Spinentkopplung durchgeführt werden. Die dipolare Kopplung kann somit genauso wie die skalare Kopplung, die über Bindungen hinweg erfolgt, durch Protonen-Breitband-Entkopplung, die in Spektren nullter Ordnung resultiert, eliminiert werden. Die lange Relaxationszeit von  $^{13}\text{C}$ -Atomen im Festkörper ist von Nachteil, da mit dem Mehrfachimpulsverfahren hohe Signalintensitäten nur erreicht werden, falls die Zeit zwischen den Impulsen im Vergleich zur Relaxationszeit lang ist. Dadurch haben die  $^{13}\text{C}$ -Spins genug Zeit, um für eine erneute Anregung in den Grundzustand zurückzukehren und somit die Spinsysteme wieder Boltzmann-verteilt sind. Sehr lange Relaxationszeiten bewirken daher lange Wartezeiten zwischen den Impulsen, um ausreichende Intensität zu erhalten. Im Gegensatz zu einem  $^1\text{H}$ -Atom, welches ein großes gyromagnetisches Verhältnis  $\gamma$  und zudem eine große natürliche Häufigkeit besitzt, liegt ein  $^{13}\text{C}$ -Atom in geringer natürlicher Häufigkeit vor und hat zudem ein kleines  $\gamma$ . Zur Verbesserung der Intensität der Signale wird mittels Kreuzpolarisation (engl.: cross polarization, CP) Magnetisierung von empfindlichen und zahlreich vorhandenen Kernen auf insensitive Kerne übertragen<sup>137, 138</sup>. Dabei wird durch Hochfrequenzimpulssequenzen Polarisierung von den angeregten  $^1\text{H}$ -Kernen auf die beobachteten  $^{13}\text{C}$ -Kerne übertragen. Durch die Kombination von MAS-Technik mit Kreuzpolarisation und Entkopplung erhält man hochaufgelöste Spektren.

## 4. Versuchsdurchführung

### 4.1. Synthese von bioabbaubaren und biokompatiblen Polymerpartikeln

#### 4.1.1. Durchführung der $\epsilon$ -Caprolacton Miniemulsionen

##### *Chemikalien*

Das von Aldrich (99%) gekaufte cyclische Monomer  $\epsilon$ -Caprolacton wurde nach zweitägigem Rühren über  $\text{CaH}_2$  (Fluka, > 95%) unter Schutzgas abdestilliert und über Molsieb ( $3\text{\AA}$ ) aufbewahrt.  $\epsilon$ -Caprolactam (Aldrich, 99+%) und *N*-Isopropylacrylamid (NIPAM) (Aldrich, 97%) wurden vor Gebrauch zweimal aus Cyclohexan (VWR) umkristallisiert und anschließend am Vakuum getrocknet. Die verwendeten organischen Lösungsmittel Cyclohexan und Isopar M (Caltic) wurden zwei Tage über  $\text{CaH}_2$  getrocknet. Cyclohexan wurde darauf unter Schutzgas, Isopar M unter reduziertem Druck abdestilliert. DMSO (VWR) wurde einen Tag über  $\text{CaH}_2$  gerührt und anschließend unter reduziertem Druck abdestilliert.  $\text{CaH}_2$  (Fluka, >95%) wurde ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Acetonitril wurde mit NaH-Dispersion und nach Abdestillieren unter Schutzgas mit  $\text{P}_2\text{O}_5$  unter Rückfluss gekocht und nach erneutem Abdestillieren unter Schutzgas über Molsieb  $3\text{\AA}$  gelagert. Acetamid (98+%) von Aldrich kam ohne weitere Aufreinigung zum Einsatz. Die eingesetzten Initiatoren Titanbutylat (Aldrich, 97%) und Titanpropylat (Aldrich, 98%) wurden ohne weitere Aufreinigung verwendet. Zudem kam Ethylmagnesiumbromid (1 M THF-Lösung) als Initiator, wie von Acros erhalten, zum Einsatz.

Das als Tensid eingesetzte Blockcopolymer Poly[(butylen-co-ethylen)-*b*-(ethylenoxid)], bestehend aus einem hydrophoben Poly(butylen-co-ethylen)-Anteil ( $M_w = 3900\text{ g/mol}$ ) und einem hydrophilen Poly(ethylenoxid)-Block, wurde ausgehend von in THF gelöstem Kraton liquid (Shell) durch die Zugabe von Ethylenoxid (Messer, 99,8%) mit der Phosphazenen-Base 1-*tert*.-Butyl-4,4,4-tris(dimethyl-amino)-2,2-bis-[tris-(dimethylamino)-phosphoranyliden]-catenadi-(phosphazenen) (Fluka, 1 M in *n*-Hexan) ( $\text{P}_4$ -*t*-Bu) unter typisch anionischen Versuchsbedingungen so synthetisiert, dass ein Molekulargewicht von  $M_n = 12\,000\text{ g/mol}$  (gegen Polystyrolstandard) resultiert. Es wurde Vakuum-getrocknetes Poly[(butylen-co-ethylen)-*b*-(ethylenoxid)], P(B/E-*b*-EO), aufgrund der guten Stabilisierung inverser Emulsionen und seiner Robustheit gegenüber dem gebildeten  $\epsilon$ -Caprolactamat als Tensid verwendet.

*Synthese der bioabbaubaren Polymerpartikel*

In einem Septenglas wurden 36.0 mg (0.318 mmol)  $\epsilon$ -Caprolactam mit 161 mg (21.0 mg EtMgBr, 0.158 mmol) EtMgBr-THF-Lösung (1 M) unter Schutzgas versetzt. Zur Vervollständigung der dispersen Phase gab man 600 mg (5.26 mmol)  $\epsilon$ -Caprolacton und 200 mg DMSO dazu. Nach Vereinigung mit der kontinuierlichen Phase, bestehend aus variierenden Tensidmengen in 7.5 g Isopar M (siehe Tabelle 2), wurde ½ h gerührt. Anschließend wurde die Makroemulsion 4 min (10 s Puls/10 s Pause) unter Eiskühlung, die eine vorzeitige Polymerisation verhindert, beschallt (1/4 Zoll, 70%). Durch den Transfer des das Heterophasensystem beinhaltende Septenglas in ein Ölbad (80 °C) erfolgte die Polymerisation innerhalb von 2 h. Der Fortlauf der Polymerisation sowie der Umsatz der Reaktion wurde mit Hilfe von <sup>1</sup>H-NMR bestimmt, wobei Methanol zur Terminierung der Aliquote herangezogen wurde. Durch Zentrifugation der Dispersion wurde der Feststoff abgetrennt und anschließend durch Waschen mit Wasser und Cyclohexan vom Monomer, Oligomeren und Resten der kontinuierlichen Phase befreit. Abschließend wurde der erhaltene Feststoff im Vakuum getrocknet.

Tabelle 2: Parameter der Miniemulsionen mit Lactamat als Initiator.

Probenname	Verhältnis DMSO /Monomer [w/w]	Disperse Phase [%] <sup>a</sup>	P(B/E- <i>b</i> -EO) [%] <sup>b</sup>
Variation des Tensidgehalts			
CapL4	1/3	10.7	4
CapL5	1/3	10.7	5
CapL6	1/3	10.7	7
CapL7	1/3	10.7	10
CapL8	1/3	10.7	12
Variation des polaren Lösungsmittels in den Tropfen: Acetonitril			
CapL11	1/3	10.7	5
Variation des kontinuierlichen Phasentyps: Cyclohexan			
CapL12	1/3	10.7	5
Variation des Verhältnisses des Monomers zu DMSO			
CapL13	1/6	9.3	5
CapL14	1/1	10.7	5
Variation des Anteils der dispersen Phase			
CapL15	1/3	16	5
Änderung der Initiatormenge: 5 mol-% statt 3 mol-%			
CapL16	1/3	10.7	5
Einsatz von Acetamid als zusätzliches Hydrophil			
CapL17	1/3	10.7	5

<sup>a</sup>: bezogen auf kontinuierliche Phase [Gew.-%]; <sup>b</sup>: bezogen auf disperse Phase [Gew.-%].

*Herstellung von Polyesterhybridpartikeln*

Zur Herstellung der inneren Phase wurden neben 300 mg (2.63 mmol)  $\epsilon$ -Caprolacton und 300 mg NIPAM (2.65 mmol) noch der Initiator, bestehend aus 38.0 mg (0.336 mmol)  $\epsilon$ -Caprolactam und 160 mg (20.9 mg EtMgBr, 0.157 mmol) EtMgBr-THF-Lösung, in 300 mg DMSO unter Schutzgas gelöst. Dazu wurde eine aus 45 mg Tensid und 7.5 g Cyclohexan bestehende kontinuierliche Phase gegeben. Nachdem die Makroemulsion  $\frac{1}{2}$  h bei 2000 rpm gerührt worden ist, wurde mittels 4 min (10 s Puls/10 s Pause) Ultraschallanwendung (1/4 Zoll, 70%) die Miniemulsion erstellt. Abschließend fand bei 60 °C innerhalb von 2.5 h die Polymerisation statt. Die Beobachtung des Umsatzes erfolgte über  $^1\text{H-NMR}$  und abschließend wurde das nach Zentrifugation abgetrennte Polymer mit Wasser sowie Cyclohexan gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet.

*Redispergierung*

Es wurden Dispersionen mit Cyclohexan nach den beschriebenen Versuchsdurchführungen angefertigt, wobei die Polymerisation bei 60 °C erfolgte. Anschließend wurden 1 g der Dispersion in 5 g einer 0.3% wässrigen SDS-Lösung miniemulgiert (1 min, 1/4 Zoll, 50%) und Cyclohexan bei RT über Nacht verdampft.

 $\epsilon$ -Caprolacton:

Sdp.: 99 °C.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta = 4.17$  (t, 2H,  $-\text{CH}_2$ ), 2.58 (m, 2H,  $-\text{CH}_2$ ), 1.82-1.77 (m, 2H,  $-\text{CH}_2$ ), 1.74-1.66 (m, 4H,  $-\text{CH}_2$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta = 176.1, 69.1, 34.4, 29.1, 28.7, 22.7$ .

Poly( $\epsilon$ -caprolacton):

Smp.: 57 °C.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta = 4.04$  (t, 2H,  $-\text{CH}_2$ ), 2.29 (t, 2H,  $-\text{CH}_2$ ), 1.67-1.59 (m, 2H,  $-\text{CH}_2$ ), 1.40-1.33 (m, 4H,  $-\text{CH}_2$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta = 173.5, 64.1, 34.1, 28.3, 25.5, 24.5$ .

#### 4.1.2. Präparation des in Miniemulsion polymerisierten Copolymers Poly( $\epsilon$ -caprolacton-co- $\epsilon$ -caprolactam)

##### *Chemikalien*

Das Monomer  $\epsilon$ -Caprolacton wurde von Aldrich (99%) bezogen und nach zwei Tagen Röhren über  $\text{CaH}_2$  (Fluka, > 95%) unter Schutzgas abdestilliert. Das zudem bei der Copolymerisation verwendete  $\epsilon$ -Caprolactam wurde von Aldrich (99+%) gekauft und nach zweimaligem Umkristallisieren aus Cyclohexan (VWR) im Vakuum getrocknet. Der eingesetzte Aktivator *N*-Acetyl- $\epsilon$ -caprolactam (ABCR, 99 %) wurde ohne weitere Aufreinigung verwendet. Der Initiator der Polymerisation Ethylmagnesiumbromid wurde als 1 M THF-Lösung von Acros erworben. Dimethylsulfoxid (DMSO) (VWR) wurde einen Tag über  $\text{CaH}_2$  getrocknet, anschließend unter reduziertem Druck abdestilliert. Acetonitril (VWR) wurde über Natriumhydrid-Dispersion und anschließend unter Schutzgas abdestilliert. Darauf wurde noch mit  $\text{P}_2\text{O}_5$  unter Rückfluss gekocht, dann abermals unter Schutzgas abdestilliert und abschließend das Lösungsmittel über Molekularsieb 3 Å gelagert. Acetamid (98+%) wurde von Aldrich bezogen und nicht weiter aufgereinigt.

Es wurde Vakuum-getrocknetes Poly[(butylen-co-ethylen)-*b*-(ethylenoxid)], P(B/E-*b*-EO), aufgrund der guten Stabilisierung inverser Emulsionen und seiner Robustheit gegenüber dem gebildeten  $\epsilon$ -Caprolactamat als Tensid verwendet. Das verwendete Paraffinöl Isopar M wurde von Caltic bezogen, während Cyclohexan von VWR bezogen wurde. Beide Kohlenwasserstoffe wurden zwei Tage über  $\text{CaH}_2$  getrocknet und während Cyclohexan unter Schutzgas abdestilliert wurde, erfolgte dies bei Isopar M unter reduziertem Druck.  $\text{CaH}_2$  (Fluka, >95%) wurde ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.

##### *Synthese der Copolymerpartikel*

Eine typische Miniemulsionspolymerisation erfolgte, indem zur Herstellung der kontinuierlichen Phase verschiedene Mengen an P(B/E-*b*-EO) in 7.5 g des gewöhnlich verwendeten Isopar M (siehe Tabelle 3) gelöst wurden. Zur Erstellung der polaren Phase wurden 200 mg (1.77 mmol)  $\epsilon$ -Caprolactam mit 150 mg (19.6 mg EtMgBr, 0.147 mmol) EtMgBr-THF Lösung (1 M) unter Schutzgas versetzt und darauffolgend in 200 mg DMSO bei RT gelöst. Zu der erhaltenen Lösung gab man zur Vervollständigung der dispersen Phase neben 400 mg (3.50 mmol)  $\epsilon$ -Caprolacton noch 12.0 mg (0.0773 mmol) *N*-Acetyl- $\epsilon$ -caprolactam. Des Weiteren wurde für einige Experimente zur polaren Phase zusätzlich Acetamid als weiteres osmo-

tisches Reagenz hinzugegeben. Anschließend wurden beide Phasen vereinigt und zur Voremulgierung 10 min (2000 rpm) lang gerührt. Die Miniemulsion wurde dann durch Ultraschallanwendung (Branson sonifier W450 Digital, 1/4 Zoll) für 4 min mit sich wiederholenden 10 s Pulsen, die durch 10 s Ruhephasen unterbrochen wurden, bei einer 70% Amplitude unter Polymerisation vorbeugender Eiskühlung hergestellt. Die Miniemulsion wurde darauf sofort bei 80 °C im Ölbad innerhalb von 1.5 h polymerisiert. Der Fortgang wie auch der Umsatz der Polymerisation wurde mit <sup>1</sup>H-NMR-Messungen überprüft. Der Copolymerfeststoff wurde mittels Zentrifugation abgetrennt und durch Waschen mit Wasser von den Monomeren sowie Oligomeren befreit. Abschließend wurde der Feststoff mit Cyclohexan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Tabelle 3: Miniemulsionen der Copolymerisation des cyclischen Lactons und Lactams.

Probenname	Verhältnis DMSO /Monomer [w/w]	Verhältnis ε-Caprolacton/ε-Caprolactam [w/w]	Disperse Phase [%] <sup>a</sup>	P(B/E-b-EO) [%] <sup>b</sup>
Variation des Tensidgehalts				
LacLam48	1/3	2/1	10.7	4
LacLam45	1/3	2/1	10.7	5
LacLam49	1/3	2/1	10.7	7
LacLam44	1/3	2/1	10.7	10
LacLam46	1/3	2/1	10.7	15
LacLam43	1/3	2/1	10.7	50
Voremulgierung mit Ultraturax				
LacLam50	1/3	2/1	10.7	5
Variation des polaren Lösungsmittels in den Tropfen: Acetonitril				
LacLam58	1/3	2/1	10.7	5
Variation des kontinuierlichen Phasentyps: Cyclohexan				
LacLam54	1/3	2/1	10.7	5
LacLam64	1/3	2/1	18.7	5
Variation des Verhältnisses der beiden Monomere				
LacLam60	1/5	4/1	9.6	5
LacLam59	1/4	3/1	10	5
LacLam61	1/2	1/1	12	5
LacLam62	2/3	1/2	13.3	5
LacLam63	3/4	1/3	14	5
Variation der Menge an disperser Phase				
LacLam57	1/3	2/1	18.7	5
Änderung der Initiatormenge: 2 mol-% statt 3 mol-%				
LacLam53	1/3	2/1	10.7	5
Polymerisation ohne den Aktivator <i>N</i> -Acetyl-ε-caprolactam				
LacLam55	1/3	2/1	10.7	5
LacLam56	1/25	2/1	8.3	5

Einsatz von Acetamid als zusätzliches Hydrophil				
LacLam51	1/3	2/1	10.7	5
Inverse Beschallung durch Becherresonator				
LacLam65	1/3	2/1	10.7	5

<sup>a</sup>: hinsichtlich der kontinuierlichen Phase [Gew.-%]; <sup>b</sup>: im Bezug auf die disperse Phase [Gew. %].

### Redispergierung

Zur Herstellung der polaren Phase wurden 200 mg (1.77 mmol)  $\epsilon$ -Caprolactam mit 161 mg (21.0 mg EtMgBr, 0.158 mmol) EtMgBr-THF-Lösung (1 M) unter Schutzgas versetzt und anschließend in 200 mg DMSO gelöst. Zur erhaltenen Lösung gab man 400 mg (3.50 mmol)  $\epsilon$ -Caprolacton und 12.0 mg (0.0773 mmol) *N*-Acetyl- $\epsilon$ -caprolactam. Die polare Phase wurde daraufhin mit einer aus 40 mg P(E/B-*b*-EO) in 7.5 g Cyclohexan erstellten kontinuierlichen Phase vereinigt und zur Voremulgierung 10 min gerührt. Mittels Ultraschallanwendung (4 min (10 s Puls/10 s Pause), 1/4 Zoll, 70%) erfolgte die Bildung der Miniemulsion. Diese wurde in ein Ölbad bei 60 °C transferiert und innerhalb von 2.5 h polymerisiert. Zu 1 g der somit erhaltenen inversen Miniemulsion gab man 5 g einer 0.3% wässrigen SDS-Lösung. Die erhaltene direkte Emulsion wurde darauf geschallt (1min, 1/4 Zoll, 50%), bevor über Nacht bei RT das enthaltene Cyclohexan verdampft wird.

### LacLam18:

In einem Septenglas wurden 2.53 g (22.4 mmol)  $\epsilon$ -Caprolactam mit 228 mg (29.7 EtMgBr, 0.223 mmol) EtMgBr-THF Lösung (1 M) unter Schutzgas versetzt und darauf in ein Ölbad (180°C) transferiert. Zur Polymerisation wurden noch 35 mg (0.226 mmol) *N*-Acetyl- $\epsilon$ -caprolactam hinzugegeben.

### $\epsilon$ -Caprolacton:

Sdp.: 99 °C.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm):  $\delta$  = 4.17 (t, 2H, -CH<sub>2</sub>), 2.58 (t, 2H, -CH<sub>2</sub>), 1.82-1.77 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>), 1.74-1.66 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm):  $\delta$  = 176.1, 69.1, 34.4, 29.1, 28.7, 22.7.

Poly( $\epsilon$ -caprolacton):

Smp.: 57 °C.

 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta = 4.04$  (t, 2H,  $-\text{CH}_2$ ), 2.29 (t, 2H,  $-\text{CH}_2$ ), 1.67-1.59 (m, 2H,  $-\text{CH}_2$ ), 1.40-1.33 (m, 4H,  $-\text{CH}_2$ ). $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta = 173.5, 64.1, 34.1, 28.3, 25.5, 24.5$ . $\epsilon$ -Caprolactam:

Smp.: 73 °C.

 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta = 7.08$  (s, 1H,  $-\text{NH}$ ), 3.13 (q, 2H,  $-\text{CH}_2$ ), 2.38 (t, 2H,  $-\text{CH}_2$ ), 1.71-1.66 (m, 2H,  $-\text{CH}_2$ ), 1.64-1.54 (m, 4H,  $-\text{CH}_2$ ). $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta = 179.3, 42.6, 36.6, 30.5, 29.6, 23.1$ . $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CF}_3\text{COOD}$ , ppm):  $\delta = 4.18$  (t, 2H,  $-\text{CH}_2$ ), 2.54 (t, 2H,  $-\text{CH}_2$ ), 1.69-1.63 (m, 2H,  $-\text{CH}_2$ ), 1.62-1.54 (m, 4H,  $-\text{CH}_2$ ). $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CF}_3\text{COOD}$ , ppm):  $\delta = 188.0, 74.4, 35.9, 30.2, 30.0, 24.0$ .Poly( $\epsilon$ -caprolactam):

Smp.: 220 °C.

 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CF}_3\text{COOD}$ , ppm):  $\delta = 3.56$  (t, 2H,  $-\text{CH}_2$ ), 2.82 (t, 2H,  $-\text{CH}_2$ ), 1.93-1.87 (m, 2H,  $-\text{CH}_2$ ), 1.82-1.73 (m, 4H,  $-\text{CH}_2$ ). $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CF}_3\text{COOD}$ , ppm):  $\delta = 186.5, 46.7, 34.5, 31.2, 27.9, 23.4$ .

## 4.1.3. Polymerisation von L-Lactid Partikeln in Heterophase

*Chemikalien*

(3S)-*cis*-3,6-Dimethyl-1,4-dioxan-2,5-dion (L-Lactid) wurde von Aldrich (98%) bezogen und vor Gebrauch zweimal aus Ethylacetat (VWR) umkristallisiert sowie abschließend im Vakuum getrocknet. Die eingesetzten Initiatoren EtMgBr (Acros, 1 M in THF-Lösung) sowie Lithium-*t*-butoxid (Aldrich, 1M in Hexan) wurden ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. DMSO (Merck) wurde 24 h über  $\text{CaH}_2$  (Fluka, >95%), welches ohne weitere Behandlung eingesetzt wurde, getrocknet und anschließend unter reduziertem Druck abdestilliert. Die verwendeten Kohlenwasserstoffe Cyclohexan (VWR) und Isopar M (Caltic) wurden 48 h über  $\text{CaH}_2$  getrocknet und unter Schutzgas bzw. Vakuum abdestilliert. P(B/E-*b*-EO) wurde als Blockcopolymer zur Stabilisierung der Heterophasensysteme eingesetzt.

*Synthese von Poly(L-lactid)partikeln in „Mikroemulsion“*

Zur Bildung der unpolaren Phase wurden variierende Mengen an P(B/E-*b*-EO) in 7.5 g Isopar M gelöst (siehe Tabelle 4). Zur entstandenen Lösung gab man 62.0 mg (6.71 mg, 0.0838 mmol) des Initiators Lithium-*t*-butoxid in Form einer *n*-Hexan-Lösung. Die so erhaltene Paraffinölphase wurde zur dispersen Phase, die aus 400 mg DMSO und 400 mg (2.78 mmol) L-Lactid besteht, gegeben und anschließend bei RT gerührt. Dabei wurde ständig unter Schutzgas gearbeitet. Die Polymerisation erfolgte dabei innerhalb einer Stunde. Die Analyse des Polymerisationsprozesses wurde mittels <sup>1</sup>H-NMR verfolgt. Die erhaltenen Polymerpartikel wurden mittels Ultrazentrifugation abgetrennt. Darauf wurde der erhaltene Feststoff mit Hilfe von Wasser und Cyclohexan aufgereinigt und abschließend im Vakuum getrocknet.

Tabelle 4: Parameter der L-Lactid-„Mikroemulsionen“.

Probenname	Verhältnis Monomer/DMSO [w/w]	Disperse Phase [%] <sup>a</sup>	P(B/E- <i>b</i> -EO) [%] <sup>b</sup>
LidEmu3	1/1	10.7	7
LidEmu1	1/1	10.7	10
LidEmu2	1/1	10.7	12
Anderer kontinuierlicher Phasentyp: Cyclohexan			
LidEmu4	1/1	10.7	10

<sup>a</sup>: hinsichtlich der kontinuierlichen Phase [Gew.-%]; <sup>b</sup>: im Bezug auf die disperse Phase [Gew.-%].

*Synthese der Poly(L-lactid)partikel in Miniemulsion:*

Zur Herstellung der polaren Phase wurden 400 mg (2.78 mmol) an L-Lactid und mit 85.1 mg EtMgBr-THF-Lösung (11.1 mg EtMgBr, 0.0832 mmol) versetzte 21.1 mg (0.187 mmol) ε-Caprolactam in 500 mg DMSO unter Schutzgas gelöst. Bei einigen Versuchen wurden 32 mg Acetamid in der dispersen Phase als zusätzliches osmotisches Reagenz verwendet (siehe Tabelle 5). Zur Herstellung der kontinuierlichen Phase wurden verschiedene Mengen an Tensid in 7.5 g Isopar M gelöst (siehe Tabelle 5). Nach Vereinigung der beiden Phasen wurde zur Voremulgierung gerührt und mittels Ultraschallanwendung (1/4 Zoll, 70%) für 2 min (10 s Puls/5 s Pause) wurde die Miniemulsion unter Eiskühlung, um Polymerisation vorzubeugen, erhalten. Die Analyse des Umsatzes erfolgte über <sup>1</sup>H-NMR, wobei Methanol als Terminierungsreagenz verwendet wird. Der über Ultrazentrifugation abgetrennte Feststoffan-

teil der Proben wurde mit Wasser sowie Cyclohexan aufgereinigt und zum Abschluss im Vakuum getrocknet.

Tabelle 5: Zusammensetzung der L-Lactid-Miniemulsionen.

Probenname	Verhältnis DMSO /Monomer [w/w]	Disperse Phase [%] <sup>a</sup>	P(E/B- <i>b</i> -EO) [%] <sup>b</sup>
Variation des Tensidgehalts			
LLid1	4/5	12	4
LLid2	4/5	12	5
LLid3	4/5	12	7
LLid4	4/5	12	10
LLid5	4/5	12	12
Variation des Verhältnisses des Monomers zu DMSO			
LLid6	1/1	10.7	7
Variation des Anteils der dispersen Phase			
LLid7	4/5	15	7
Änderung der Initiatormenge: 2 mol-% statt wie bisher 3 mol-%			
LLid8	4/5	12	7
Einsatz von Acetamid als zusätzliches Hydrophil			
LLid9	4/5	12	7

<sup>a</sup>: im Bezug auf die kontinuierliche Phase [Gew.-%]; <sup>b</sup>: bezogen auf die Menge der dispersen Phase [Gew.-%].

#### *Redispergierung der Polymerpartikel*

Zur Erstellung der dispersen Phase wurden 400 mg (2.78 mmol) L-Lactid in 400 mg DMSO unter Schutzgas gelöst. Dazu gab man eine unpolare Lösung bestehend aus 40 mg P(E/B-*b*-EO), 7.5 g Cyclohexan und 62.0 mg (6.71 mg, 0.0838 mmol) Lithium-*t*-butoxid. Die erhaltene Mischung wurde darauf bei RT gerührt und nach Vervollständigung der Polymerisation wurden 1 g der erhaltenen Dispersion mit 5 g Wasser, welches 15 mg SDS enthielt, versetzt. Nach darauffolgendem Rühren wurde die erhaltene wässrige Emulsion am Ultraschallstab (1 min, 1/4 Zoll, 50%) beschallt. Das erhaltene Heterophasensystem wurde bei RT über Nacht gerührt, um das Cyclohexan vollständig zu verdampfen.

L-Lactid:

Smp.: 91 - 92 °C.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ = 5.04 (q, 2H, -CH), 1.66 (d, 6H, -CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ = 167.3, 72.4, 15.8.

Poly(L-lactid)

Smp.: 140 °C.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta = 5.16$  (q, 2H, -CH), 1.58 (d, 6H, - $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta = 169.6, 69.0, 16.6$ .

## 4.2. Herstellung einer Dispersion mit leitfähigem Polymer

### 4.2.1. Synthese von leitfähigen Partikeln

#### *Chemikalien*

Das zum Einsatz kommende Monomer Ethylendioxythiophen (EDOT) (Aldrich) wurde mittels Kugelrohrdestillation im Vakuum aufgereinigt. Die verwendeten Tenside Polystyrolsulfonat (PSS; Acros,  $M_w = 70\,000$  g/mol) und Dodecylbenzolsulfonsäure (DBSA; Fluka, 90%) wurden nicht weiter aufgereinigt. DL- $\alpha$ -Tocopherol wurde wie von Alfa Aesar (97%) bezogen eingesetzt. Wasserstoffperoxid (VWR, 33%),  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  (Fluka, >76%) sowie  $\text{FeSO}_4$  (Merck) wurden vor ihrem Einsatz nicht weiter aufgereinigt. Das Enzym Meerrettich-Peroxidase Typ II kam wie von Sigma (224 Purpurogallin Einheiten/mg) erhalten zum Einsatz. Des Weiteren wurden Salzsäure (VWR, 37%), Salpetersäure (Merck, 65%) und Phosphorsäure (Aldrich, 85%) ohne weitere Behandlung verwendet. Das dem Monomer EDOT entsprechende Dimer wurde wie in der Literatur beschrieben synthetisiert (siehe Abbildung 24)<sup>139</sup>, genauso das neutrale Polymer PEDOT<sup>140, 141</sup>. Die eingesetzte Nanotube-Dispersion kam wie von Bayer erhalten zum Einsatz.

#### *Synthese leitfähiger Polymerpartikel*

Es wurden unterschiedliche Mengen an Polystyrolsulfonat (PSS) bzw. Dodecylbenzolsulfonsäure (DBSA) in 20 g Wasser gelöst (siehe Tabelle 6). Zur entstandenen Lösung gab man 1 g EDOT (7.04 mmol) hinzu. Nach halbstündigem Rühren (2000 rpm) wurde die Makroemulsion am Ultraschallstab (4 min (10 s Puls/10 s Pause), 1/2 Zoll, 90%) miniemulgiert. Die Polymerisation erfolgte anschließend mittels Fentons Reagenz bei 30 °C für 18 h. Die Polymerisation des Monomers wurde mit 14.0 mg (0.0350 mmol) Eisen(III)-sulfat (und 4 mL Wasserstoffperoxid (33%,  $\rho = 1.13$  g/cm<sup>3</sup>) durchgeführt (siehe Tabelle 6). Zusätzlich wurde die verwendete Menge an Eisen(III)-sulfat und die eingesetzte Menge an Wasserstoffperoxid

bei pH = 5 sowie pH = 2, der mit Salzsäure eingestellt worden ist, variiert (siehe Tabelle 7 und Tabelle 8).

Tabelle 6: Einsatz von verschiedenen Mengen an DBSA und PSS bei pH = 5.

Probenname	Tensid DBSA [%] <sup>a</sup>	Probenname	Tensid PSS [%] <sup>a</sup>
EDOT24	25	EDOT25	25
EDOT18	46	EDOT19	46
EDOT20	76	EDOT21	75
EDOT22	100	EDOT23	100

<sup>a</sup>: bezogen auf Monomerkonzentration [Gew.-%].

Tabelle 7: Variation der eingesetzten Menge an Wasserstoffperoxid und Eisensulfat bei pH = 5 und 1 g PSS.

Probenname	Wasserstoffperoxid [mL]	Eisen(III)-sulfat [mg]	Probenname	Wasserstoffperoxid [mL]	Eisen(III)-sulfat [mg]
EDOT42	0.35	14	EDOT51	2	4
EDOT41	0.71	14	EDOT46	2	16
EDOT43	1.5	14	EDOT48	2	50
EDOT46	2	14	EDOT49	2	100
EDOT47	2.5	14	EDOT50	2	200
EDOT44	3	14			
EDOT45	6	14			

Tabelle 8: Einsatz verschiedener Katalysator- und Wasserstoffperoxidmengen bei pH = 2 und 1 g PSS.

Probenname	Wasserstoffperoxid [mL]	Eisen(III)-sulfat [mg]	Probenname	Wasserstoffperoxid [mL]	Eisen(III)-sulfat [mg]
EDOT58	1.5	50	EDOT54	2	4
EDOT59	2.5	50	EDOT53	2	15
EDOT60	3	50	EDOT55	2	54
EDOT61	4	50	EDOT56	2	101
			EDOT57	2	200

Im Folgenden wurde die anfangs erwähnte Synthese insofern modifiziert, dass zusätzlich zur dispersen Phase mit 40 mg 2,2`-Bis(3,4-ethylendioxythiophen) ein Hydrophob gegeben wurde (siehe Tabelle 9). Außerdem wird die Polymerisation statt bei 30 °C auch bei RT durchgeführt (siehe Tabelle 10).

Tabelle 9: Einsatz eines Hydrophobs in Form von BiEDOT bei 1g PSS.

Probenname	Wasserstoffperoxid [mL]	Eisen(III)sulfat [mg]
EDOT62	1.5	16mg
EDOT63	2	16mg

Tabelle 10: Variation der Polymerisationstemperatur bei 16 mg Katalysator und 1g PSS.

Probenname	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Temperatur [mL]/[°C]
EDOT64	1.5/RT
EDOT65	1.5/30
EDOT66	2.0/30

Die nachfolgenden Dispersionen wurden bei Raumtemperatur hergestellt, und bei einer konstanten Menge von 14 mg (0.0350 mmol) Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> sowie 1.5 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (33%, ρ = 1.13 g/cm<sup>3</sup>) wurde eine variierende Menge an Tensiden bei einem mit Salzsäure auf 2 eingestellten pH eingesetzt (siehe Tabelle 11).

Tabelle 11: Variation des Tensidtyps und der Tensidmenge.

Probenname	Tensid PSS [%] <sup>a</sup>	Probenname	Tensid DBSA [%] <sup>a</sup>
EDOT76	5	EDOT78	5
EDOT77	10	EDOT79	10
EDOT68	25	EDOT72	25
EDOT69	50	EDOT73	50
EDOT70	75	EDOT74	75
EDOT71	100	EDOT75	100

<sup>a</sup>: bezogen auf eingesetzte Monomermenge [Gew.-%].

Ein weiterer Parameter, der variiert wurde, war das Initiatorsystem, wobei dies sowohl in Miniemulsion als auch Emulsion erfolgte (siehe Tabelle 12). Dabei fand für die Miniemulsionen im Vergleich zur anfangs beschriebenen Ausführung nur ein Wechsel des Initiators statt, sonst erfolgten keine Modifikation hinsichtlich der Chemikalien oder Mengen. Für die Emulsionen wurde mit 156 mg (1.10 mmol) EDOT weniger Monomer eingesetzt.

Tabelle 12: Mit unterschiedlichem Initiatorsystem hergestellte Dispersionen sowie Miniemulsionen.

Probenname	Tensid [%] <sup>a</sup>	Initiatorsystem		Reaktionstemperatur [°C]
		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [mg]	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> [mg]	
Dispersion				
		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Peroxidase	
EDOT86	129	121	14	RT
EDOT96	145	120	4	4
		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Peroxidase	
EDOT90	126	133	6	RT
EDOT95	126	118	2	4
		Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	
EDOT94	130	262	4	RT
Miniemulsion				
		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	
EDOT87	129	731	14	RT
EDOT88	258	728	14	RT
EDOT89	65	724	17	RT
EDOT102	100	725	14	RT
		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Peroxidase	
EDOT91	128	728	6	RT
EDOT92	258	814	6	RT
EDOT93	64	731	6	RT
EDOT100	100	731	38	4
		Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> [g]	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> [mg]	
EDOT101	100	1.68	14	RT

<sup>a</sup>: bezogen auf eingesetzte Monomermenge [Gew.-%].

Im Weiteren wurde im Fall der Miniemulsionen der pH-Wert und die dazu eingesetzte Säure variiert (Tabelle 13). Dazu wurde die eingesetzte Menge an EDOT auf 250 mg (1.76 mmol) reduziert. Zudem wurde der eingesetzte Monomergehalt in Tabelle 14 verändert.

Tabelle 13: Variation der Säure und des eingestellten pH-Werts.

Probenname	Tensid [%] <sup>a</sup>	Initiatorsystem		Besonderheiten
		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [mg]	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> [mg]	
		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Zugabe bei pH = 0.25 (HCl)
EDOT127A	100	181	7	auf einmal
EDOT127B	100	181	7	6 Tropfen alle 20 min

EDOT127C	100	181	7	3 Tropfen alle 20 min
EDOT127D	100	181	7	1 Tropfen alle 5 min
				pH-Wert
EDOT128A	100	181	7	0.06 mit HCl
EDOT128B	100	181	7	0.31 mit HCl
EDOT128C	10	181	7	0.19 mit H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
EDOT128D	100	181	7	0.5 mit HCl
EDOT128E	100	181	7	0.69 mit HCl

<sup>a</sup>: bezogen auf eingesetzte Monomermenge [Gew.-%].

Tabelle 14: Variation des Monomergehalts.

Proben-name	Tensid [%] <sup>a</sup>	Initiatorsystem bei pH = 0.3		EDOT [mg]
		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [mg]	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> [mg]	
	DBSA			
EDOT133A	250	72.5	2.8	100
	PSS			
EDOT133B	250	72.5	2.8	100
EDOT133C	250	108	4.2	150
EDOT133D	250	181	7	250
EDOT133E	250	290	11.2	400

<sup>a</sup>: bezogen auf eingesetzte Monomermenge [Gew.-%].

Außerdem wurden nach der Modifikation weitere Versuche zur Polymerisation mittels eines Enzyms als Katalysator durchgeführt (siehe Tabelle 15). Eine typische Miniemulsion zur Herstellung leitfähiger Polymerpartikel mit Hilfe von Meerrettich-Peroxidase gestaltete sich wie folgt: Durch Lösen von 100 mg des Tensids PSS in 20 g Wasser erhielt man die kontinuierliche Phase. Nach Zugabe von 100 mg EDOT (0.704 mmol) wurde durch 1/2 h Rühren vor-emulgiert. Nach effektiven 4 min Schallen (1/2 Zoll, 90%) (jeweils 10 s Puls und 10 s Pause) wurde die Miniemulsion erhalten. Mit Hilfe von Salzsäure wurden die Miniemulsionen auf unterschiedliche pH-Werte gebracht. Durch Zugabe von in 1 mL Wasser gelösten 6 mg Meerrettich-Peroxidase (224 Purpurogallin Einheiten/mg) und 72.5 mg Wasserstoffperoxid (33%,  $\rho = 1.13 \text{ g/cm}^3$ ) wurde die Polymerisation bei 4 °C über Nacht durchgeführt. Zudem erfolgte der Zusatz von 78 mg Acetylacetonat bei einigen Experimenten.

Tabelle 15: Miniemulsionen mit Peroxidase als Katalysator bei 4 °C.

Probenname	Feststoffgehalt [%]	PSS [%] <sup>a</sup>	pH-Wert
mit Acetylacetonat			
EDOT150	1	100	1
ohne Acetylacetonat			
EDOT151	1	100	1
EDOT152	1	100	1.5
EDOT154	1	100	2
EDOT155	1	100	2.4
mit Terthiophen als Hydrophob			
EDOT156	1	100	1
mehr disperse Phase			
EDOT158	4	100	1
mit Phosphorsäure			
EDOT159	1	100	0.6
EDOT160	1	100	1
bei RT			
EDOT162	1	100	1

<sup>a</sup>: bezogen auf Monomerkonzentration [Gew.-%].

*Synthese des Dimers 2,2'-Bis(3,4-ethylenedioxythiophen) (BiEDOT):*

Smp: 183 - 185 °C.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm):  $\delta$  = 6.27 (s, 2H, ArH), 4.34-4.32 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>), 4.25-4.23 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm):  $\delta$  = 141.2, 137.0, 109.9, 97.5, 65.0, 64.6.

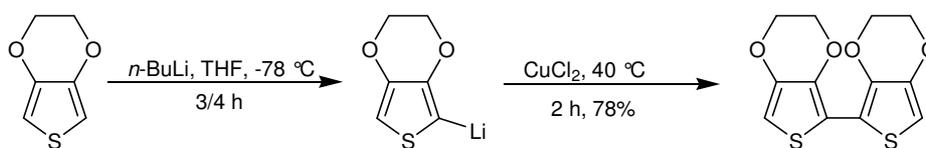


Abbildung 24: Synthese-Schema zu BiEDOT.

#### 4.2.2. Verkapselung von Nanotubes

##### *Erstellen der PEDOT-Miniemulsion (ME):*

In einem 50 mL Becherglas wurden unterschiedliche Mengen an PSS (Polystyrolsulfonat) (siehe Tabelle 16) in 20 g Wasser gelöst. Anschließend wurde der pH-Wert mit Salzsäure auf 2 eingestellt. Nach Zugabe von 1 g EDOT (7.04 mmol) wurde die erhaltene Emulsion eine halbe Stunde gerührt. Die Makroemulsion wurde darauf am Ultraschallstab (4 min (10 s/10 s), 1/2 Zoll, 90%) beschallt.

##### *Verkapselung der Kohlenstoffnanoröhrchen (C-Nanotubes, CNT)-Dispersion:*

Zu 25 g der wässrigen CNT-Dispersion (2% CNT, 0.5% PSS) gab man unterschiedliche Mengen einer EDOT-Miniemulsion (siehe Tabelle 16). Nach halbstündigem Rühren wurde die Lösung am Ultraschallstab beschallt (2 min, 1/2 Zoll, 50%) und anschließend eine weitere halbe Stunde gerührt. Abschließend wurde die Lösung ein zweites Mal am Ultraschallstab beschallt (2 min, 1/2 Zoll, 50%). Die Polymerisation wurde mit Wasserstoffperoxid und Eisen(III)sulfat für 18 h durchgeführt.

Tabelle 16: PSS-Gehalt der EDOT-Miniemulsionen sowie eingewogene Menge an EDOT-ME in den CNT-Dispersionen.

Probenname	Tensidgehalt in ME: PSS <sup>a</sup> [%]	Eingesetzte ME in CNT-Dispersion [g]
NTEDOT3	100	2.5
NTEDOT4	100	5
NTEDOT5	100	7.5
NTEDOT6	25	2.5
NTEDOT7	25	5
NTEDOT8	25	7.5
NTEDOT9	10	2.5
NTEDOT10	10	5
NTEDOT11	10	7.5

<sup>a</sup>: bezogen auf Monomerkonzentration [Gew.-%].

### 4.3. Probenpräparation zur Analyse

#### 4.3.1. Präparation der Proben zur TEM-Analyse

Zur Analyse der Polymer- und Copolymer-Partikel wurden Schnitte angefertigt. Dazu wurde ein Aliquot der erhaltenen Dispersion mit der entsprechenden kontinuierlichen Phase so verdünnt, dass man eine Dispersion mit Feststoffgehalt von 0.5% erhielt und nach Kontrastierung mit Osmiumtetroxid sowie Uranyl-Acetat und Einbettung in Epon wurden die Schnitte angefertigt. Die Messungen wurden am Philips Em400 mit 80 kV durchgeführt.

#### 4.3.2. Probenvorbereitung zur Analyse mittels REM

Zur Analyse der Dispersionen mittels REM wurden den Dispersionen Aliquote entnommen und diese mit der 120-fachen Menge des als kontinuierliche Phase verwendeten Lösungsmittels verdünnt. Die so erhaltene verdünnte Dispersion gab man auf einen Aluminiumteller und besputtert abschließend mit Platin.

#### 4.3.3. Vermessung der Dispersionen mit DLS

Zur Bestimmung der hydrodynamischen Durchmesser wurden die Dispersionen am Malvern Zetasizer Nano ZS (Winkel:  $173^\circ$ ,  $\lambda = 633 \text{ nm}$ ) vermessen. Zur Vermessung der Dispersionen wurden diese mit Hilfe der entsprechenden kontinuierlichen Phase auf ca. 1% Feststoffanteil verdünnt. Die inversen Miniemulsionen wurden genau wie die wässrigen Dispersionen bei  $20^\circ\text{C}$  vermessen.

#### 4.3.4. Probenaufbereitung für GPC

Das Molekulargewicht der hergestellten Polymere wurde über GPC bestimmt. Dazu wurden je 18 mg des Makromoleküls in 1 mL Chloroform gelöst, abfiltriert (Spritzenfilter: regenerierte Cellulose, Porengröße  $0.45 \mu\text{m}$ ) und gegen PS-Standards gemessen.

#### 4.3.5. Analyse der Polymere mittels Kernspinresonanz-Spektroskopie

Bei der Verwendung von  $\text{CDCl}_3$  wurden die erhaltenen  $^1\text{H}$ - bzw.  $^{13}\text{C}$ -Lösungs-NMR-Spektren auf Chloroform (7.26 ppm bzw. 77.0 ppm) kalibriert. Die mittels  $\text{CF}_3\text{COOD}$  angefertigten  $^1\text{H}$ - bzw.  $^{13}\text{C}$ -Lösungs-NMR-Spektren wurden auf Trifluoressigsäure (11.59 ppm bzw. 116.5 ppm) kalibriert.

## 5. Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die zur Herstellung von Nanopartikeln durchgeführten Synthesen sowie deren Charakterisierung beschrieben und diskutiert. Dabei untergliedert sich das Kapitel mit der Herstellung bioabbaubarer Polymerpartikel einerseits und leitfähigen Polymerpartikeln andererseits in zwei bezogen auf die Partikeleigenschaften völlig unterschiedliche Teile. Beiden gemeinsam ist die Abweichung von den üblichen Polymerisationsmethoden in Miniemulsion. Bei der Herstellung bioabbaubarer Polymere ist das Ziel aus den cyclischen Monomeren  $\epsilon$ -Caprolacton,  $\epsilon$ -Caprolactam als Comonomer und L-Lactid über den Weg der anionischen Polymerisation in Heterophase stabile Dispersionen mit Polymerpartikel im Nanometerbereich herzustellen. Zudem soll aus Ethylendioxythiophen auf oxidativem Wege die Herstellung eines leitfähigen Polymers in wässriger Dispersion, wobei eine möglichst geringe Menge des zudem als Dotierungsreagenz wirkenden Tensids zum Einsatz kommt, erfolgen.

### 5.1. Herstellung von bioabbaubaren Polymeren

#### 5.1.1. Synthese von Poly( $\epsilon$ -caprolacton) in Miniemulsion

Durch den Bedarf an resorbierbaren biomedizinischen Materialien und neuen nachhaltigen Kreisläufen in der Materialtechnologie spielen bioabbaubare Polyester in unserem Jahrhundert eine wichtige Rolle. So ist es von großem Interesse, Nanopartikel von Poly( $\epsilon$ -caprolacton), welches aufgrund seiner Biokompatibilität, Bioabbaubarkeit und guten Mischbarkeit mit einer großen Anzahl an anderen Polymeren eine besondere Stellung einnimmt<sup>142, 143</sup>, über Heterophasenpolymerisation, wodurch ein besserer Wärmeaustausch gegenüber Bulkpolymerisationen erfolgt, zu synthetisieren. Wie in Kapitel 2.2.2 schon erwähnt, wird zwar vereinzelt über die Herstellung von Polyestern in Dispersion berichtet, allerdings werden die Polykondensation von Dicarbonsäuren mit Diolen bzw. von Hydroxycarbonsäuren sowie die Polymerisation cyclischer Ester hauptsächlich als Lösungs- oder Substanzpolymerisation durchgeführt<sup>144</sup>. In Form der Polykondensation und Polyaddition in Miniemulsion wird aufgezeigt<sup>145, 146</sup>, dass die Möglichkeit besteht über den Miniemulsionsprozess Nanopartikel eines Polymers auch über nicht-radikalische Polymerisationen herzustellen. So ist die Bildung von hochmolekularen Polyestern mittels enzymatischer Polymerisation in wässriger Miniemulsion, obwohl dies rein formal gegen die Gleichgewichtsbedingungen der Reaktion verstößt,

schon gelungen<sup>5</sup>. Dafür eignen sich unsubstituierte, niedrig schmelzende makrocyclische  $\omega$ -Lactone mit 11 bis 15 Kohlenstoffatomen, da sie aufgrund ihres hydrophoben Charakters mit Wasser zu einem Heterophasensystem kombinierbar sind. Die Bildung eines solchen Systems ist mit den kleineren cyclischen Estern, wie z.B.  $\epsilon$ -Caprolacton, aufgrund ihres geringeren hydrophoben Charakters nicht möglich. Zudem weisen Macrolide, deren Begriff 1957 von Woodward für Makrocyclen mit Esterfunktion eingeführt worden ist<sup>147</sup>, im Gegensatz zu den kleineren Lactonen eine hohe enzymatische Polymerisierbarkeit, die für wässriges Medium geeignet ist, auf. Die Polymere der kleineren Lactone sind dagegen aufgrund ihrer Ringspannung problemlos über die kationische, Koordinations-Insertions- bzw. anionische Polymerisation zugänglich. Die Ringöffnungspolymerisation besitzt gegenüber der Stufenwachstumsreaktion eines entsprechenden Monomerbausteins den Vorteil, dass zum Erhalt hoher Molekulargewichte nicht wie bei der Polykondensation ein nahezu vollständiger Umsatz, man spricht von vollständigem „Auskondensieren“, nötig ist. Im folgenden Abschnitt wird auf die anionische Polymerisation von Polyester-Nanopartikeln, genauer gesagt auf die Synthese von Poly( $\epsilon$ -caprolacton) in Miniemulsion eingegangen. Dabei soll gezeigt werden, dass auch die anionische Polymerisation, deren Anwendung in Miniemulsion neu ist, von cyclischen Estern, wie schon bei cyclischen Lactamen erfolgt<sup>6</sup>, und somit die Herstellung von Polyesternanopartikeln mit relativ hohem Molekulargewicht in Miniemulsion möglich ist.

#### *Dispersionen des bioabbaubaren und biokompatiblen Polyesters*

Aufgrund der unbegrenzten Löslichkeit von  $\epsilon$ -Caprolacton in Wasser<sup>148</sup> ist eine Dispergierung in einem direkten (Öl-in-Wasser-) Heterophasensystem nicht möglich. Die Hydrophilie des Monomers erlaubt aber die Bildung einer inversen Miniemulsion, bei der ein unpolares Lösungsmittel als äußere Phase verwendet wird<sup>24</sup>. Da es sich bei  $\epsilon$ -Caprolacton um ein flüssiges Monomer handelt, kann dieses prinzipiell ohne weitere Verwendung eines Lösungsmittels als disperse Phase eingesetzt werden. Zur Stabilisierung der Miniemulsion mittels eines Ultrahydrophils als osmotisches Reagenz gibt man DMSO zum Monomer. Zur Herstellung eines Heterophasensystems bedarf es des Einsatzes einer unpolaren äußeren Phase, wobei die Wahl hier zunächst auf das Paraffinöl Isopar M als Standard fiel, da das Kohlenwasserstoffgemisch aufgrund seines relativ hohen Siedepunktes (Sdp.: 200 - 250 °C) einen breiten Spielraum für die Wahl der Polymerisationstemperatur lässt. Allerdings ist das Temperaturintervall durch den Siedepunkt von  $\epsilon$ -Caprolacton bei 99 °C eingeschränkt, da ein Sieden der dispersen Phase hinsichtlich der Stabilität des Heterophasensystems möglichst vermieden wird. Die anionische

bzw. pseudo-anionische, worunter man die Insertions-Koordinationspolymerisation versteht, Polymerisation von  $\epsilon$ -Caprolacton ist mit einer großen Palette an Initiatoren, wie Aluminiumalkoxiden<sup>87, 149</sup>, Calciummethoxid<sup>150</sup>, Titanbis(phenolat)<sup>90</sup> und Zinn(II)octoat<sup>89</sup> möglich. Dabei ist prinzipiell die Möglichkeit gegeben, wie bei der Standardmethode der radikalischen Polymerisation in Miniemulsion bei der Verwendung von wasserlöslichen oder öllöslichen Initiatoren die Polymerisation in der äußeren oder inneren<sup>151</sup> Phase zu starten. Die zunächst zur Polymerisation in der kontinuierlichen Phase eingesetzten Initiatoren Titanpropylat und -butylat werden zu den ab einem Tensidgehalt von 4% bezogen auf die disperse Phase stabilen Heterophasensystemen nach der Miniemulgierung zugegeben. Die nach Polymerisation daraus entstehenden Dispersionen sind relativ kurze Zeit stabil, weshalb das aus  $\epsilon$ -Caprolactam gebildete Caprolactamat als Initiator zum Einsatz kommt. Dieses kann direkt in der dispersen Phase gelöst werden und somit während des Ultraschallprozesses homogen in den entstehenden Tropfen verteilt werden. Aufgrund der Polarität dient das als Initiator gebildete Salz als zusätzliches osmotisches Reagenz, die daraus erhaltenen Dispersionen sind in Tabelle 17 näher charakterisiert.

Bei der Variation des Tensids P(B/E-*b*-EO) zeigt sich, dass auch der Einsatz von 4% Tensid bezogen auf die disperse Phase noch zur Ausbildung stabiler Miniemulsionen von  $\epsilon$ -Caprolacton in Isopar M geeignet ist. Mittels des durch Ultraschallanwendung analog dem Monomer homogen verteilten Initiators erfolgt dann die Polymerisation bei 80 °C, was in einer für 5 - 6 h stabilen Dispersion (Standardprobe: CapL5) mit Partikeln mit ca. 200 nm Durchmesser resultiert.

Tabelle 17: Zusammensetzung, Umsatz, hydrodynamischer Durchmesser und Molekulargewicht der Polyester-Miniemulsionen bzw. Dispersionen.

Probenname	Verhältnis DMSO /Monomer [w/w]	Disperse Phase [%] <sup>a</sup>	P(B/E- <i>b</i> -EO) [%] <sup>b</sup>	Umsatz [%] <sup>c</sup>	Durchmesser [nm] <sup>d</sup>	$M_n$ [g/mol]
Variation des Tensidgehalts						
CapL4	1/3	10.7	4	97	209	15 000
CapL5	1/3	10.7	5	96	198	20 300
CapL6	1/3	10.7	7	95	176	24 100
CapL7	1/3	10.7	10	96	155	25 500
CapL8	1/3	10.7	12	94	50	23 900
Variation des polaren Lösungsmittels in den Tropfen: Acetonitril						
CapL9	1/3	10.7	5	99	98	30 100
Variation des kontinuierlichen Phasentyps: Cyclohexan						
CapL10	1/3	10.7	5	98	105	24 900

Variation des Verhältnisses des Monomers zu DMSO						
CapL11	1/6	9.3	5.7	98	196	26 900
CapL12	1/1	10.7	5	46	159	4 100
Variation des Anteils der dispersen Phase						
CapL13	1/3	16	5	95	176	35 200
Änderung der Initiatormenge: 2 mol-% statt 3 mol-%						
CapL14	1/3	10.7	5	34	194	/
Einsatz von Acetamid als zusätzliches Hydrophil						
CapL15	1/3	10.7	5	95	328	/

<sup>a</sup>: im Bezug auf die kontinuierliche Phase [Gew.-%]; <sup>b</sup>: bezogen auf die Menge der dispersen Phase [Gew.-%]; <sup>c</sup>: Bestimmung über <sup>1</sup>H-NMR; <sup>d</sup>: gemessen mittels dynamischer Lichtstreuung

Dabei sind auch mit höherer Tensidkonzentration die Dispersionen nicht für mehrere Tage, sondern auch 5 - 6 h stabil, und das erhaltene in DMSO unlösliche Polymer sedimentiert aufgrund der Dichteunterschiede am Gefäßboden, was den bisher hergestellten Mikrosphären aus Poly( $\epsilon$ -caprolacton) entspricht<sup>152</sup>. Bei den hergestellten Dispersionen lassen sich anfangs die relativ geringen Mengen an ausgefallenem Feststoff durch Schütteln wieder dispergieren. Nachdem über Nacht ein großer Teil des Polymers ausgefallen ist, ist dies nicht mehr möglich. Bei den in einem Heptan-1,4-Dioxan Gemisch hergestellten Mikrosphären handelt es sich um Partikel mit einer Größe von 630 nm<sup>152</sup>. Demgegenüber werden in Miniemulsion wesentlich kleinere Tropfen, die nach Polymerisation in kleineren Polymerpartikeln resultieren, erhalten. Dabei ist festzuhalten, dass die erhaltenen Dispersionen bei der Polymerisationstemperatur, die über  $T_m = 60$  °C des Polymers liegt, stabil sind und erst bei Abkühlung im Lauf von 5 - 6 h das Polymer ausfällt, was auf Kristallisierung des Polymers zurückzuführen sein kann. Die entstehenden Kristalle haben gerichtete Wechselwirkungen, somit keine sphärische Struktur mehr und ihr Anwachsen führt letztlich zum Brechen der Dispersion.

Die in Tabelle 17 aufgeführten Dispersionen CapL4 bis CapL8 zeigen mit zunehmender Tensidmenge die erwartete Verringerung des hydrodynamischen Durchmessers, da mit ansteigender Tensidmenge eine größer werdende Oberfläche stabilisiert werden kann. So besteht eine eindeutige Korrelation zwischen Abnahme der Partikelgröße mit steigender Tensidkonzentration und somit kann die resultierende Partikelgröße mittels der Tensideinwaage wie erwartet variiert werden<sup>32</sup>. Bei der minimalen Reduzierung der eingesetzten DMSO-Menge, die anfangs aus Stabilisierungs- und Löslichkeitsgesichtspunkten so gewählt worden ist, kann kein signifikanter Einfluss auf den hydrodynamischen Durchmesser ausgemacht werden. Wird der Anteil des Monomers in der dispersen Phase deutlich erniedrigt (CapL12), ergibt sich mit 160 nm ein kleinerer Partikeldurchmesser. Der Grund hierfür liegt in der verdünnten Konzen-

tration des Monomers, was innerhalb der gleichen Polymerisationszeit zu einem erheblichen Absinken des Umsatzes (46%) führt. Besonders interessant ist Probe CapL12, da diese für mehrere Tage stabil ist, was wohl am niedrigeren Molekulargewicht aufgrund des geringen Umsatzes liegt. Bei Erhöhung des Verhältnisses disperser Phase zu kontinuierlicher Phase bei gleichzeitiger Erhöhung der Tensidkonzentration um denselben Faktor wird im Vergleich zu Probe CapL5 ein Absinken des Durchmessers festgestellt. Dabei ist zu beachten, dass dies nicht an der Ausbildung kleinerer Partikel, sondern an der engeren Partikelgrößenverteilung liegt. So liegen im Wesentlichen die gleichen Partikelgrößen vor. Bei Reduzierung der Initiatorkonzentration wird ebenfalls eine über mehrere Tage stabile Dispersion erhalten, wobei auch hier ein niedrigerer Umsatz zu beobachten ist. Da der Einsatz von Acetamid in Probe CapL15 nicht zu einheitlicheren Partikeln und einer stabileren Dispersion führt, bewirkt es als zusätzliches osmotisches Reagenz keinen effizienteren osmotischen Druck in den Tropfen. Die Wahl von Acetamid als zusätzliches Hydrophil basiert auf seiner Polarität und zudem auf seiner Kompatibilität mit dem Polymerisationsmechanismus. So besitzt es einen hohen Siedepunkt (222 °C) und zeigt ein inertes Verhalten gegenüber den eingesetzten Reagenzien. Die Polymerisation kann nicht nur effektiv bei 80 °C, sondern auch bei 60 °C oder sogar bei RT mit entsprechend längeren Reaktionsintervallen durchgeführt werden. Dies ermöglicht den Ersatz des polaren Lösungsmittels DMSO durch Acetonitril in CapL9 wie den Austausch der unpolaren Phase von Isopar M zu Cyclohexan (CapL10). Bei beiden Modifikationen der Standardminiemulsion (CapL5) nimmt der hydrodynamische Durchmesser ab. Zwar kann auch Dimethylacetamid als innere Phase verwendet werden, allerdings hat der Wechsel zu Acetonitril den Vorteil gegenüber DMSO ein niedriger siedenderes Lösungsmittel, welches leichter entfernt werden kann, als innere Phase zu haben. Beim Wechsel des äußeren Phasentyps sind auch Decalin sowie Heptan möglich, allerdings ist hier der Wechsel zu einem deutlich unter 100 °C siedenden Lösungsmittel im Hinblick auf eine Redispergierung in Wasser erstrebenswert. Aus diesem Grund wird neben Isopar M Cyclohexan als weiteres unpolares Lösungsmittel eingesetzt.

### *Morphologie der erhaltenen Polymerpartikel*

Mittels Transmissionselektronenmikroskopie lassen sich die in Dispersionen enthaltenen Polymerpartikel untersuchen. Die nach Polymerisation entstandenen Dispersionen sind bei der Polymerisationstemperatur von 80 °C stabil. Allerdings macht das Ausfallen der Polymerpartikel, was von der bei Abkühlung eintretenden Kristallisation hervorgerufen werden kann, eine Analyse der ursprünglich nach Polymerisation entstandenen Polymerpartikel mit-

tels TEM schwer möglich. In Abbildung 25 sind die Partikel von Probe CapL10, die zur Re-dispergierung der Partikel in Wasser herangezogen wird, durch unmittelbare Analyse nach Polymerisation dargestellt. Dazu werden die Partikel mit Osmiumtetroxid sowie Uranyl-Acetat behandelt und nach Einbetten in Epon durch Anfertigung von Schnitten zur Analyse vorbereitet. Die Partikel besitzen einen mittleren Durchmesser von 31 nm und sind damit kleiner als der über DLS bestimmte hydrodynamische Durchmesser. Neben der Tatsache, dass mit der DLS der hydrodynamische Durchmesser erhalten wird und nicht die reinen Polymerpartikel erfasst werden, kann auch die zu sehende Zusammenlagerung von Einzelpartikeln zu einem größeren detektierten Durchmesser in der DLS führen.

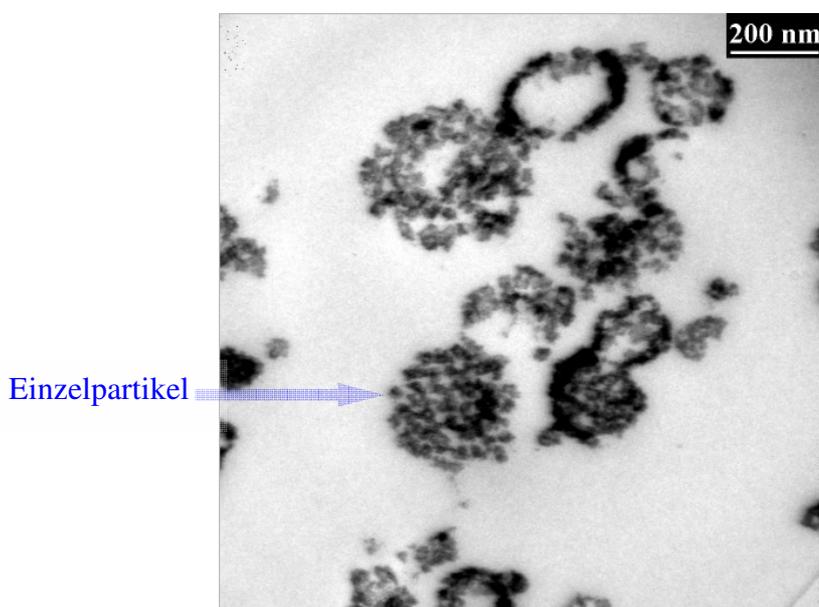


Abbildung 25: TEM-Bild der Schnitte von CapL10.

#### *Bestimmung der chemischen Struktur und des Umsatzes*

Zur Untersuchung der chemischen Struktur des bei der Polymerisation entstehenden Produkts kann die IR- oder NMR-Spektroskopie herangezogen werden. Mit Hilfe der IR-Spektroskopie ist die Unterscheidung des nach der Polymerisation entstehenden Makromoleküls vom Monomeren nicht eindeutig möglich. Grund hierfür ist, dass die von der Carbonylfunktion resultierende, intensive Bande kaum eine Verschiebung erfährt. Der Fortgang der Polymerisation von  $\epsilon$ -Caprolacton in Miniemulsion kann mittels  $^1\text{H-NMR}$  verfolgt werden<sup>153</sup>. Das in  $\text{CDCl}_3$  lösliche Polymer besitzt mit den der Esterfunktion benachbarten  $\text{CH}_2$ -Gruppen Signale, die nicht von Signalen der in der kontinuierlichen Phase eingesetzten Kohlenwasserstoffe überlagert werden (siehe Abbildung 26).

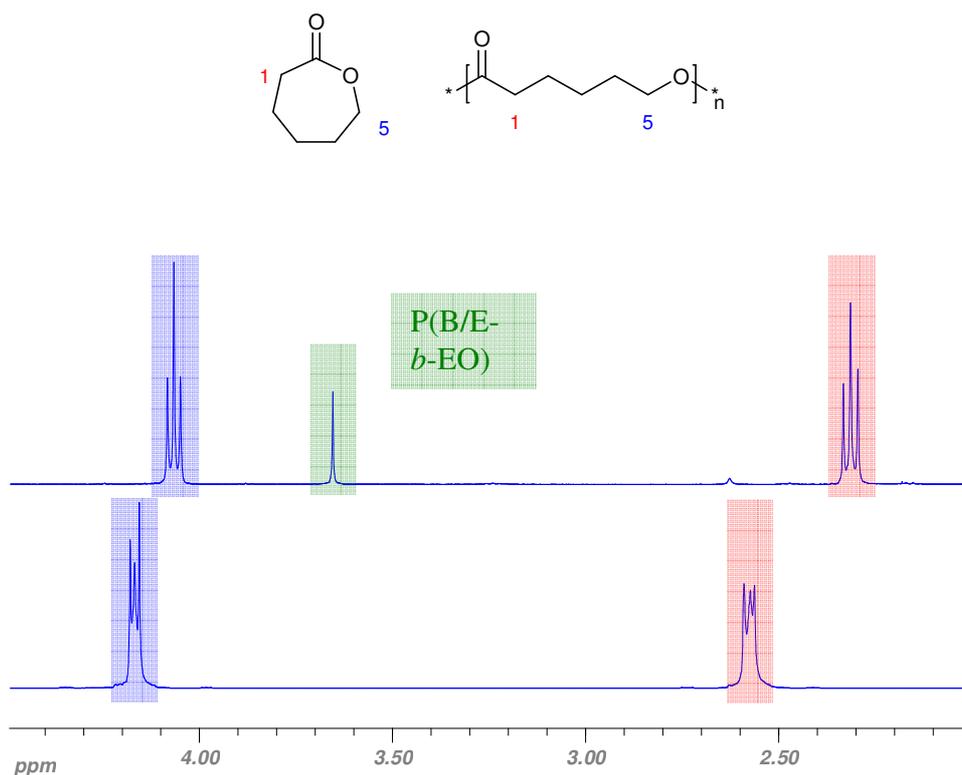


Abbildung 26: Strukturformel des Monomers (oben links) und des Polymers (oben rechts) sowie <sup>1</sup>H-NMR-Spektren des Monomers (unten) und des in Miniemulsion synthetisierten Polymers (oben).

Eine Veränderung der chemischen Verschiebung zeigt eindeutig die erfolgte Polymerisation, sichtbar in einer Hochfeldverschiebung der Signale beider Gruppen (siehe Abbildung 26). Dabei ist die chemische Verschiebung der Ester-Methylengruppen ( $-\text{CH}_2\text{-O-C=O}$ ,  $\text{O=C-CH}_2$ ) anhand eines Shifts von 4.17 zu 4.04 ppm ebenso wie von 2.58 zu 2.29 ppm zu beobachten<sup>154</sup>. Diese unterschiedliche chemische Verschiebung ist das Resultat der Ringspannung des cyclischen Monomers, da hierbei die entsprechenden Kerne stärker entschirmt werden und somit im <sup>1</sup>H-Spektrum im Vergleich zu den gleichen Gruppen des Polymers tieffeldverschoben sind. Das zusätzliche Signal des in Heterophase hergestellten Polymers bei 3.65 ppm resultiert von dem als Tensid verwendeten Blockcopolymer P(B/E-*b*-EO)<sup>155</sup>.

Durch Vergleich der Flächen-Integrale der Signale kann eine quantitative Aussage über den Umsatz gemacht werden (siehe Tabelle 17). Die zunächst als Standard gewählten Polymerisationsbedingungen (80 °C, 2 h) zeigen in der spektroskopischen Analyse, dass das eingesetzte Monomer nahezu vollständig umgesetzt wird. Auch eine vorgenommene Verkürzung der Reaktionszeit auf 1.5 h erweist sich als ausreichend für einen quantitativen Umsatz. Die Durchführung der Polymerisation bei RT erfordert allerdings eine längere Zeitspanne (3 h),

um nahezu vollständige Polymerisation zu erreichen, wobei hier das Polymer während der Polymerisation sedimentiert. Bei CapL9 und CapL10 ist eine Reaktionszeit von 2 h nötig, da aufgrund des niedrigeren Siedepunkts von Acetonitril und Cyclohexan die Reaktion bei 60 °C durchgeführt wird. Theoretisch bietet die NMR-Spektroskopie auch die Möglichkeit, durch Analyse der Endgruppenintegrale das Zahlenmittel des Molekulargewichts  $M_n$  zu bestimmen. Allerdings ist bei hohen Umsätzen das Verhältnis von Endgruppen zu entsprechenden Kettengliedern des Makromoleküls sehr gering und somit eine genaue Bestimmung bzw. Abschätzung des Molekulargewichts wegen nicht ausreichender Auflösung sehr schwer. Zudem ist die von den Endgruppen resultierende chemische Verschiebung teilweise identisch mit den Signalen des eingesetzten Blockcopolymer-Tensids, weshalb die Bestimmung des Molekulargewichtes mittels GPC erfolgt.

#### *Thermische Eigenschaften von Poly( $\epsilon$ -caprolacton)*

Mittels DSC kann das thermische Verhalten der erhaltenen Feststoffe bestimmt werden, wobei anhand eines vorhandenen Glaspunkts oder Schmelzpunktes diese weiter charakterisiert werden können. Das in Miniemulsion synthetisierte Poly( $\epsilon$ -caprolacton) zeigt dabei ein scharfes Schmelzsignal bei  $T_m = 58$  °C und einen Glaspunkt bei  $T_g = -62.4$  °C. Durch die beiden Signale zeigt sich, dass ein teilkristallines Material vorliegt. Im Vergleich des in Miniemulsion hergestellten Polymers mit einem kommerziellen ( $T_m = 56$  °C,  $T_g = -62.2$ ) ist kein Unterschied bezüglich ihres  $T_m$  und  $T_g$  auszumachen. Somit kann aus den DSC-Spektren die Schmelz- als auch die Kristallisationsenthalpie bestimmt werden, da allerdings kein Wert für die Kristallisationsenthalpie eines vollständig kristallinen Polymers vorliegt, kann der Kristallisationsgrad nicht ermittelt werden.

#### *Molekulargewicht der hergestellten Polymerpartikel*

Im Fall von Poly( $\epsilon$ -caprolacton) hat man es mit einem semikristallinen, aliphatischen Polyester zu tun. Da Poly( $\epsilon$ -caprolacton) gut löslich ist in gewöhnlichen Lösungsmitteln wie THF oder  $\text{CHCl}_3$ , ist dessen Molekulargewicht über Standard-GPC (PS-Standard) zugänglich. Die in  $\text{CHCl}_3$  erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 17 aufgeführt.

Dabei werden Polyester mit einem relativ hohen Molekulargewicht von bis zu  $M_n = 35\,000$  g/mol erreicht. Betrachtet man die Proben CapL6 bis CapL8, so ist kein größerer Unterschied auszumachen. Somit hat offensichtlich die varierende Tensidkonzentration keinen größeren Einfluss auf das sich bildende Molekulargewicht<sup>6</sup>. Dies ist mit der homogenen Ver-

teilung des Initiators und Monomers in den Tropfen zu erklären, wodurch unabhängig von dem Tropfendurchmesser stets das gleiche Monomer zu Initiator Verhältnis vorliegt. Die aus der Termination mit Salzsäure resultierende OH-Endgruppe des PEO-Teils des Tensids kann mit dem Initiator oder mit entstandenen Makroketten reagieren. Dies könnte zu einer Erhöhung des Molekulargewichts, da pro Initiatormolekül mehr Monomerbausteine vorhanden sind, oder zur Erniedrigung durch Kettenterminierung führen. Allerdings sind keine daraus resultierenden größeren Effekte zu beobachten. Das Absinken des Molekulargewichts bei den Proben CapL4 und 5 kann an der geringeren Stabilität der Miniemulsion liegen. Die Variation des verwendeten Kohlenwasserstoffs sowie eine Veränderung der Menge des eingesetzten hydrophilen Lösungsmittels haben, wie erwartet, keinen weiteren signifikanten Einfluss. Beim Einsatz eines anderen polaren Lösungsmittels in Form von Acetonitril werden sogar Molekulargewichte um 30 000 g/mol erreicht. Grund hierfür kann der vollständige Umsatz des Monomers sein, aber auch ein beim Trocknen erreichter geringerer Wassergehalt des Lösungsmittels. Das sehr niedrige Molekulargewicht bei CapL12 liegt an der geringeren eingesetzten Monomermenge sowie dem niedrigen Umsatz, der seine Ursache in dem größeren eingesetzten DMSO Volumen hat.

Oftmals kommt in den in Heterophase (Emulsion und Miniemulsion) durchgeführten ionischen Polymerisationen als Initiator ein Inisurf (Ini = Initiator, Surf = Surfactant), zum Einsatz<sup>156</sup>. Das reaktive Gegenion, z. B. Didodecyldimethylammoniumhydroxid, startet dabei die Polymerisation. Dadurch wird die Kinetik der Polymerisation von physikochemischen Grenzflächenparametern, worunter auch die Adsorption des Initiators an der Grenzfläche zählt, bestimmt. Durch den Typ des Initiators wird die Bildung der Makromoleküle an der Grenzfläche gestartet, allerdings ist die Ausbildung höherer Molekulargewichte ausgesprochen schwierig. Ursächlich dafür ist die erhöhte Schwierigkeit für die anwachsenden Oligomere in die Tropfen zu diffundieren, aber auch die Terminierung oder sogar Deaktivierung des Initiators<sup>156</sup>. Durch die Technik der Miniemulsion kann der Initiator gleichmäßig mit dem Monomer in den Tropfen verteilt werden, woraus höhere Molekulargewichte resultieren. Im Vergleich dazu liefert eine Bulk-Polymerisation mit  $\text{Ti}(\text{O}-n\text{-Pr})_4$  bzw.  $\text{Ti}(\text{OPh})_4$  bei 100 °C Molekulargewichte in Höhe von  $M_n = 10\,400$  (98.2% Umsatz) bzw.  $M_n = 22\,600$  g/mol (99.8% Umsatz)<sup>82</sup>. Bei beiden Polymerisationen mit Titaninitiatoren kommt mit dem ursprünglich eingesetzten Monomer zu Initiatorverhältnis von  $M_0/I_0 = 300$  ein deutlich höherer Wert zum Einsatz als bei den Versuchen in Miniemulsion mit  $M_0/I_0 = 33.3$ . Man erreicht mit den Polymerpartikeln in Dispersion Molekulargewichte in der gleichen Größenordnung. Bei der Polymerisation mit den in der dispersen Phase der Miniemulsion eingesetzten Verhältnis-

sen werden ebenfalls geringere Molekulargewichte als in Heterophase erhalten. Betrachtet man die Polymerisation in Lösung und die in einem literaturbekannten dispergierten System<sup>157, 158</sup>, bei dem ein Heptan/1,4-Dioxan Lösungsmittelgemisch verwendet wird, durchgeführte Polymerisation von  $\epsilon$ -Caprolacton bei Verwendung ähnlicher Initiatoren in Form von Diethylaluminiummethoxid und -ethoxid werden in beiden Fällen Molekulargewichte in Höhe von ca.  $M_n = 3\ 000\ \text{g/mol}$  erreicht. Allerdings beträgt das Verhältnis  $M_0/I_0 = 24$  im Fall der Lösungspolymerisation in THF, wohingegen das Verhältnis in Dispersion mit  $M_0/I_0 = 15.8$  signifikant kleiner ist und Partikel mit  $0.94\ \mu\text{m}$  erhalten werden. Durch Wechsel des Initiators zu Natriumtrimethylsilanolat kann in den Dispersionen bei einem Verhältnis von  $M_0/I_0 = 200$  ein Polyester mit einem Molekulargewicht von  $35\ 000\ \text{g/mol}$  synthetisiert werden<sup>159</sup>. Damit wird im Vergleich zu den in Miniemulsion erstellten Polymerpartikeln ein etwas höheres Molekulargewicht erreicht. Ursächlich dafür ist das weit größere Monomer zu Initiator Verhältnis, was eine größere Anzahl an Kettenbausteine pro Initiatormolekül bedeutet. Da die mit niedrigem Molekulargewicht erhaltenen Dispersionen stabil sind, wird die Miniemulsion des cyclischen Esters mit der doppelten Initiatorkonzentration polymerisiert um das Molekulargewicht abzusenken. Die daraus erhaltene Dispersion zeigt eine Stabilität über mehrere Tage, und die erhaltenen Polymerpartikel haben ein Molekulargewicht von ca.  $8\ 000\ \text{g/mol}$ .

### *Redispergierung des Polymers*

Da das in Heterophase in Form von Partikeln hergestellte Polymer unter anderem Anwendung im Medizinsektor findet, ist ein Vorliegen der Partikel in Wasser von Interesse. Dadurch, dass die Dispersionen nur bei der Polymerisationstemperatur, bei der das Polymer nicht kristallisieren kann, stabil sind, wird eine Redispergierung schwierig. Eine Redispergierung des erhaltenen Polymers kann erfolgen, indem es in Chloroform gelöst wird und diese Lösung in einer wässrigen SDS-Lösung miniemulgiert und anschließend das Chloroform verdampft wird. Allerdings handelt es sich dabei um die „solvent displacement“-Technik, bei der eine Polymermasse redispergiert wird und somit die Identität der in Miniemulsion hergestellten Polymerpartikel verloren geht. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, dass man die in Cyclohexan hergestellten Polymerpartikel in einer wässrigen SDS-Lösung über  $60\ ^\circ\text{C}$  miniemulgiert und anschließend bei  $80\ ^\circ\text{C}$  das vorhandene Cyclohexan unter ständigem Nachfüllen von Wasser verdampft. So kann eine ebenfalls stabile wässrige Dispersion mit Poly( $\epsilon$ -caprolacton)partikeln erhalten werden (siehe Abbildung 27).

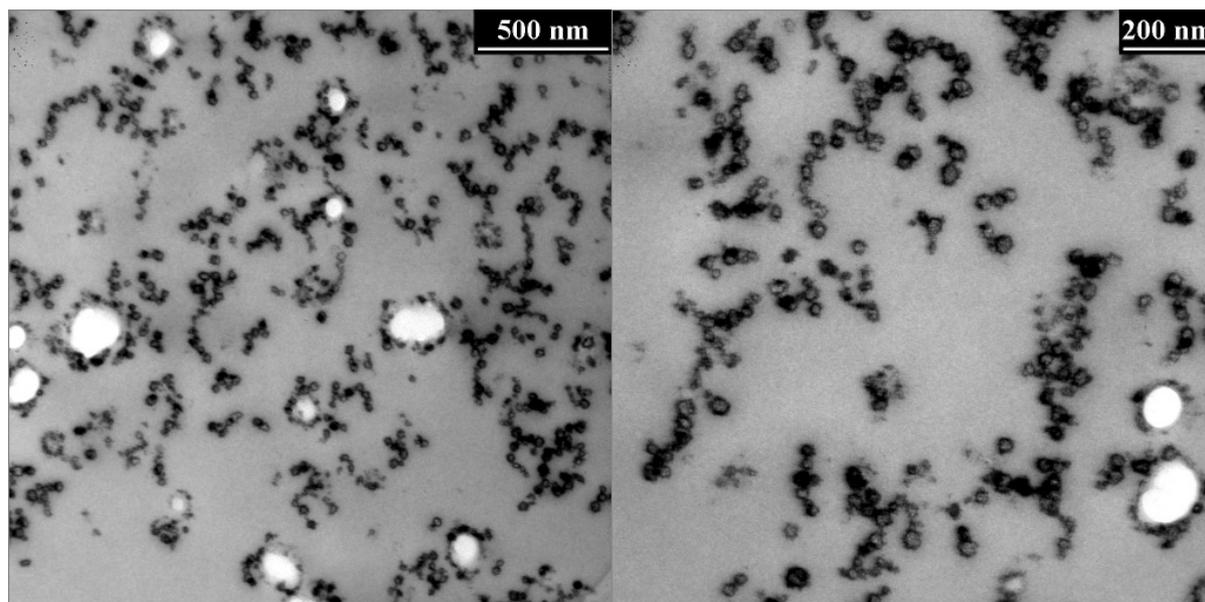


Abbildung 27: TEM-Bilder von CapL10 in Wasser redispergiert bei verschiedenen Vergrößerungen.

Bei den in Abbildung 27 dargestellten Schnitten (Kontrastierung mit Osmiumtetroxid sowie Uranyl-Acetat) kann die Größe der Partikel zu  $37 \text{ nm} \pm 2.8 \text{ nm}$  bestimmt werden, womit sie eine ähnliche Größe wie vor der Redispergierung besitzen. Dabei ist darauf zu achten, dass der dabei bestimmte Durchmesser durch die Lage der Schnittebene beeinflusst wird. So liegen auch Kappen des Polymerpartikels vor, die gegenüber dem tatsächlichen Durchmesser kleiner sind.

#### *Herstellung stabiler Hybridpartikel*

Im Weiteren ist es von Interesse mit Poly( $\epsilon$ -caprolacton) Hybridpartikel zu bilden, welche weiter modifiziert werden können. Dazu wird gegenüber der Standardminiemulsion mit Cyclohexan die Hälfte des Esters durch NIPAM ersetzt. Die anionische Copolymerisation von unmodifiziertem NIPAM ist nicht möglich, da infolge der Acidität des Amidprotons bei NIPAM ( $\text{pK}_a = 25 - 26$ )<sup>160</sup> die anionische Polymerisation verhindert wird und unter basischen Bedingungen eine Wasserstofftransferpolymerisation induziert<sup>161</sup> wird. Nur bei Schützung des Amidprotons, was in Form einer Trimethylsilyl-<sup>162</sup> oder einer Methoxymethylgruppe<sup>163</sup> geschehen kann, wäre neben der üblichen radikalischen auch eine anionische Polymerisation möglich. Die in den erhaltenen stabilen Dispersionen vorliegenden Hybridpartikel haben ein Molekulargewicht von ca. 8 000 g/mol. Die Partikelmorphologie und Partikelgröße dieser Hybridpartikel kann mit Hilfe des TEM analysiert werden. Die Dispersion wird wegen der Instabilität des Polymers gegenüber dem Elektronenstrahl nach Kontrastierung mit Osmium-

tetraoxid und Uranyl-Acetat in Epon eingebettet und die angefertigten Schnitte präsentieren die Poly(lacton)/NIPAM-Hybridpartikel. Die erhaltenen Partikel zeigen eine kugelhähnliche Morphologie und haben einen aus den TEM-Bildern bestimmten mittleren Durchmesser von  $80 \text{ nm} \pm 5 \text{ nm}$  (siehe Abbildung 28). Dabei ist zu beachten, dass es sich nicht bei allen Partikeln um den „Ursprungs“-Durchmesser handelt, da infolge der Schnitte die Partikel auch zwischen der äquatorialen Ebene und den Polen dargestellt sein können. Die Größe stimmt gut mit dem mittels DLS bestimmten hydrodynamischen Durchmesser von  $75 \text{ nm}$  überein. In dem anfangs eingesetzten hydrophilen Lösungsmittel DMSO ist der nach Polymerisation entstehende Polyester nicht mehr löslich und es werden kugelhähnliche Partikel erhalten.

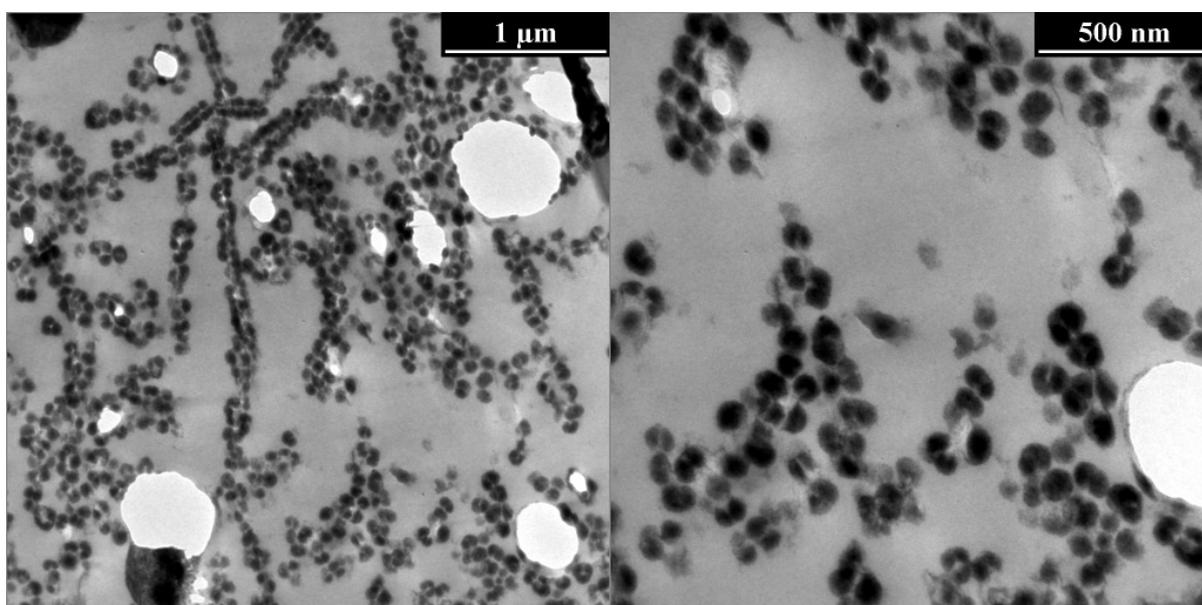


Abbildung 28: TEM-Aufnahmen der Schnittpräparation von den Hybridpartikeln.

Da die hergestellte Poly( $\epsilon$ -Caprolacton)/NIPAM-Dispersion in Cyclohexan mehrere Tage stabil ist, können die Partikel in Wasser redispersiert werden. Betrachtet man die erhaltenen Partikel unter dem TEM, lässt sich eine kugelhähnliche Struktur beobachten. Im Vergleich zu den ursprünglichen Partikeln in Cyclohexan haben die redispersierten Partikel mit  $30 \pm 3 \text{ nm}$  eine deutlich kleinere Partikelgröße (siehe Abbildung 29). Ursächlich für das Schrumpfen der Partikel ist das Auseinanderlösen von kleineren Partikeln, die in Abbildung 28 als ein Partikel vorliegen, aber deutlich aus 2 - 3 kleineren Partikeln bestehen.

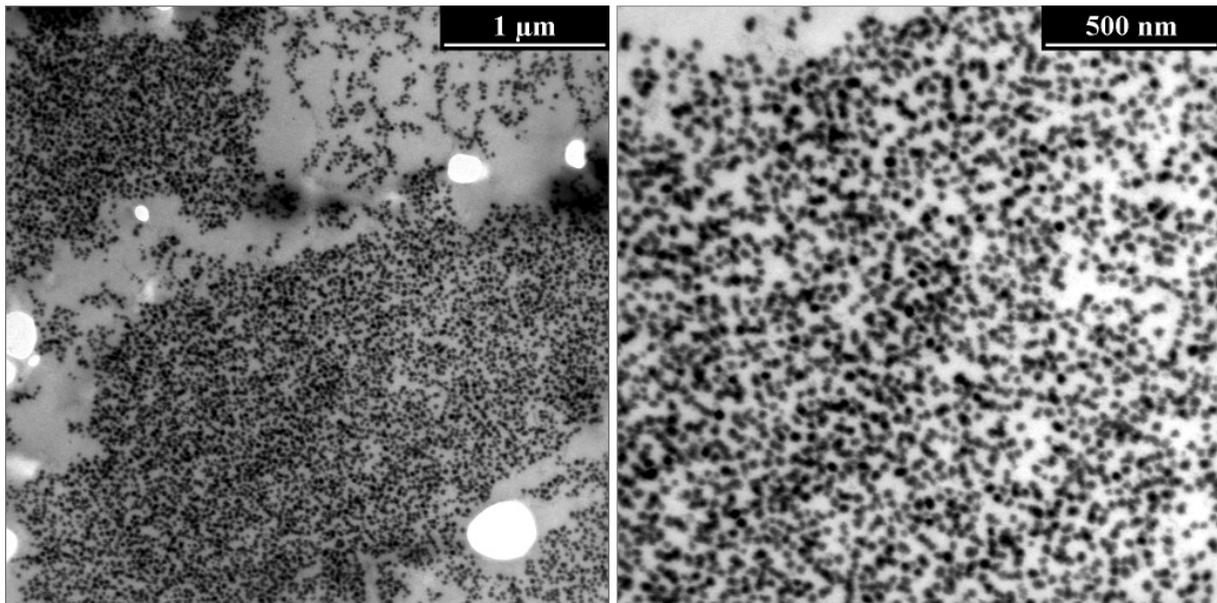


Abbildung 29: Redispergierte Hybridpartikel im TEM.

Bis jetzt ist die Herstellung von bioabbaubaren Polyesterpartikeln hauptsächlich dadurch erfolgt, dass ein vorher polymerisierter Polyester in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst wird und anschließend in einem anderen flüssigen Medium emulgiert wird. Um dann schließlich die reinen Polyesterpartikel zu erhalten, wird durch Lösungsmittelextraktion oder –verdampfung das eingesetzte Polymer ausgefällt<sup>164-166</sup>. Nachteil dieser Methode ist zum einen eine breite Partikelgrößenverteilung sowie die Tatsache, dass schon vorher hergestelltes Polymer zum Einsatz kommt, wodurch die Vorteile der Heterophasenpolymerisation nicht ausgenutzt werden. Bei den bisher einzigen berichteten Herstellungen von Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-Mikropartikeln werden das Monomer sowie der Initiator und das verwendete Poly(dodecylacrylat)-g-poly( $\epsilon$ -caprolacton), welches als oberflächenaktive Substanz dient, in einer Heptan/1,4-Dioxan Mischung (9/1) gelöst<sup>167</sup>. Da das entstehende Poly( $\epsilon$ -caprolacton) in diesem Lösungsmittelgemisch nicht mehr löslich ist, werden in einer Art Fällungspolymerisation Polymerpartikel erhalten, deren Größe mittels REM zu 630 nm bestimmt worden ist. Im Gegensatz dazu werden bei der in Form der Miniemulsion erstmals durchgeführten echten Heterophasenpolymerisation nach Schallen deutlich kleinere, homogenere Tropfen erhalten, die dann in kleineren Polymerpartikeln resultieren, wobei deren Größe durch die eingesetzte Tensidmenge variierbar ist. Dabei können Molekulargewichte von bis zu 35 000 g/mol erreicht werden, wobei die erhaltenen Dispersionen bei der Polymerisationstemperatur von 80 °C, d.h. über  $T_m = 60$  °C des Polymers, stabil sind. Ebenso wie bei den Mikropartikeln erhält man im Fall der über Miniemulsion hergestellten Dispersionen bei RT nach einigen Stunden das Polymer als Sediment am Gefäßboden, wobei anfangs Redispergierung durch Schütteln möglich ist. Die dabei

in der Regel vorhandene Zeitspanne von 5 - 6 h macht es möglich, die erhaltenen Polymerdispersionen für den jeweiligen Anwendungszweck dann frisch zu verarbeiten. Die Dispersionen mit niedermolekularem Makromolekül sind auch bei RT mehrere Tage stabil. Die nach Redispersierung in Wasser erhaltenen Polyesterpartikel sind besonders für den medizinischen Bereich von Interesse. So kommt das hier synthetisierte Polymer schon bei verschiedenen Sektoren der Medizin wie z.B als Nahtmaterial zum Einsatz. Die Aufnahme von Poly( $\epsilon$ -caprolacton)partikeln in Zellen ist schon erfolgreich getestet worden<sup>168</sup>. Der Einsatz eines niedermolekularen Polymers kann gerade im Hinblick bei der Verkapselung von Materialien, die in kurzer Zeit freigesetzt werden sollen, durch die damit einhergehende Reduzierung der Abbauphase von Interesse sein. Dabei besteht die Möglichkeit, verschiedene hydrophile Wirkstoffe zu verkapseln, die prinzipiell nicht thermoresistent sein müssen, da eine effektive Polymerisation des cyclischen Esters auch bei RT möglich ist. Im Weiteren ist eine Copolymerisation von  $\epsilon$ -Caprolacton und  $\epsilon$ -Caprolactam, dem Grundbaustein eines der wichtigsten Kunststoffe, zur Kombination der Estereigenschaften mit denen des Nylons 6 von großem Interesse.

### 5.1.2. Copolymerisation von $\epsilon$ -Caprolacton mit $\epsilon$ -Caprolactam

Polyamide haben durch ihren Einsatz in der Textilindustrie weltweit Bekanntheit erlangt. Aufgrund seiner Vielseitigkeit und der Kombination von interessanten Eigenschaften mit einem wettbewerbsfähigen Preis ist Polyamid 6 das weltweit meist genutzte Polyamid. Dabei kann es entweder auf anionischem Weg oder mittels hydrolytischer Reaktion polymerisiert werden. Während bei der hydrolytischen Reaktion mit 250 °C und Druck energieintensive Reaktionsbedingungen benötigt werden<sup>169</sup>, kann die anionische Polymerisation mit Hilfe eines Aktivators bei 150 °C bei relativ milden Bedingungen erfolgen<sup>6</sup>. Durch den vom Aktivator verursachten erleichterten Aktivierungsschritt verläuft die anionische Polymerisation gegenüber der hydrolytischen Reaktion viel schneller. Bei  $\epsilon$ -Caprolacton bietet ebenfalls die anionische Polymerisation gegenüber der Polymerisation über die offenkettige 6-Hydroxycapronsäure den Vorteil, dass der Lactonring leichter polymerisiert werden kann. Synthetische Polymere spielen in Bereichen wie der Verpackungsindustrie, Agrarindustrie und Medizin eine immer größere Rolle<sup>170-172</sup>. Dabei sind besonders bioabbaubare Polymere nicht nur in den Fokus der Forschung, sondern auch der Industrie gerückt<sup>173</sup>. Aliphatische Ester wie z.B. Poly( $\epsilon$ -caprolacton) sind bioabbaubar sowie die daraus entstehenden Abbauprodukte biokompatibel<sup>174, 175</sup>, allerdings ist seine Anwendung aufgrund des niedrigen Schmelzpunktes von 60 °C und fehlender mechanischer Eigenschaften begrenzt. Durch die Kombination von

$\epsilon$ -Caprolacton mit  $\epsilon$ -Caprolactam werden Polyesteramide mit besseren physikalischen und mechanischen Eigenschaften als bei reinen Polyestern erhalten, die aber dennoch im Gegensatz zu reinen Polyamiden weiter bioabbaubar sind<sup>176-178</sup>. Die Herstellung solcher Copolymere, wobei es sich um statistische Copolymere handelt, ist bislang mit basischen Initiatoren wie Na, K oder weniger basischen Magnesiuminitiatoren nur in Substanz erfolgt<sup>179, 180</sup>. Da Nebenreaktionen bei solchen Polymerisationen durch die schlechte Wärmeabfuhr gefördert werden, ist aus diesem Grund die Herstellung solcher Polymere in Heterophasensystemen, bei denen eine bessere Wärmeabfuhr durch das äußere Medium gewährleistet ist, von großem Interesse. Weiter ist die Herstellung von leicht prozessierbaren Dispersionen mit kleinen Polymerpartikeln erstrebenswert, da diese aufgrund ihrer Größe zudem ideal für medizinische Anwendungen sind. Aufgrund dessen, dass die anionische Polymerisation in Heterophasensystemen schon ihren Nutzen gezeigt hat, ist mit der Polymerisation von  $\epsilon$ -Caprolactam im organischen Medium erstmalig die Möglichkeit erschlossen worden, in Miniemulsion Partikel auf diesem Wege zu synthetisieren<sup>6</sup>. Mit der Möglichkeit, sowohl Polyamid- als auch Polyesterpartikel in Miniemulsion herzustellen, ist es interessant, aus beiden das entsprechende Copolymer zu synthetisieren. Im Folgenden wird daher erstmals die Herstellung kleiner Poly(esteramid)partikel in Heterophase untersucht.

Beide Monomere, sowohl das Lacton<sup>148</sup> als auch Lactam<sup>181</sup>, besitzen eine hohe Löslichkeit in Wasser. Aus diesem Grund entfällt wegen der Hydrophilie der Grundbausteine eine mögliche Polymerisation in direkter Miniemulsion. Deshalb ist die Bildung eines Heterophasensystems über inverse Miniemulsion nötig und möglich. Als äußere Phase wird mit Isopar M ein hochsiedendes Kohlenwasserstoffgemisch (200 - 250 °C) als Standard gewählt. Weiter kann das als Feststoff vorliegende  $\epsilon$ -Caprolactam entweder aufgeschmolzen, im flüssigen Comonomer  $\epsilon$ -Caprolacton oder zusätzlich in einem polaren Lösungsmittel gelöst werden. Dazu sind neben Wasser auch sämtliche Alkohole aufgrund der mit der anionischen Polymerisation vorliegenden Polymerisationstechnik ausgeschlossen und nur polare, aprotische Lösungsmittel geeignet. So kann durch Aufschmelzen des Monomers  $\epsilon$ -Caprolactam bei 70 °C zusammen mit dem Copolymer  $\epsilon$ -Caprolacton in jedem Verhältnis in Isopar M eine stabile Miniemulsion erhalten werden. Allerdings kann die Zugabe des Initiators, wegen der bei hohen Temperaturen raschen Polymerisation, erst nach der Heterophasenherstellung erfolgen. Die eingesetzte Initiatorkonzentration ist bei der angelegten Temperatur geeignet, die Monomermischung in das gewünschte Copolymer zu überführen. Bei dieser Art der Erzeugung des Heterophasensystems ist die Schmelztemperatur von 70 °C eine untere Temperaturgrenze, die während des ge-

samten Herstellungsprozesses nicht unterschritten werden sollte. Dadurch ist die Zusammensetzung der einzelnen Phasen, gerade im Hinblick auf niedriger siedende organische Lösungsmittel, eingeschränkt. Da die Möglichkeit des Lösens des Amids im Comonomer bei RT von den eingesetzten Anteilen beider Monomere abhängt, wird das Arbeiten mit einem Lösungsmittel zur Standardmethode. Für eine hohe Stabilität gegen Ostwald-Reifung muss eine Komponente mit hoher Polarität, ein Ultrahydrophil, und somit geringer Löslichkeit in Isopar M eingesetzt werden. Aus diesem Grund wird für  $\epsilon$ -Caprolactam sowie  $\epsilon$ -Caprolacton DMSO als polares Lösungsmittel gewählt. Das bei der Initiatorzugabe gezielt hergestellte Caprolactamsalz wirkt später in der Miniemulsion nicht nur als Polymerisationsstarter, sondern auch als weiteres osmotisches Reagenz. Durch den Einsatz eines polaren Lösungsmittels sowie des entstandenen Salzes wird eine hohe Stabilität gegen Diffusionsvorgänge und damit ein stabiles Heterophasensystem erreicht. Eine Zusammenfassung der erhaltenen Ergebnisse wird in Tabelle 18 gegeben.

#### *Einsatz verschiedener Initiatoren*

Bei der Wahl der Polymerisationsdurchführung muss die unterschiedliche Reaktivität der beiden cyclischen Monomere beachtet werden. Ist die Polymerisation des Lactons mit einer Vielzahl von Initiatoren schon bei milden Bedingungen wie RT möglich<sup>182</sup>, bedarf die Polymerisation des Lactams einer Aktivierung<sup>183</sup>. Die Durchführung der Partikelsynthese über die Herstellung einer Monomerminiemulsion sowie deren Polymerisation über Cosonifizierung mittels einer Initiator dispersion, bei der NaH oder Na in Isopar M dispergiert werden, scheiterte an der Instabilität der daraus resultierenden Miniemulsion, hervorgerufen von den großen Initiatorpartikeln. Mit der Herstellung der polaren Phase aus beiden Monomeren, dem Aktivator *N*-Acetyl- $\epsilon$ -caprolactam und dem Initiator NaH erfolgt schon bei RT eine Polymerisation. Dabei entsteht allerdings der NMR-Spektroskopie zufolge vorzugsweise das Homopolymer Poly( $\epsilon$ -caprolacton). Um die sofortige Homopolymerisation zu umgehen, kann zuerst mit dem Initiator spezifisch das Lactamat gebildet werden. Da allerdings die Aufreinigung des als Dispersion gelieferten NaH aufwendig ist, kommt mit EtMgBr ein anderer Initiator zum Einsatz, der im Vergleich zu dem Alkalisalz des  $\epsilon$ -Caprolactams die schwächere Base darstellt. Bei dem resultierenden Heterophasensystem stellen 80 °C für die Polymerisationstemperatur aufgrund des Siedepunkts von  $\epsilon$ -Caprolacton bei 100 °C eine obere Grenze dar. Entsprechend zeigt sich bei Bildung der dispersen Phase die Abhängigkeit einer erfolgreichen Copolymerisation von der Art der Initiierung. Eine erfolgreiche Copolymerisation wird durch das aus

dem Monomer  $\epsilon$ -Caprolactam mittels EtMgBr gebildete Lactamat bei entsprechender Initiatorkonzentration, Reaktionstemperatur sowie -zeit möglich.

### *Dispersionen der Copolymeren*

Bei den Dispersionen der Copolymeren werden bis zu einem Tensidanteil von 4% bezogen auf die disperse Phase bei RT stabile Miniemulsionen aus dem Paraffinöl erhalten, und anschließend durch Polymerisation in stabile Dispersionen überführt. Der Initiator sowie der Aktivator sind in der dispersen Phase gelöst und liegen deshalb nach dem Schallen homogen verteilt in allen Tropfen vor. Nach Polymerisation dieser Tropfen bei 80 °C erhält man stabile Dispersionen mit einer Partikelgröße von ca. 260 nm. Wie in Tabelle 18 gezeigt, verringert sich der Partikeldurchmesser bei Variation des Tensidgehalts von Probe LacLam48 zu LacLam44. Wie zu erwarten, hat eine steigende Menge an eingesetztem Tensid einen kleiner werdenden Partikeldurchmesser zur Folge, da eine größere Oberfläche stabilisiert werden kann. Bei einem 10% Tensidgehalt von P(B/E-*b*-EO) wird eine Partikelgröße von 166 nm erreicht. Dabei ist wichtig zu beachten, dass sich der hydrodynamischen Durchmesser nicht nur aus dem erhaltenen Copolymer, sondern zudem aus dem darin eingesetzten DMSO ergibt. Bei der Betrachtung der Abhängigkeit des Partikeldurchmessers von der eingesetzten Tensidmenge ergibt sich bei einer klassischen Miniemulsion nach logarithmischer Auftragung eine lineare Abhängigkeit<sup>184</sup>. Diese wird auch für die Proben mit wenig Tensid erhalten, wohingegen man mit deutlich höheren Tensidgehalten kaum noch kleinere Partikelgrößen erhält. Da mit der Zeitspanne von 10 min eine relativ kurze Voremulgierung, um Polymerisation vor dem Schallen auszuschließen, der Emulsion erfolgt, wird im Vergleich dazu bei der Voremulgierung mit Hilfe eines Ultraturax gearbeitet. Betrachtet man die mit gleicher Tensidkonzentration erstellten Dispersionen, ist zwischen den beiden Proben LacLam45 und 50, welche mit Ultraturax voremulgiert worden ist, kein Unterschied auszumachen. Damit ist für die gewählte Ultraschalldauer bei diesem System mit 10 min eine ausreichende Voremulgierung vorhanden. Mit dem Einsatz von Acetonitril als disperse Phase muss die Polymerisationstemperatur aufgrund des gegenüber DMSO deutlich niedrigeren Siedepunkts des polaren Lösungsmittels entscheidend abgesenkt werden. Nach der dementsprechend bei 60 °C in 2 ¼ h erfolgenden Polymerisation ergibt sich bei gleichem Tensidgehalt ein etwas geringerer hydrodynamischer Durchmesser. Statt des verwendeten Isopar M ist auch ein niedriger siedendes hydrophobes Lösungsmittel von Interesse. Dabei können bei 60 °C in Cyclohexan stabile Partikel mit einem kleineren Durchmesser synthetisiert werden.

Tabelle 18: Charakterisierungsparameter der mit  $\epsilon$ -Caprolactam und  $\epsilon$ -Caprolacton bei einer Initiatorkonzentration von 3 mol-%, bezogen auf die Gesamtmonomerkonzentration, als Copolymer hergestellten Miniemulsionen bzw. Dispersionen.

Probenname	Verhältnis DMSO / Monomer [w/w]	Verhältnis $\epsilon$ -Caprolacton/ $\epsilon$ -Caprolactam [w/w]	Disperse Phase [%] <sup>a</sup>	P(E/B-b-EO) [%] <sup>b</sup>	Umsatz [%] <sup>c</sup>	Durchmesser [nm] <sup>d</sup>	$M_n$ [g/mol]
Variation des Tensidgehalts							
LacLam48	1/3	2/1	10.7	4	93	260	15 700
LacLam45	1/3	2/1	10.7	5	88	229	/
LacLam49	1/3	2/1	10.7	7	93	217	16 700
LacLam44	1/3	2/1	10.7	10	80	166	/
LacLam46	1/3	2/1	10.7	15	86	202	/
LacLam43	1/3	2/1	10.7	50	93	155	/
Voremulgierung mit Ultraturax							
LacLam50	1/3	2/1	10.7	5	98	227	13 200
Variation des polaren Lösungsmittels in den Tropfen: Acetonitril							
LacLam58	1/3	2/1	10.7	5	97	184	11 000
Variation des kontinuierlichen Phasentyps: Cyclohexan							
LacLam54	1/3	2/1	10.7	5	91	112	/
LacLam64	1/3	2/1	18.7	5	90	202	16 700
Variation des Verhältnisses der beiden Monomere							
LacLam60	1/5	4/1	9.6	5	95	154	/
LacLam59	1/4	3/1	10	5	98	196	13 700
LacLam61	1/2	1/1	12	5	*	215	/
LacLam62	2/3	1/2	13.3	5	*	245	/
LacLam63	3/4	1/3	14	5	*	237	/
Variation des Anteils der dispersen Phase							
LacLam57	1/3	2/1	18.7	5	86	126	18 200
Änderung der Initiatormenge: 2 mol-%							
LacLam53	1/3	2/1	10.7	5	78	219	10 500
ohne Aktivator <i>N</i> -Acetyl- $\epsilon$ -caprolactam							
LacLam55	1/3	2/1	10.7	5	95	212	22 800
LacLam56	1/25	2/1	8.3	5	92	306	24 700
Einsatz von Acetamid als zusätzliches Hydrophil							
LacLam51	1/3	2/1	10.7	5	95	80	/
Becherresonator							
LacLam65	1/3	2/1	10.7	5	95	465	17 800

<sup>a</sup>: bezogen auf kontinuierliche Phase [Gew.-%]; <sup>b</sup>: im Hinblick auf disperse Phase [Gew.-%]; <sup>c</sup>: Bestimmung des Umsatzes von Poly( $\epsilon$ -Caprolacton) über <sup>1</sup>H-NMR; <sup>d</sup>: Durchmesser durch dynamische Lichtstreuung gemessen; \*: nur Zusammensetzung des nach Polymerisation erhaltenen Copolymers bestimmt

Mit der Variation der eingesetzten Monomerverhältnisse ergibt sich auch eine dementsprechend veränderte Menge an DMSO, die für den Lösungsvorgang notwendig ist. Aus dem von Probe LacLam60 zu LacLam63 steigenden Anteil an  $\epsilon$ -Caprolactam und damit verbun-

den einer größeren eingesetzten DMSO-Menge, ergeben sich erwartungsgemäß verschieden große hydrodynamische Durchmesser. Dabei liegen die gegenüber der Standardprobe LacLam45 bei gleicher Tensidkonzentration, aber mit weniger  $\epsilon$ -Caprolactam folglich auch mit weniger DMSO, erstellten Proben (LacLam59 und 60) unter deren hydrodynamischen Durchmesser. Bei der durch einen größeren Lactamanteil ebenfalls steigenden DMSO-Menge resultiert hingegen eine Zunahme des Durchmessers (LacLam62 und 63). Die Variation des Initiators ergibt kleinere Unterschiede im erhaltenen Partikeldurchmesser. Allerdings zeigt sich bei einer geringeren Initiatormenge ein signifikanter Abfall des Monomerumsatzes. Zwar wird im Vergleich zur Standardrezeptur mit anderthalb Stunden die doppelte Reaktionszeit (drei Stunden) angesetzt, aber diese ist bei den relativ milden Polymerisationsbedingungen, wie bei der NMR-Spektrenanalyse festzustellen, noch nicht ausreichend für einen vollständigen Umsatz (LacLam53: 78%). Dieser kann durch eine längere Reaktionszeit oder leichte Erhöhung der Reaktionstemperatur weiter verbessert werden. Die Homopolymerisation von  $\epsilon$ -Caprolactam benötigt neben einem Initiator auch einen Aktivator (z.B. in Form von *N*-Acetyl- $\epsilon$ -caprolactam) <sup>6</sup>. Ein dem Aktivator analoges Derivat kann *in situ* aus dem als Initiator fungierenden Lactamat und dem Comonomer  $\epsilon$ -Caprolacton gebildet werden <sup>185</sup>. Die Durchführung der Miniemulsion ohne zusätzlichen Aktivator ergibt eine nahezu identische Partikelgröße. Anhand des Umsatzes (LacLam55: 95%) ist klar zu erkennen, dass der Zusatz eines externen Aktivators unnötig ist. Bei Probe LacLam56 wird neben dem Aktivator zudem kein zusätzliches polares Lösungsmittel eingesetzt, sondern  $\epsilon$ -Caprolactam ausschließlich im cyclischen Ester gelöst, welcher als osmotisches Reagenz wirkt. Der daraus angewachsene Durchmesser kann durch Diffusion von Monomer infolge der Ostwaldreifung resultieren. Bei Einsatz eines zusätzlichen Hydrophils fällt die Wahl auf Acetamid aufgrund seiner Polarität, dem hohen Siedepunkt (222 °C) und seiner Inertheit bei den vorliegenden Reaktionsbedingungen. Allerdings wird dabei kein positiver Effekt im Hinblick auf einen effizienteren osmotischen Druck innerhalb der Tropfen beobachtet. Das Heterophasensystem wird bei Probe LacLam65 mit Hilfe des inversen Ultraschallgeräts in eine Miniemulsion überführt, wobei man in der durch Polymerisation entstehenden Dispersion größere Partikel findet. Ausschlaggebend hierfür ist ein ineffizienterer Schalleintrag bei Anwendung des inversen Ultraschallgeräts gegenüber dem direkten Schallen der Emulsion zur Erzeugung einer Miniemulsion. Anhand des gleich hohen Umsatzes (LacLam65: 95%) ist zu erkennen, dass die oben beschriebene Herstellung mittels Beschallung unter Schutzgas keinen größeren Einfluss auf die Polymerisation der beiden Monomere hat. Die Miniemulsionstechnik bietet somit die Möglichkeit, die Copolymerisation von  $\epsilon$ -Caprolacton und  $\epsilon$ -Caprolactam zu „Polyesteramiden“ in Heterophase durchzuführen.

Dabei werden innerhalb kurzer Zeit bei milden Reaktionsbedingungen hohe Umsätze erreicht, was im Erhalt von mehreren hundert Nanometern großen Partikeln resultiert.

#### *Morphologie der erhaltenen Polymerpartikel (TEM)*

Die Morphologie der hergestellten Copolymerpartikel kann mittels TEM analysiert werden. Die erhaltenen Partikel haben eine sphärische Struktur, wobei sie einen Durchmesser von  $62 \pm 4$  nm besitzen (siehe Abbildung 30). Die somit erhaltene Partikelgröße stimmt nicht ganz mit dem mittels DLS bestimmten hydrodynamischen Durchmesser von 112 nm überein, bewegt sich aber in der gleichen Größenordnung. Dabei bezieht sich der hier erwähnte Durchmesser auf die Schnittfläche der eingebetteten Partikel und ist da nicht alle Partikel mittig geschnitten werden kleiner als der tatsächliche Durchmesser. Zudem wird dabei der statische mit dem hydrodynamischen Durchmesser verglichen. Bei der Polymerisation von reinem  $\epsilon$ -Caprolactam erhält man im Zuge des Ausfallens des Polymers im Monomerlösungsmittel elliptische Strukturen<sup>6</sup>, welche nun durch die Copolymerisation sowie die geringe Menge an eingesetztem Lösungsmittel, welches im Polymer eingeschlossen wird, nicht mehr zu beobachten sind. Bei den elliptischen Strukturen handelt es sich nicht um Schnittartefakte, da diese in allen möglichen Richtungen vorliegen. Die zu sehenden, hellen und dunklen Polymerpartikel rühren von einer unterschiedlich starken Kontrastierung mittels Osmiumtetroxid und Uranyl-Acetat her.

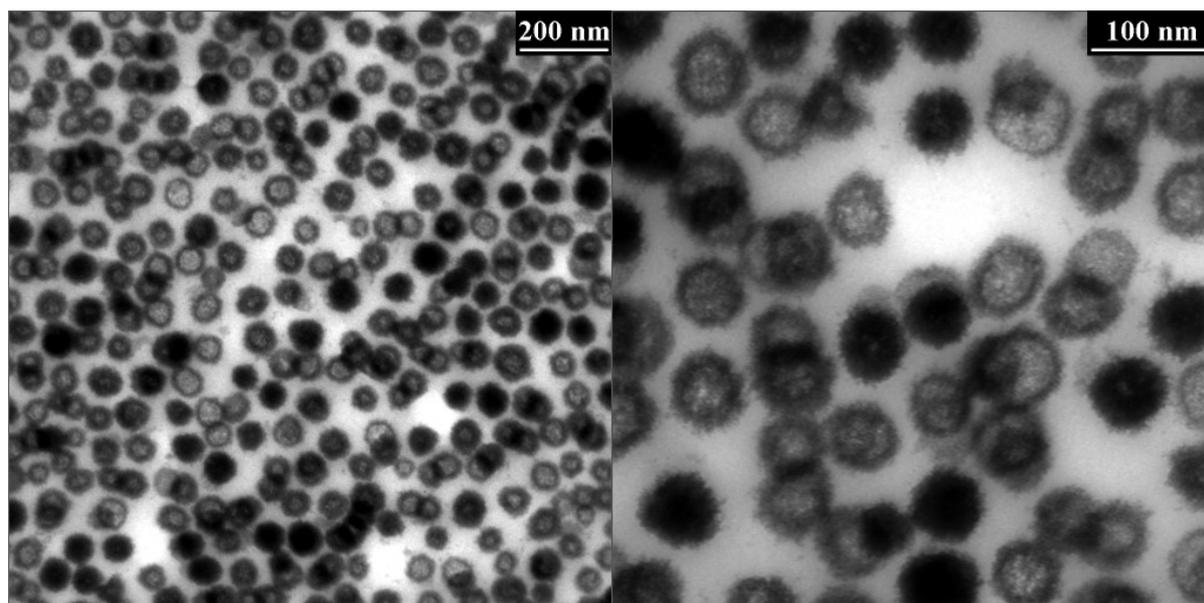


Abbildung 30: TEM-Aufnahmen der Probe LacLam54 bei verschiedenen Vergrößerungen.

*Thermische Eigenschaften der Copolymere*

Mit Hilfe der DSC können die thermischen Eigenschaften, wie Glas- und Schmelzpunkt, von Polymeren und Copolymeren untersucht werden. Dabei wird eine eindeutige Unterscheidung zwischen dem Vorhandensein von zwei Homopolymeren oder dem Vorliegen eines Copolymerers möglich. Bei  $\epsilon$ -Caprolactam handelt es sich um einen Feststoff, bei dem mittels DSC bei einer Aufheizrate von 10 °C/min bei 73 °C ein Schmelzpunkt zu erkennen ist. Im Falle des dazu analogen Polymers Nylon 6 ist der Schmelzpunkt mit 221 °C deutlich höher. Bei dem flüssigen, mit einem Siedepunkt von 98 °C gekennzeichneten, Monomer  $\epsilon$ -Caprolacton entsteht mittels Polymerisation ein Makromolekül mit einem Schmelzpunkt  $T_m = 58$  °C und einem Glaspunkt von  $T_g = -62$  °C. Damit stimmen die erhaltenen Schmelzpunkte mit den literaturbekannten Werten von  $T_m = 60$  °C bzw. 228 °C für Poly( $\epsilon$ -caprolacton) bzw. Nylon 6 überein. Durch Copolymerisation der beiden Monomere entsteht ein Kunststoff mit neuen thermischen Eigenschaften. Dabei zeigt die DSC-Kurve der Probe LacLam61, in der die Zusammensetzung der Monomermischung gleiche Teile an  $\epsilon$ -Caprolacton wie  $\epsilon$ -Caprolactam enthält, einen Schmelzbereich um 121 °C (siehe Tabelle 19), was zwischen den Schmelzpunkten der reinen Homopolymere liegt. Als Blindprobe wird eine Mischung aus den Homopolymeren Poly( $\epsilon$ -caprolacton) und Poly( $\epsilon$ -caprolactam) im Verhältnis 2:1, die nach Aufschmelzen und anschließende Kristallisation erhalten wird, unter den gleichen Bedingungen gemessen. Die erhaltenen Schmelzpunkte bei 64 °C und 197 °C resultieren von den beiden Homopolymeren und beweisen durch den Unterschied das Vorliegen von Copolymeren. Betrachtet man Tabelle 19 so ist von Probe LacLam63 über LacLam62 hin zu LacLam61 ein Absinken des Schmelzpunktes infolge eines zunehmenden Anteils an Poly( $\epsilon$ -caprolacton), das im Gegensatz zu Poly( $\epsilon$ -caprolactam) einen deutlich niedrigeren Schmelzpunkt hat, zu beobachten. Da bei einem deutlichen Überschuss an Nylon 6 (Esteranteil (w/w) < 30 %) Copolymere entstehen, die stabil gegenüber einem Bioabbau sein können, wird das Copolymer mit dem höchsten Nylon 6 Anteil mit 75% in der Nähe der oben beschriebenen Grenze synthetisiert. Analog zu den synthetisierten Copolymeren nimmt die Schmelztemperatur bei Copolymeren aus  $\omega$ -Lauro lactam bzw. dem Homologen mit einer CH<sub>2</sub>-Gruppe weniger und  $\epsilon$ -Caprolacton mit abnehmendem Esteranteil kontinuierlich zu<sup>186</sup>. Dies geschieht bei dem mit  $\omega$ -Lauro lactam gebildeten Copolymer über den gesamten Zusammensetzungsbereich, während bei Einsatz des kürzeren Analogons eine Kurvenbildung, aber kein Minimum bei hohem Esteranteil zu sehen ist. Kann bei der Herstellung von Copolymeren über die Formel

$T_m = \frac{\omega_A T_{mA} + \omega_B T_{mB}}{\omega_A + \omega_B}$  der Schmelzpunkt über die Gewichtung der einzelnen Copolymerkomponenten bestimmt werden, ist dies im vorliegenden Fall nicht möglich, da hier nicht wie

nach allgemeiner Tendenz bei linearen aliphatischen Poly(ester-co-amiden) üblich Schmelzpunkt-Zusammensetzung-Kurven mit monotonem Verhalten resultieren.

Tabelle 19: Schmelzpunkte der Copolymere.

Probenname	Gemessener Schmelzpunkt [°C]	Verhältnis $\epsilon$ -Caprolacton/ $\epsilon$ -Caprolactam [%]
CapL5	58	Reinsubstanz
LacLam59	52	3/1
LacLam45	52	2/1
LacLam61	121	1/1
LacLam62	156	1/2
LacLam63	171	1/3
Nylon6 (LacLam18)	221	Reinsubstanz

So rühren die beiden niedrigen Schmelzpunkte (LacLam59 und LacLam45) bei der Bildung des Copolymers aus einem Überschuss an  $\epsilon$ -Caprolacton und geringerem Anteil an  $\epsilon$ -Caprolactam von der Ausbildung eines eutektischen Minimums her<sup>179</sup>. Das ausgebildete Eutektikum ist dabei im Vergleich zu den meisten kristallinen Copolymeren weniger ausgeprägt<sup>179</sup>. Die Änderung des  $T_m$  mit variierendem Polyesteranteil und auch die Löslichkeit der Copolymere in Methanol, in dem keines der Homopolymere löslich ist, zeigen, dass es sich bei den vorliegenden Copolymeren um ein statistisches Copolymer handelt, da diese Eigenschaften nicht mit einem vorliegenden Oligo(iminohexanoyl)-Block vereinbar sind. Demzufolge liegt kein Blockcopolymer vor, dessen Bildung anfänglich durch die unterschiedlichen Polymerisationsmechanismen der beiden Monomere zu erwarten wäre. Denn während bei  $\epsilon$ -Caprolacton nach anionischer Ringöffnung durch den Initiator die Carbonylfunktion des nächsten Monomers angegriffen wird, erfolgt bei  $\epsilon$ -Caprolactam eine Deprotonierung des Stickstoffatoms im Lactamring der nur eine aktivierte Monomereinheit z.B. *N*-Acetyl- $\epsilon$ -caprolactam angreifen kann. Die dabei anwachsende Kette wiederum deprotoniert das nächste Monomermolekül, welches dann die Carbonylfunktion an der wachsenden Kette angreift.

*Bestimmung der chemischen Struktur und des Umsatzes*

Die aus den DSC-Ergebnissen gezogene Schlussfolgerung, dass Copolymere vorliegen, wird durch die Tatsache verstärkt, dass die Copolymere mit einem Überschuss an cyclischen Ester vollständig in  $\text{CHCl}_3$  löslich sind, womit das Vorhandensein von reinem Poly( $\epsilon$ -caprolactam) ausgeschlossen ist. Dagegen lassen sich LacLam61, 62 und 63, bei denen kein Überschuss des Esters eingesetzt worden ist, wie reines Polyamid nicht in  $\text{CHCl}_3$  lösen und somit kann kein reines Poly( $\epsilon$ -caprolacton) in diesen Proben vorliegen. Der Erfolg der Polymerisation des Lactams kann mittels IR-Spektroskopie bestätigt werden. Im Gegensatz zum cyclischen Monomer erhält man im Falle des Polymers, bei dem es sich dann um eine offene Makrokette handelt eine zusätzliche Amidabsorption, was eine qualitative Analyse der Polymerisation erlaubt. In Abbildung 31 sind die IR-Spektren von  $\epsilon$ -Caprolactam und der daraus synthetisierten Polymerkette zu sehen.

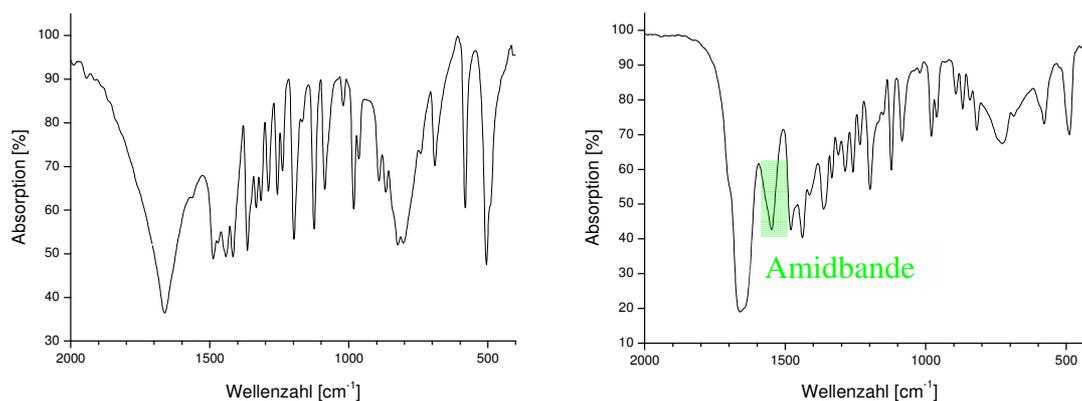


Abbildung 31: IR-Spektren des Monomers  $\epsilon$ -Caprolactam und dessen Polymer LacLam18.

Die nach Polymerisation eindeutige, neu entstehende Amidbande bei  $1548\text{ cm}^{-1}$  zeigt qualitativ klar das Vorhandensein von Poly( $\epsilon$ -caprolactam). Ist bei der Herstellung von reinem Nylon 6 die Beobachtung des Reaktionsfortschritts mittels Anwendung eines Standards möglich, können bei der Copolymerisation keine Aussagen über die quantitative Umsetzung des Monomers gemacht werden, da die dazu notwendige Kalibrierung mangels eines geeigneten Copolymerstandards nicht möglich und zudem eine Analyse über die Flächen der Absorptionsbanden unmöglich ist, da diese sich gegenseitig überlagern. So kann die unterschiedliche Zusammensetzung der Copolymere untereinander anhand der Intensität der Absorptionsbanden deutlich gemacht werden. Die Absorption bei  $3308$  und  $3075\text{ cm}^{-1}$  (Amid A: Normalschwingung N-H), Amid B: Oberschwingung Amid II) (siehe Abbildung 32) sind charakteristisch für Amidverbindungen und nehmen mit steigendem Esteranteil im Polymer ab.

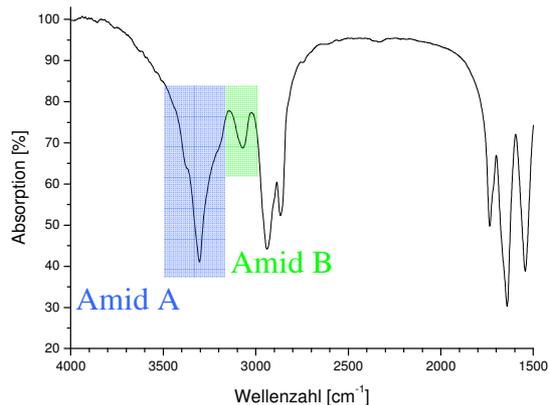


Abbildung 32: IR-Spektrum von LacLam63.

In Abbildung 33 ist der Vergleich zwischen den mit verschiedenen Monomerausgangsverhältnissen synthetisierten Copolymeren dargestellt.

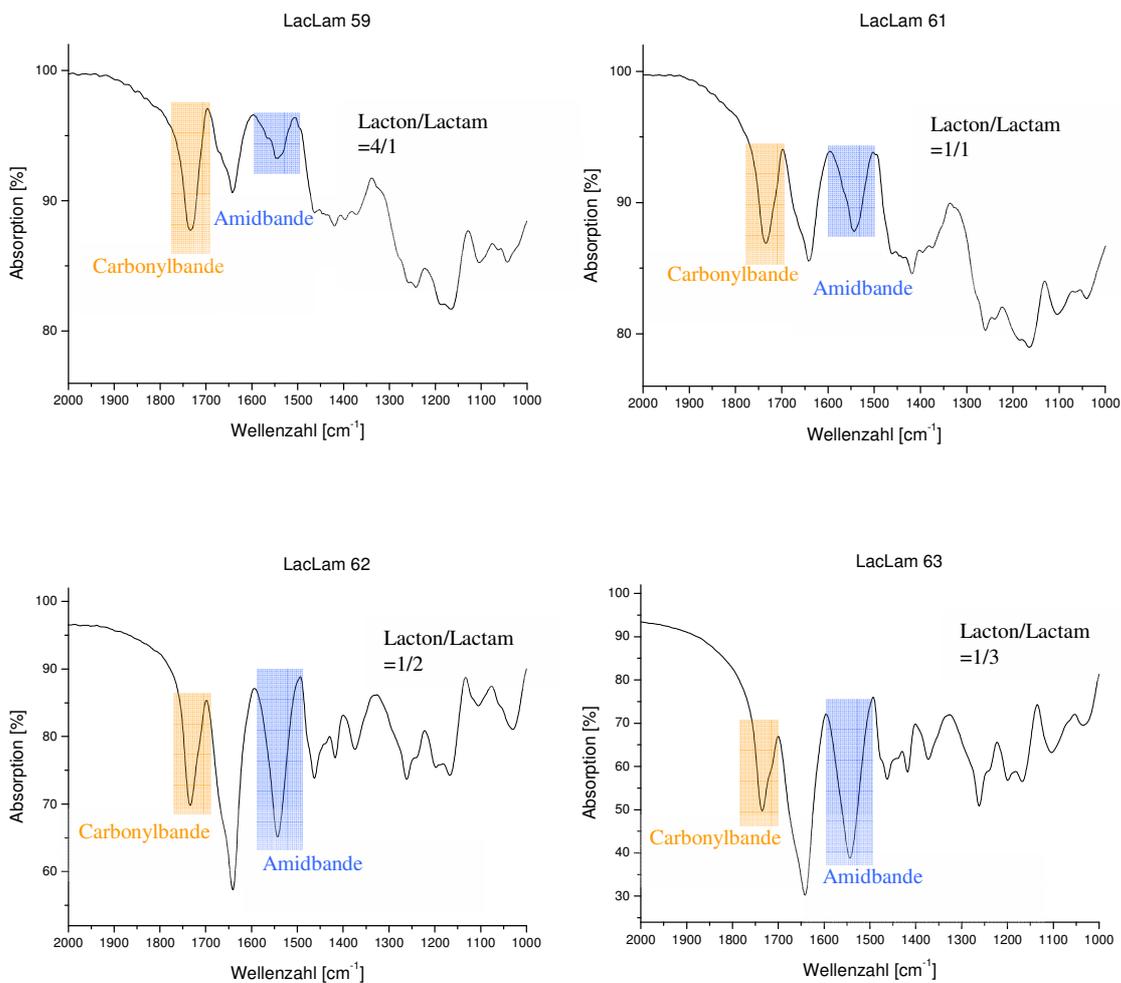


Abbildung 33: Vergleich der IR-Spektren unterschiedlich zusammengesetzter Copolymerer.

Besonders deutlich lassen sich die Verhältnisse im Copolymer im Bereich zwischen 1800 und 1500  $\text{cm}^{-1}$  qualitativ beschreiben. Dabei ist zu erkennen, dass die Esterabsorption ( $\nu_{\text{C=O}} = 1734 \text{ cm}^{-1}$ ) mit steigendem Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-Anteil stetig zunimmt, wohingegen die typischen Amidabsorptionen bei 1642 und 1544  $\text{cm}^{-1}$  (Amid I:  $\nu_{\text{C=O}}$  und Amid II:  $\nu_{\text{C-N}}$  sowie  $\delta_{\text{CN-H}}$ ) dementsprechend stetig abnehmen (siehe Abbildung 34). So zeigt sich bei LacLam59 in Form einer größeren Intensität von  $\nu_{\text{C=O}}$  gegenüber Amid I und II der Überschuss des Esters im Copolymer, während bei LacLam61 sich die Intensitäten nahezu angeglichen haben und so die identische Einwaage der beiden Monomere im Copolymer fast exakt widerspiegeln. Der Überschuss des Anteils an Nylon 6 wird bei LacLam62 und 63 sehr deutlich, da sich im Vergleich zu LacLam59 die Intensitätsverhältnisse umgekehrt haben. Die Amidbanden III ( $\nu_{\text{C-N}}$ ,  $\nu_{\text{C-C}}$  und  $\delta_{\text{NH}}$ ) und V ( $\gamma_{\text{N-H}}$ ) (1260 und 688  $\text{cm}^{-1}$ ) sind weniger deutlich ausgeprägt, werden aber mit steigendem Anteil an eingesetztem, cyclischem Amid ebenfalls intensiver. Im Gegensatz dazu werden die dem Polyester zuzuordnenden Absorptionen bei 735  $\text{cm}^{-1}$  sowie bei 1167  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C-O}}$ ) dann deutlich schwächer. Ab einem Polyester zu Polyamid Verhältnis von 1 wird zudem bei 1420  $\text{cm}^{-1}$  eine Poly( $\epsilon$ -caprolacton)bande sichtbar, die dann mit steigendem Polyestergehalt dominanter wird. Damit lässt sich beweisen, dass nicht nur erfolgreich Nylon 6 synthetisiert wird, sondern eine unterschiedliche Monomereinwaage sich in der relativen Intensität der Banden zueinander widerspiegelt.

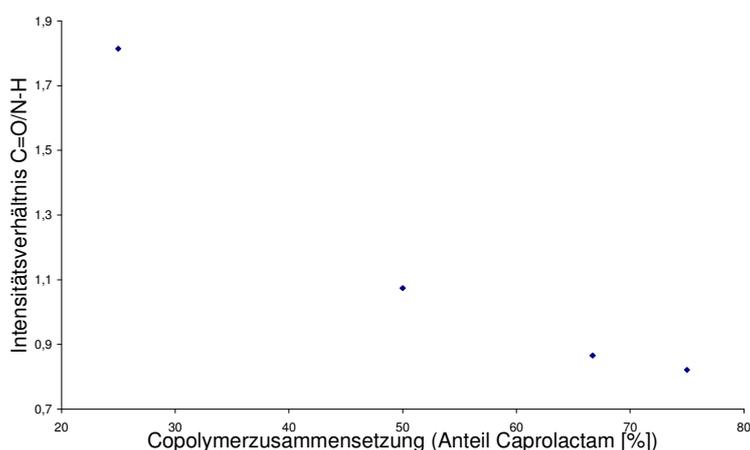


Abbildung 34: Intensitätsverhältnis Carbonylfunktion/Amid II über Copolymerzusammensetzung.

Die aus den IR-Spektren gewonnenen Daten stimmen mit den in der Literatur schon bekannten Substanzpolymerisationen überein<sup>187</sup>. Bei der Erhöhung des Polyesteranteils bildet sich die im Bereich der NH-Streckschwingung vorhandene Schulter immer mehr zu einer deutlichen Absorptionsbande, welche das Resultat der Wasserstoffbrücken zwischen den Amid-

NH- und den Polyester-CO-Gruppen ist<sup>188</sup>, aus. Der dazugehörige Gegenpart ist die von Wasserstoffbrücken zwischen der betrachteten Carbonylgruppe und einem Wasserstoffdonor<sup>189-191</sup> hervorgerufene Schulter bei der  $\nu_{C=O}$  Absorption bei geringem Esteranteil. Damit lässt sich feststellen, dass ein Teil (aber nicht alle) der Estercarbonylgruppen mittels Wasserstoffbrücken an NH-Gruppen des Nylon 6 gebunden sind<sup>186</sup>. Da der elektronengebende Charakter des Sauerstoffatoms in der Esterfunktion schwächer ist als der des Stickstoffatoms in der Amidbindung, ist die Wasserstoffbrücke zwischen der Amidbindung und der Carbonylfunktion des Esters schwächer als zwischen zwei Amidbindungen, was in einer Absorption bei niedrigerer Wellenzahl resultiert.

Dies spricht dafür, dass es sich tatsächlich um Copolymere handelt und bekräftigt so die aus dem thermischen Verhalten gezogene Schlussfolgerung. Zusätzlich kann die NMR-Spektroskopie zur Strukturanalyse herangezogen werden. Bei der Homopolymerisation des  $\epsilon$ -Caprolactams kann der Fortlauf der Polymerisation nicht ohne weiteres mittels NMR-Spektroskopie verfolgt werden, da reines Polyamid 6 nur in ungewöhnlichen Lösungsmitteln wie Schwefelsäure oder Ameisensäure löslich ist<sup>192</sup>. Somit kann mittels Standardlösungsmitteln (Chloroform-d1, Dimethylsulfoxid-d6) bei der NMR-Spektroskopie nur auf das Vorhandensein des Monomers  $\epsilon$ -Caprolactam geprüft werden. Da allerdings das im Copolymer entstehende Poly( $\epsilon$ -caprolacton) gut in organischen Lösungsmitteln wie Chloroform löslich ist, ist das aus beiden Monomeren synthetisierte Copolymer abhängig von dessen Zusammensetzung ebenfalls in Chloroform löslich. Somit ist eine qualitative wie auch quantitative Beschreibung des Polymerisationsvorgangs möglich. Bei den aufgrund ihrer Zusammensetzung in Chloroform unlöslichen Copolymeren wird das erhaltene Polymer durch Lösen in deuterierter Trifluoressigsäure einer Analyse mittels NMR zugänglich gemacht. Am Beispiel von LacLam45 und 61 wird die Copolymerisation der beiden Monomere mit Hilfe von NMR nachvollzogen. Analog werden auch die mit anderen Zusammensetzungen synthetisierten Copolymere analysiert und verglichen. Dabei beschreiben die in Tabelle 20 dargestellten Integralverhältnisse der beiden im Copolymer vorliegenden Polymere gut die ursprünglich eingesetzten Monomerverhältnisse.

Tabelle 20: Zusammensetzung der Copolymere nach der Polymerisation.

Probenname	Integralverhältnis Poly( $\epsilon$ -caprolacton zu Poly( $\epsilon$ -caprolactam) <sup>a</sup> (theoretisch nach Einwaage)
LacLam 59 <sup>b</sup>	2/0.68 (2/0.67)
LacLam 45 <sup>b</sup>	2/0.96 (2/1.01)
LacLam 61 <sup>c</sup>	2/2.10 (2/2.02)
LacLam 62 <sup>c</sup>	2/4.15 (2/4.03)
LacLam 63 <sup>c</sup>	2/6.18 (2/6.05)

<sup>a</sup>: anhand der den Carbonylfunktionen benachbarten CH<sub>2</sub>-Gruppen; <sup>b</sup>: für NMR-Spektroskopie in CDCl<sub>3</sub> gelöst; <sup>c</sup>: für NMR-Spektroskopie in CF<sub>3</sub>COOD.

Anhand dieser Integralverhältnisse zeigt sich wie erwartet ausgehend von LacLam59 bis zu LacLam63 eine systematische Abnahme des Bruchs Poly( $\epsilon$ -caprolacton) zu Poly-( $\epsilon$ -caprolactam). Die dabei erhaltenen Polymerverhältnisse stimmen nahezu exakt mit den jeweiligen unterschiedlichen eingesetzten Monomerverhältnissen überein und sprechen für eine gleichermaßen vollständige Polymerisation von  $\epsilon$ -Caprolacton und  $\epsilon$ -Caprolactam. Damit kann die Synthese von beiden Polymeren bewiesen werden, wobei die aufgrund des Löslichkeitsverhaltens vorliegenden klaren Hinweise die angenommene erfolgreiche Copolymerisation bestätigen. Dies ist im Nachfolgenden anhand von LacLam45 und LacLam61 exemplarisch als typische Copolymerisationsspektren aufgezeigt. Betrachtet man bei LacLam45 im Hinblick auf  $\epsilon$ -Caprolacton die direkt zur Esterfunktion benachbarten CH<sub>2</sub>-Gruppen, zeigt sich anhand einer deutlichen Hochfeldverschiebung die erfolgreiche Polymerisation. Dabei wird die dem Sauerstoffatom benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppe von 4.17 ppm zu 4.05 ppm und die der Carbonylfunktion benachbarte von 2.58 ppm zu 2.29 ppm durch Wegfall der Ringspannung verschoben. Auch die beiden CH<sub>2</sub>-Gruppen, die der funktionellen Gruppe des Lactamrings benachbart sind, lassen sich eindeutig zuordnen. Dabei handelt es sich bei 3.23 ppm um die dem Stickstoffatom und bei 2.16 ppm um die der Carbonylfunktion benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppe. Gegenüber dem Monomer erfolgt damit bei ersterer eine Tieffeldverschiebung, bei zweiterer hingegen eine Hochfeldverschiebung. Demzufolge handelt es sich bei dem untersuchten Polymer um das Copolymer aus den eingesetzten Monomeren, da reines Nylon 6 in CDCl<sub>3</sub> unlöslich ist. Identisch zu Probe LacLam45 ist so bei allen Proben der Nachweis über die erfolgreiche Polymerisation sowie die Zusammensetzung des Copolymers möglich (siehe Abbildung 35).

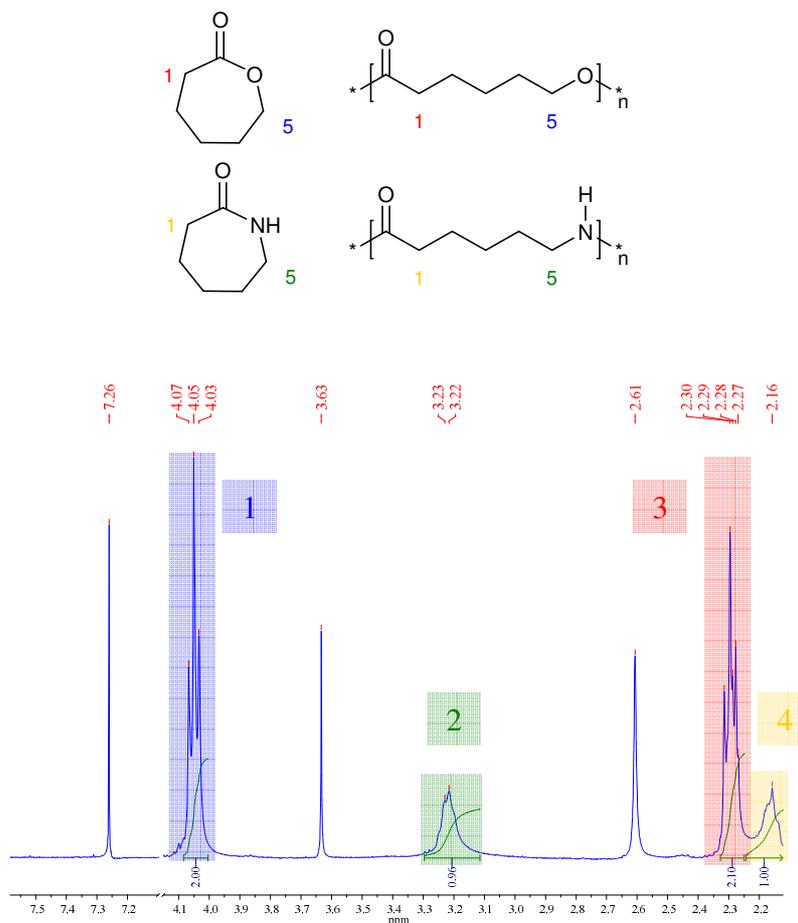


Abbildung 35: Strukturformel von den Monomeren und Polymeren (oben) sowie <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von LacLam45 in CDCl<sub>3</sub> (unten).

Ähnlich verhält es sich bei den Spektren der Proben, die aufgrund des hohen Nylon 6-Anteils nicht in Chloroform löslich sind und somit in deuterierter Trifluoressigsäure aufgenommen werden (siehe Abbildung 36). Hier sind allerdings die Signale aufgrund des verwendeten Lösungsmittels bei veränderten chemischen Verschiebungen zu beobachten. Anhand dieser Signale wird das Vorliegen von Copolymeren bestätigt, da die erhaltenen Signale gut mit denen in der Literatur beschriebenen Werten übereinstimmen<sup>193</sup>. Die vorher schon erwähnte gleichermaßen vollständige Polymerisation des reaktiven ε-Caprolactons und ε-Caprolactams bei einer niedrigen Polymerisationstemperatur wie 80 °C wird durch die hohe Initiatorkonzentration sowie die lange Reaktionsdauer begünstigt<sup>187</sup>. Normalerweise ist bei niedriger Temperatur aufgrund des Polymerisationsmechanismus die Polymerisation des cyclischen Esters bevorzugt, da hier das Gleichgewicht des Reaktionsmechanismus auf Seiten der Oxyanionen liegt.

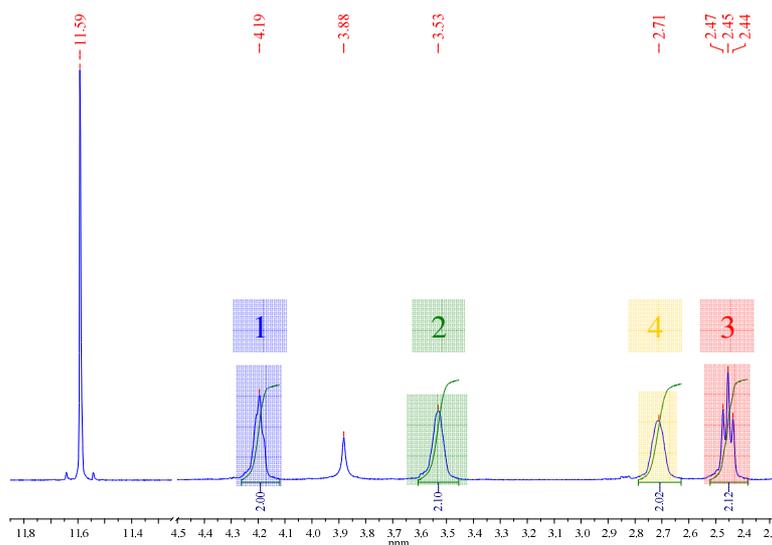


Abbildung 36:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von LacLam61 in  $\text{CF}_3\text{COOD}$ .

#### *Molekulargewicht der über Miniemulsion hergestellten Copolymerpartikel*

Da die Copolymere ab einem Verhältnis von  $\epsilon$ -Caprolacton zu  $\epsilon$ -Caprolactam größer als 1:1 problemlos in Chloroform gelöst werden können, ist deren Molekulargewicht über GPC zugänglich. Überwiegt allerdings der Poly( $\epsilon$ -caprolactam)-Anteil im Copolymer oder ist gleich dem Poly( $\epsilon$ -caprolacton), ist dieses in den gängigen Lösungsmitteln unlöslich, und somit kann die GPC nicht zur Bestimmung des Molekulargewichts herangezogen werden. Ein Überblick der erhaltenen Molekulargewichte ist in Tabelle 18 dargestellt.

Aus Tabelle 18 ist zu sehen, dass die Tensidmenge keinen größeren Einfluss, der durch die bei der Aufarbeitung des synthetisierten Tensids mit Salzsäure entstehende OH-Gruppe verursacht werden kann, auf das Molekulargewicht hat. Bei dem aus dem Umsatz hervorgehenden nicht-polymeren Teil handelt es sich wie bei der Homopolymerisation von  $\epsilon$ -Caprolactam<sup>194</sup> und  $\epsilon$ -Caprolacton um nicht umgesetztes Monomer oder niedermolekulare Nebenprodukte wie Cyclen. Das bei Verwendung des Ultraturax (LacLam50) etwas niedrigere Molekulargewicht kann Resultat der Exposition mit der Raumluft sein. Bei der Variation der Initiatormenge ergibt sich für eine geringere Initiatormenge ein kleineres Molekulargewicht. Dies ist im ersten Moment überraschend, da sich bei konstanter Monomerkonzentration und sinkender Anzahl an Reaktionszentren theoretisch ein längeres Makromolekül ausbilden sollte. Da allerdings trotz gegenüber der Standarddurchführung (Polymerisationszeit: 1.5 h) mit 3 h doppelt so lange polymerisiert wird, ist der niedrige Umsatz Ursache des kleineren Molekulargewichts. Die höchsten Molekulargewichte werden bei der Polymerisation ohne externen Akti-

vator erreicht. Ohne die Verwendung von großen Mengen an DMSO (LacLam56) kann dieses sogar weiter gesteigert werden. Der Grund liegt darin, dass der eingesetzte Aktivator vor seinem Einsatz nicht weiter aufgereinigt worden ist. Bei steigendem Molekulargewicht bei einer geringeren verwendeten Menge an DMSO kann der Wassergehalt des Lösungsmittels die Ursache sein. Die ohne Aktivator erreichten Molekulargewichte zeigen, dass auch für hohe Umsätze kein externer Aktivator zur Monomermischung gegeben werden muss, da sich *in situ* aus dem indirekten Aktivator in Form des cyclischen Esters und des Amidrings eine dem *N*-Acetyl- $\epsilon$ -caprolactam entsprechende Struktur bildet<sup>195</sup>. Die Durchführung der Polymerisation mit Hilfe des inversen Ultraschalls garantiert eine ständige Schutzgasatmosphäre. Das damit erzielte Molekulargewicht liegt im Bereich der anderen Proben und zeigt somit keine Beeinflussung des Molekulargewichts durch die Schallprozedur. Bei der Polykondensation von  $\epsilon$ -Aminocaprönsäure sind hohe Molekulargewichte nur schwer zu erreichen, da bei Stufenwachstumsreaktionen, auch wenn beim hier vorliegenden AB-Fall eine äquimolare Einwaage der funktionellen Gruppen gegeben ist, dazu ein nahezu vollständiges Auskondensieren nötig ist. Der identische Sachverhalt ergibt sich bei der Caprönsäure, wodurch die anionische Polymerisation eine interessante Alternative zur erwähnten Gleichgewichtsreaktion darstellt. Bei der Durchführung der Copolymerisation werden ähnliche Molekulargewichte wie bei der Homopolymerisation von  $\epsilon$ -Caprolacton erhalten. Da das *in situ* aus  $\epsilon$ -Caprolactam gebildete Lactamat als Initiator fungiert, resultiert aus dessen homogener Verteilung innerhalb der dispersen Phase und damit den Tropfen ein relativ hohes Molekulargewicht im Vergleich zu schon verwendeten Inisurfs. Diese die Polymerisation startenden Tenside führen aufgrund erschwerter Diffusion der entstehenden Oligomere in die Tropfen und möglicher Termination des Reaktionszentrums zu niedrigen Molekulargewichten. Im Vergleich zu den über Miniemulsion hergestellten Molekulargewichten bewegen sich die von Goodman berichteten Molekulargewichte der Polyesteramide ebenfalls zwischen 10 000 – 20 000 g/mol<sup>187, 188</sup>. Mit dem Verzicht auf einen externen Aktivator können über Miniemulsion sogar Polymere mit einem leicht höheren Molekulargewicht synthetisiert werden.

### *Redispergierung der Polymerpartikel*

Die Möglichkeit der Synthese der Copolymerpartikel in Cyclohexan als äußere Phase ist im Hinblick auf die Redispergierung der Partikel in Wasser von großer Bedeutung. Zwar ist bei der Variation der kontinuierlichen Phase auch Decalin zum Einsatz gekommen, allerdings bringt dieses gegenüber Isopar M keinen Vorteil, da trotz des niedrigeren Siedepunkts von ca.

190 °C keine andere Dispergierungsmöglichkeit vorhanden ist. Ganz im Gegenteil dazu ist die Synthese inverser Miniemulsionen mit Cyclohexan als unpolare Phase wie in LacLam54 ideal. Grund hierfür ist der niedrigere Siedepunkt des Cycloalkans gegenüber Wasser, woraus sich die Möglichkeit ergibt, einen Teil der Cyclohexanminiemulsion in Wasser zu dispergieren und durch Verdampfen des Cyclohexans die Copolymerpartikel in Wasser redispergiert vorliegen zu haben (siehe Abbildung 37). Dabei werden die Polymerpartikel in ihrer Identität nicht verändert. So kann durch Rühren bei RT über Nacht das in der Emulsion enthaltene Cycloalkan vollständig verdampft werden und man erhält stabile, wässrige Dispersionen. Dabei zeigen die erhaltenen Polymerpartikel weiterhin eine sphärische Struktur. Eine Redispergierung der Partikel aus inversen Miniemulsionen mit Isopar M gestaltet sich aufgrund des hohen Siedepunkts von Isopar M bei 200 - 250 °C schwierig. Möglich ist hier die Überführung des Polymers durch Lösen des aus dem Heterophasensystem gewonnenen Copolymers in Ameisensäure und anschließende Dispergierung in Wasser. Dabei folgt der Prozess einer Art von Lösungsmittel-Entfernungs-Technik, da die Ameisensäure sich in Wasser löst und somit dem Copolymer das Lösungsmittel entzogen wird, worauf dieses ausfällt. Allerdings sind in diesem Fall die erhaltenen Polymerpartikel nicht mehr identisch zu den ursprünglichen, die in der Isoparminiemulsion synthetisiert worden sind. Des Weiteren ist über Dialyse mit anderen Kohlenwasserstoffen der Gradient an Isopar M bis hin zum vollständigen Ersatz einstellbar. Erfolgt dies mit niedrigsiedenden Kohlenwasserstoffen ist eine Redispergierung in Wasser möglich.

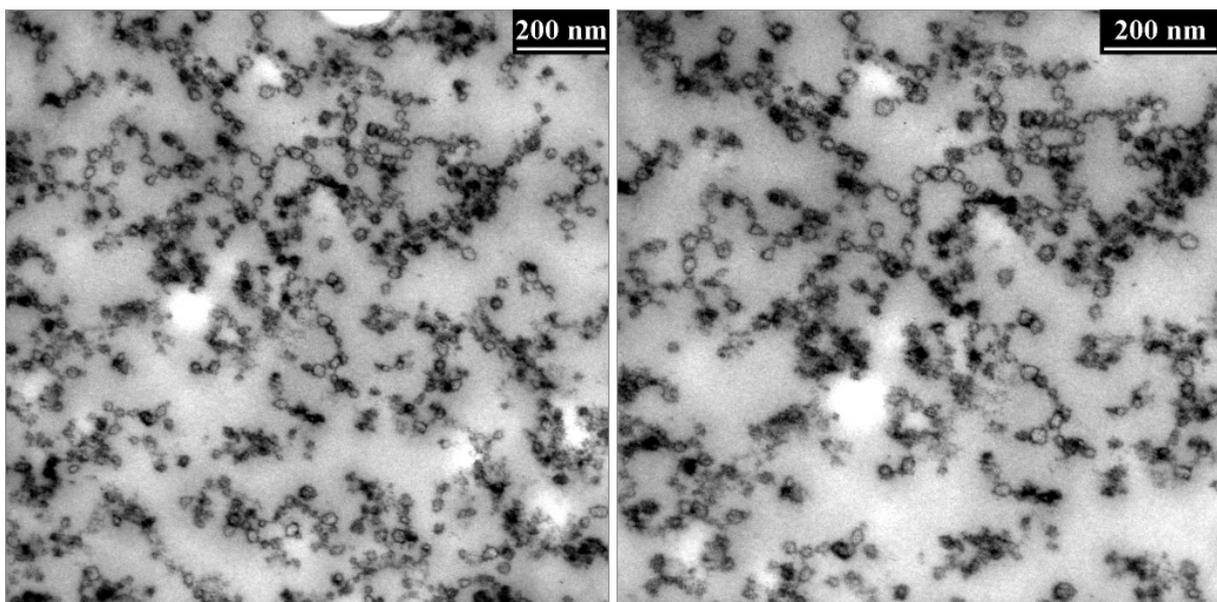


Abbildung 37: TEM-Bilder der redispergierten Cyclohexan-Probe LacLam 54.

Es wurde gezeigt, dass mittels inverser Miniemulsion stabile Dispersionen mit Poly( $\epsilon$ -caprolactam-co- $\epsilon$ -caprolacton)-Partikeln hergestellt werden können. Dabei zeigte sich, dass eine stabile Miniemulsion, in der die polare Phase bestehend aus der Monomermischung, EtMgBr und DMSO im Paraffinöl Isopar M dispergiert ist, durch Polymerisation in eine stabile Dispersion überführt werden kann. Zudem ist der Einsatz von NaH oder Na auch möglich, falls er zur *in situ* Bildung des Lactamats dient, wohingegen die Bildung von separaten Initiator dispersionen nicht erfolgreich ist. Im Laufe der Polymerisation werden die im Tropfen vorliegenden Monomere zu Copolymerpartikeln polymerisiert. Das synthetisierte Copolymer hat mit  $M_n = 20\,000$  g/mol (bestimmt mittels GPC) ein relativ hohes Molekulargewicht. Da im Zuge der Copolymerisation von Poly( $\epsilon$ -caprolacton) das gesamte Copolymer bioabbaubar wird<sup>99</sup>, ist eine Anwendung im medizinischen Sektor unter anderem als "drug delivery"-Matrix möglich. Die Polyesteramide sind schon als Nahtmaterial erforscht worden, wobei sie gegenüber den gebräuchlichen Polylactid und -glycolid beim Abbau den Vorteil haben, dass die puffernde Aminosäurenstruktur die Entzündung des lokalen Gewebes verkleinert.

### 5.1.3. Polymerisation von L-Lactid in Heterophase

Bei dem Polymer Polylactid hat man es mit dem wohl bekanntesten bioabbaubaren Polymer zu tun, das gegenüber anderen Polymeren noch den Vorteil bietet, mit Milchsäure ein auch außerhalb der Petrochemie zugängliches Monomer zu besitzen. So ist seine Anwendung speziell in der Medizin schon Alltag. Gerade die Möglichkeit, durch die Herstellung von Blends mit anderen Polymeren und die damit verbundene Variation der Abbauzeiten, wie eine Verkürzung durch Copolymerisation mit Glycolid, macht es zu einem der interessantesten Makromoleküle unserer Zeit. Bei den gewöhnlichen Herstellungsverfahren wird meist mit einem Zinninitiator wie Zinn-2-ethylhexanoat gearbeitet<sup>196</sup>. Die Polymerisation erfolgt dann bei über 100 °C und oft unter Zusetzen eines Cointiators in Substanz oder Lösung<sup>197</sup>. Außer der Ringöffnungspolymerisation kann Polylactid auch mittels Polykondensation aus Milchsäure gewonnen werden<sup>198</sup>. Um dabei hohe Molekulargewichte zu erreichen, muss das entstehende Wasser effizient entfernt werden, was hohe Temperaturen (180 - 200 °C), geringen Druck, lange Reaktionszeit sowie die Verwendung eines geeigneten Katalysators und zudem eines azeotropen Lösungsmittels zu Wasser erfordert. Daher bietet die anionische Ringöffnungspolymerisation einen energiesparsameren Weg, Polylactid zu synthetisieren. Die Synthese von Polymerdispersionen mit Polymerpartikeln im Nanometerbereich ist gerade im Hinblick auf die Anwendung im menschlichen Körper von großer Bedeutung. So erfolgt in „drug deli-

very“-Systemen schon der Einsatz von Polylactid als Trägerkapsel<sup>199</sup>. Bei der Herstellung solcher Nanokapseln wird bisher allerdings ausschließlich mit der Lösungsmittel-Entfernungstechnik gearbeitet. Eine direkte Polymerisation des Monomers zu kleinen Partikeln im Nanometer-Maßstab eröffnet eine bessere Steuerung der Kapselbildung, aber macht auch eine ganze Palette an Modifikationen leichter zugänglich.

Bei dem Monomer L-Lactid handelt es sich um ein cyclisches Dilacton mit einem Schmelzpunkt von 91 °C. Aufgrund seiner guten Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln ist die Erstellung einer direkten Miniemulsion in Wasser unmöglich, dagegen die Bildung eines inversen Heterophasensystems geeignet. Um den Feststoff L-Lactid für die anionische Polymerisation in Lösung zu bringen, sind polare, aprotische Lösungsmittel erforderlich. Mit Hilfe von Isopar M als äußerer Phase besteht die Möglichkeit, durch Aufschmelzen des Monomers eine stabile Miniemulsion zu erstellen. Neben der aufwendigen Herstellung, die mit dem ständigen Halten des Systems über der Schmelztemperatur des Monomers verbunden ist, zeigt sich mit der hohen Temperatur auch eine starke Einschränkung in den möglichen polaren sowie auch unpolaren Lösungsmitteln. Letztlich verhindert das Erstellen des Heterophasensystems über das Aufschmelzen des Monomers aufgrund sonst erfolgreicher Polymerisation die direkte Zugabe eines Initiators, daher wird die innere Phase des Heterosystems über das Lösen des Monomers in einem polaren Medium erstellt. Dabei bietet sich DMSO, welches sich schon bei der Herstellung diverser Heterophasensysteme bewährt hat, an. Vervollständigt man dieses System nun mit dem Paraffinöl Isopar M, steht aufgrund der hohen Siedepunkte der Einzelkomponenten ein relativ großer Temperaturbereich zur Durchführung der Polymerisation zur Verfügung. Dadurch hat man ein System zur Hand, dass man durch die bei der Polylactidherstellung gewöhnlich verwendete hohe Polymerisationstemperatur von 150 °C benötigt. Das eingesetzte DMSO wirkt nicht nur als Lösungsmittel, sondern auch als osmotisches Reagenz, wodurch, da keine Diffusionsvorgänge erfolgen, stabile Miniemulsionen und Dispersionen resultieren.

#### *Einsatz verschiedener Initiatoren*

Analog der Vorgehensweise bei der Copolymerisation von  $\epsilon$ -Caprolacton mit  $\epsilon$ -Caprolactam wird die Polymerisation zunächst mit EtMgBr durchgeführt. Allerdings zeigt sich hier, dass bei der Zugabe des Initiators zur polaren Phase bei RT innerhalb kurzer Zeit die Polymerisation erfolgt. Eine Zugabe nach Fertigstellung der Miniemulsion in Form einer DMSO-Initiatorlösung, bei der diese in die Monomertropfen diffundiert, ist nicht möglich, da bei dem Ver-

setzen von DMSO mit EtMgBr keine homogene Initiator-Lösung erhalten wird. Weiter kann die THF-Lösung des Initiators anfänglich zur kontinuierlichen Phase des Heterophasensystems gegeben werden. Nach Erstellung der Miniemulsion soll die Polymerisation durch Temperaturerhöhung in Form eines Transfers ins Ölbad erfolgen. Allerdings erhält man somit im Paraffinöl Initiatorpartikel und keine Initiator-Lösung. Als weiterer Initiator kommt Lithium-*t*-butoxid in Form einer Hexanlösung zum Einsatz. Auch hier polymerisiert innerhalb kurzer Zeit bei RT das eingesetzte Monomer, sobald der Initiator direkt zur dispersen Phase gegeben wird. Dies zeigt die hohe Reaktivität des Initiators, wobei die unpolare Initiatorlösung zum Einsatz im Paraffinöl gut geeignet ist, um die Polymerisation in der äußeren Phase zu starten. Die Zugabe zu Isopar M resultiert in einer homogenen Lösung und nicht wie bei EtMgBr in größeren Initiatorpartikeln. Zudem kann mit Hilfe des  $\epsilon$ -Caprolactams ein Initiator direkt in der dispersen Phase eingesetzt werden.

#### *Dispersionen des bioabbaubaren und biokompatiblen Polymers*

Die Herstellung des Polyesters in Heterophase konnte mittels „Mikroemulsionspolymerisation“ erreicht werden. Bei der Variation der eingesetzten Tensidkonzentrationen zeigt sich eine absinkende Partikelgröße mit zunehmender Tensidmenge. Allerdings zeigt sich beim Einsatz von 7% P(B/E-*b*-EO) bezogen auf die disperse Phase eine Instabilität des Heterophasensystems. Diese macht sich durch ein nahezu vollständig ausgefallenes Polymer bemerkbar. Die Polymerisation mit Lithium-*t*-butoxid ermöglicht eine erfolgreiche Umsetzung des Monomers bei RT, was zur Folge hat, dass ohne weiteres ein Austausch des verwendeten hochsiedenden Kohlenwasserstoffs hin zu Cyclohexan, wie in LidEmu 4 erfolgt, möglich ist (siehe Tabelle 21). Dabei spricht der schlagartige Abfall der Partikelgröße auf knapp über 100 nm und der Erhalt einer stabilen Dispersion nur mittels Rühren gegen das Vorliegen einer Emulsionspolymerisation. Dies legt auch die aus L-Lactid und DMSO gebildete disperse Phase nahe, da durch den Einsatz des Ultrahydrophils DMSO Diffusionsvorgänge unterdrückt werden. Nach Kombination der dispersen Phase mit einem als kontinuierliche Phase eingesetzten Kohlenwasserstoff, in dem mit 10%, bezogen auf die disperse Phase, relativ wenig Tensid gelöst wird, erhält man durch Zusetzen des Initiators Lithium-*t*-butoxid eine stabile Dispersion. Möglicherweise erhält man bei der Polymerisation des Monomeren mit dem Initiator als Tensid wirkende Oligo- bzw. Makromoleküle.

Im Gegensatz zur „Mikroemulsionspolymerisation“, die ohne Ultraschallanwendung durchgeführt wird, können mittels der Miniemulsion stabile Heterophasensysteme mit nur 4% Tensid

hinsichtlich der inneren Phase hergestellt werden. Dabei zeigt allerdings schon der große hydrodynamische Durchmesser der erhaltenen Dispersionen, dass die mit 4% Tensid erhaltenen Systeme nicht sehr stabil sind. Wie in Tabelle 22 zu sehen, bewirkt eine Erhöhung der Tensidmenge ein Absinken des Partikeldurchmessers, was der Erwartung entspricht.

Tabelle 21: Polymerisation von L-Lactid in „Mikroemulsion“.

Probenname	Verhältnis DMSO /Monomer [w/w]	Disperse Phase [%] <sup>a</sup>	P(B/E- <i>b</i> -EO) [%] <sup>b</sup>	Umsatz [%] <sup>c</sup>	Durchmesser [nm] <sup>d</sup>	$M_w$ [g/mol]
Variation des Tensidgehalts						
LidEmu1	1/1	10.7	7	97	745	21 300
LidEmu2	1/1	10.7	10	98	131	22 800
LidEmu3	1/1	10.7	12	97	66	21 900
Variation der kontinuierlichen Phase: Cyclohexan						
LidEmu4	1/1	10.7	10	95	48	/

<sup>a</sup>: bezogen auf kontinuierliche Phase [Gew.-%]; <sup>b</sup>: im Hinblick auf disperse Phase [Gew.-%]; <sup>c</sup>: über <sup>1</sup>H-NMR bestimmt; <sup>d</sup>: Durchmesser durch dynamische Lichtstreuung gemessen.

Tabelle 22: Zusammensetzung der Poly(L-lactid)-Miniemulsionen.

Probenname	Verhältnis DMSO /Monomer [w/w]	Disperse Phase [%] <sup>a</sup>	P(B/E- <i>b</i> -EO) [%] <sup>b</sup>	Umsatz [%] <sup>c</sup>	Durchmesser [nm] <sup>d</sup>	$M_w$ [g/mol]
Variation des Tensidgehalts						
LLid1	4/5	12	4	90	2364	6 500
LLid2	4/5	12	5	85	492	15 700
LLid3	4/5	12	7	80	487	15 800
LLid4	4/5	12	10	73	398	16 400
LLid5	4/5	12	12	81	446	15 300
Variation des Verhältnisses von DMSO und Monomer						
LLid6	1/1	10.7	7	90	357	7 800
Variation des Anteils der dispersen Phase						
LLid7	4/5	15	7	92	364	7 000
Änderung der Initiatormenge: 2 mol-% statt 3 mol-%						
LLid8	4/5	12	7	81	361	15 500
Einsatz von Acetamid als zusätzliches Hydrophil						
LLid9	4/5	12	7	89	399	15 700

<sup>a</sup>: bezogen auf kontinuierliche Phase [Gew.-%]; <sup>b</sup>: im Hinblick auf disperse Phase [Gew.-%]; <sup>c</sup>: über <sup>1</sup>H-NMR bestimmt; <sup>d</sup>: Durchmesser durch dynamische Lichtstreuung gemessen.

Die so mit Miniemulsion erhaltenen Partikel besitzen eine Größe im Bereich von 350 bis 500 nm. Dabei ist zu beachten, dass es sich hier nicht um die reinen Polymerpartikel handelt, sondern um die Kombination Polymer/DMSO. Eine Verringerung der eingesetzten DMSO-Menge führt so zu kleineren Partikeldurchmessern. Verbunden mit dem schlechteren Umsatz bei Probe LLid8 im Zuge einer geringeren eingesetzten Initiatormenge resultiert ein geringerer hydrodynamischer Durchmesser. Der Zusatz von dem mit hohem Siedepunkt versehenen Acetamid bringt keine zusätzliche Stabilisierung des Systems im Hinblick auf einen verbesserten osmotischen Druck.

#### *Morphologie der erhaltenen Polymerpartikel (TEM)*

Die in Dispersion erhaltenen Polymerpartikel werden zur Untersuchung mittels TEM mit Osmiumtetroxid sowie Uranyl-Acetat kontrastiert in Epon eingebettet und die daraus gewonnenen Schnitte zur Analyse verwendet. Die in Abbildung 38 dargestellten Polymerpartikel zeigen neben einer sphärischen Morphologie zudem deutliche Größenunterschiede zwischen einzelnen Polymerpartikeln, was teilweise auch bei dem mittels Ringöffnungspolymerisation hergestellten Poly(L-lactid)mikrosphären der Fall ist<sup>200</sup>. Bei den hier vorliegenden Schnitten resultiert dies, da Kappen der Partikel abgeschnitten werden. Die dabei erhaltenen Poly(L-lactid)partikel weisen eine durchschnittliche Größe von 74 nm auf und liegen damit in der mit DLS bestimmten Größenordnung.

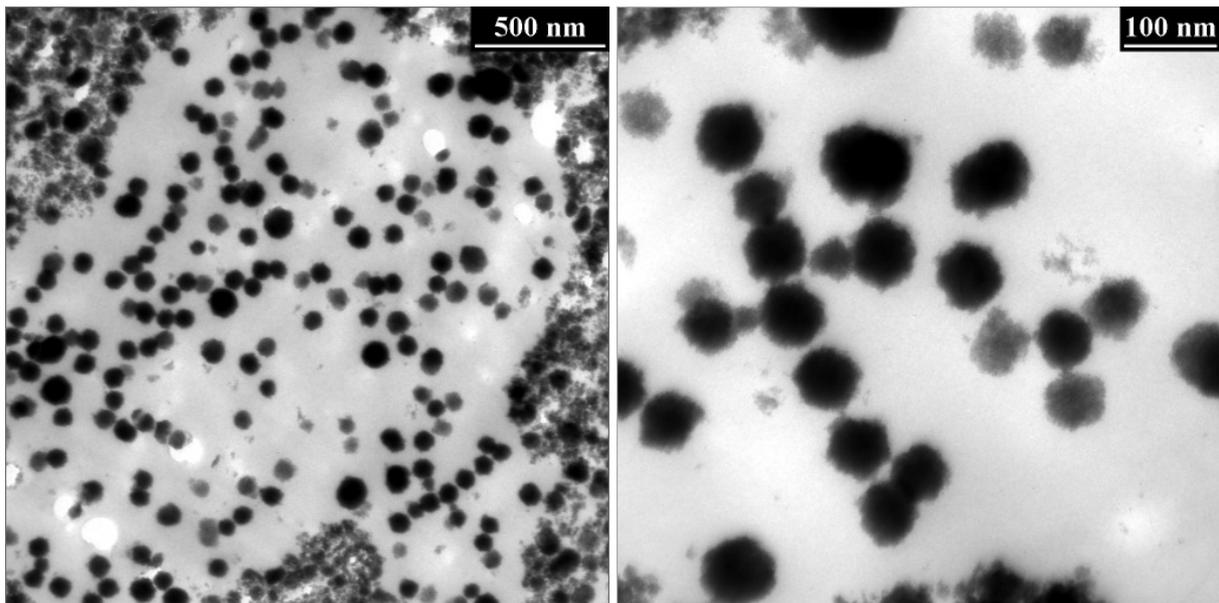


Abbildung 38: Probe LidEmu4 mit Cyclohexan als kontinuierlicher Phase im TEM.

*Bestimmung der chemischen Struktur und des Umsatzes*

Zur quantitativen Bestimmung des Umsatzes der Homopolymerisation werden die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der nach Polymerisation erhaltenen Dispersionen herangezogen (siehe Abbildung 39). Dabei lässt sich anhand des Signals, das von der **CH**-Gruppe des Polymeren herrührt, gut die Umsetzung des Monomers zum Makromolekül verfolgen<sup>201</sup>. Hierbei findet eine Tieffeldverschiebung von 5.04 ppm zu 5.16 ppm statt. Die prinzipiell zudem zu beobachtende Hochfeldverschiebung der Methylgruppe  $-\text{CH}_3$  (1.66 ppm  $\rightarrow$  1.58 ppm) ist wegen der Überlagerung mit den von Isopar M resultierenden Signalen nicht möglich<sup>202</sup>. Das Signal bei 3.65 ppm resultiert von dem eingesetzten Blockcopolymer P(B/E-*b*-EO)<sup>155</sup>.

Durch Integration der CH-Gruppe des Polymers und des Monomers kann die erfolgreiche Polymerisation nicht nur qualitativ verfolgt werden, sondern der Umsatz quantitativ bestimmt werden. Dabei kann mit Lithium-*t*-butoxid eine fast vollständige Polymerisation erreicht werden (siehe Tabelle 21). Wie in Tabelle 22 dargestellt, werden bei der Miniemulsion innerhalb einer Polymerisationsdauer von 4 h bei 120 °C in der Regel immer mindestens 80% Umsatz erreicht. Von einer weiteren Steigerung der Polymerisationszeitspanne wird abgesehen, da diese nur noch einen geringen Reaktionsfortschritt zur Folge hat.

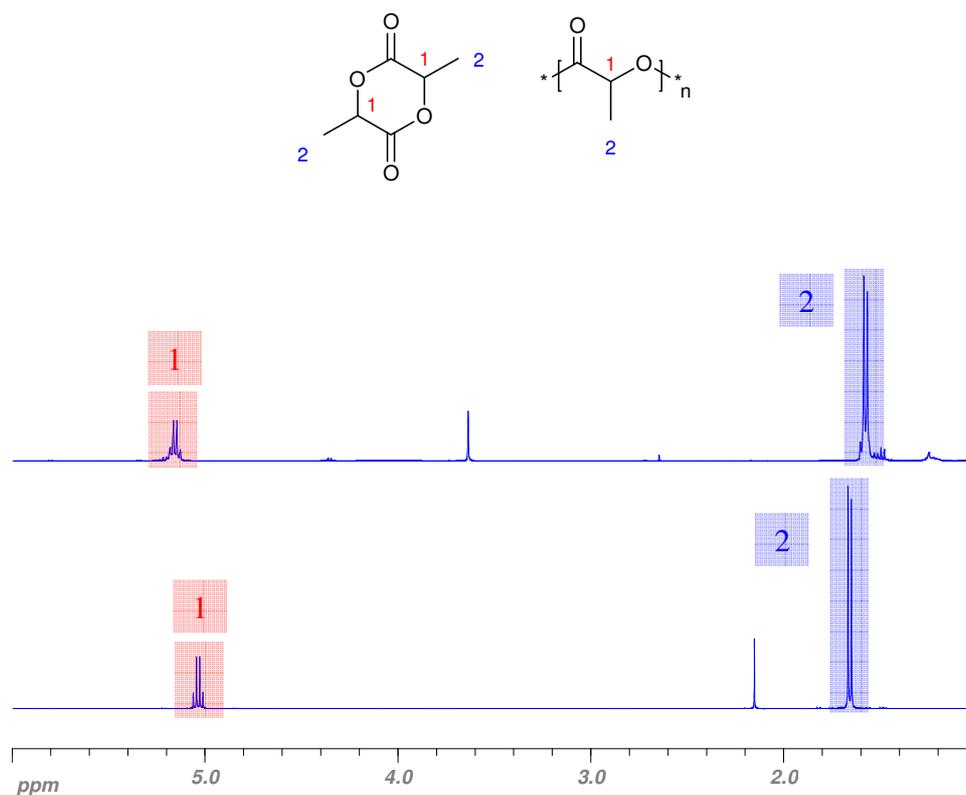


Abbildung 39: Lactid und Polylactid als chemische Struktur sowie L-Lactid (unten) und aufgearbeitete Probe LLid2 (oben) als  $^1\text{H-NMR}$ .

### *Thermische Eigenschaften von Poly(L-lactid)*

Genau wie bei Poly( $\epsilon$ -caprolacton) hat man es im Fall von Poly(L-lactid) mit einem teilkristallinen, aliphatischen Polyester zu tun. Die charakteristischen Eigenschaften des Feststoffs wie  $T_g$  und  $T_m$  sind von der Größe des Molekulargewichts abhängig. Der bei den Proben mittels DSC bestimmte  $T_g$  von 36 °C ist charakteristisch für Poly(L-lactid). Dies zeigt die erfolgreiche Polymerisation von Poly(L-lactid)partikeln in Miniemulsion. Als weiterer Beweis dient die bestimmte Schmelztemperatur des Polymers  $T_m = 140$  °C, die gegenüber der des Monomers ( $T_m = 91 - 92$  °C) deutlich höher liegt. Slomkowski *et al.*<sup>159</sup> berichteten bei der bisher einzigen Herstellung von Lactiddispersionen, bei der das Monomer sowie das Tensid in einem 1,4-Dioxan/Heptan Gemisch gelöst und anschließend nach Polymerisation Polymerpartikel erhalten werden, von einem Polymer mit einem  $T_g = 48$  °C und einem  $T_m = 143$  °C, was relativ gut mit den Daten des in Miniemulsion erzeugten Polymers korreliert.

### *Molekulargewicht der über Miniemulsion hergestellten Polymerpartikel*

Die bei der Polymerisation von L-Lactid erhaltenen Molekulargewichte sind in Tabelle 21 und Tabelle 22 dargestellt. Die mit Emulsionspolymerisation erzeugten Polymere haben aufgrund des verwendeten reaktiven Initiators ein höheres Molekulargewicht als die in Miniemulsion erzeugten Polymerpartikel, bedingt durch den daraus resultierenden fast vollständigen Umsatz im Fall der Emulsionspolymerisationen.

Die mit unterschiedlichem Tensidgehalt erstellten Emulsionen zeigen im Wesentlichen keinen signifikanten Unterschied im Molekulargewicht. Da das Molekulargewicht bei der anionischen Polymerisation im Prinzip unabhängig vom eingesetzten Tensid ist, entspricht dies der Erwartung. Es ist aber durchaus möglich, dass die bei der Aufarbeitung des synthetisierten P(B/E-*b*-EO) entstehenden Hydroxylendgruppen die Polymerisation durch das vorhandene Proton stören und somit auch das erhaltene Molekulargewicht beeinflussen. Die Molekulargewichte der in Miniemulsion erhaltenen Polymere zeigen gerade bei LLid1, 6 und 7 eine deutliche Abnahme des Molekulargewichts im Vergleich zu den anderen Proben. Anhand des guten Umsatzes aller drei Proben kann eine unvollständige Polymerisation in Heterophase ausgeschlossen werden. Aber gerade diese Proben zeigen eine relativ hohe Instabilität, was durch den niedrigen Tensidgehalt, weniger Lösungsmittel oder eben die gesteigerte Konzentration an disperser Phase im System erklärt werden kann, und liefern deshalb gegenüber den anderen Proben ein niedrigeres Molekulargewicht. Weitere Modifikationen am Heterophasensystem, wie die Variation des Tensids, zeigen keine signifikante Veränderung des Molekular-

gewichts. Die bei der Heterophasenpolymerisation erreichten Umsätze von mindestens 80% sind relativ gut, da Liu *et al.*<sup>203</sup> bei der Polymerisation von L-Lactid bei 110 °C bei verschiedenen Initiatorkonzentrationen und einer Polymerisationsdauer von 25 h einen Höchstumsatz von 70% berichten. Dieser und somit auch das Molekulargewicht läßt sich auf bis zu 87% steigern, wenn die Polymerisationsdauer auf 48 h erhöht wird, mit Hilfe eines Coinitiators sogar auf über 90%. Dabei handelt es sich bei dem Rest um nicht umgesetztes Monomer, das aufgrund der Tatsache, dass es sich bei der Lactidpolymerisation um einen Gleichgewichtsprozess handelt, in der Mischung verbleibt<sup>83</sup>. Bei Initiatorkonzentrationen ähnlich der in Miniemulsion verwendeten werden Molekulargewichte  $M_n = 5\ 800 - 7\ 200$  g/mol erreicht. Vergleicht man die Ergebnisse der Miniemulsionspolymerisation mit den einzig bisher in der Literatur beschriebenen Lactidpartikeln<sup>78</sup>, wird bei der Verwendung ähnlicher Monomer- und Initiatorkonzentrationen ein Molekulargewicht von  $M_n = 6\ 600$  g/mol erreicht, welches in der Größenordnung der in Tabelle 22 dargestellten Miniemulsionsergebnisse liegt. Das Molekulargewicht kann durch den Einsatz geringerer Initiatorkonzentrationen noch deutlich gesteigert werden<sup>78</sup>.

#### *Redispergierung der Polymerpartikel*

Redispergiert man die in Cyclohexan erhaltenen Polymerpartikel durch Herstellung einer direkten Miniemulsion in Wasser, erhält man nach Verdampfen des Cyclohexans im TEM die in Abbildung 40 dargestellten Polymerpartikel. Dabei ist zu erkennen, dass die redispergierten Partikel deutlich kleiner sind als die ursprünglich in Cyclohexan hergestellten. Der Grund hierfür ist, dass in der ursprünglichen Dispersion bei vollständigem Umsatz Lösungsmittel und Polymer zu gleichen Anteilen vorliegen. Da das Lösungsmittel DMSO in Wasser löslich ist, wird nach der Redispergierung der erhaltene Partikeldurchmesser signifikant kleiner. Zudem ist die Möglichkeit gegeben, dass die ursprünglichen Partikel aus mehreren Einzelpartikeln bestehen, die bei der Redispergierung getrennt werden und so dann die Größe dieser Einzelpartikel zu beobachten ist.

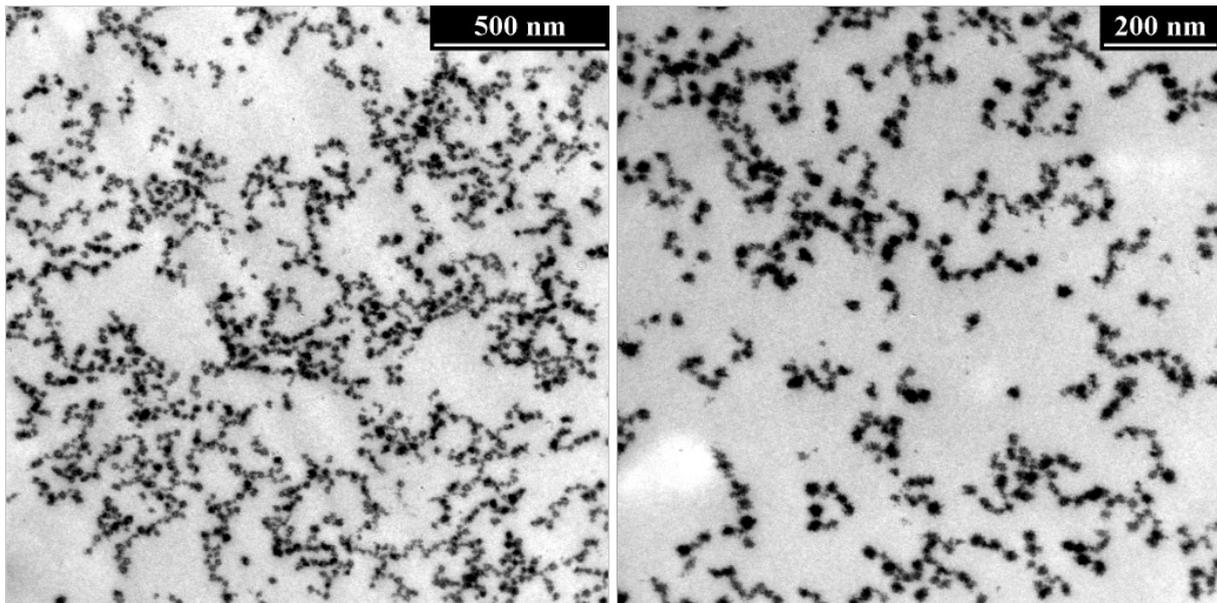


Abbildung 40: TEM-Aufnahmen der in Wasser redispergierten Probe LidEmu4.

In Form von Lactid hat man es mit dem wohl meist angewendeten bioabbaubaren Polymer zu tun, welches durch die Ausbildung von Blends mit zahlreichen anderen Polymeren die Möglichkeit bildet, durch Bildung von Copolymeren neue Eigenschaften zugänglich zu machen. Gerade im Hinblick auf seinen Einsatz im medizinischen Bereich ist die Bildung einer Dispersion mit im Nanometerbereich dimensionierten Polymerpartikeln von Interesse. Die bisher einzigen Herstellungsverfahren von Dispersionen mit Lactid folgen einer Art Fällungspolymerisation. Dabei wird das Monomer L-Lactid mit Initiator und Tensid in einem Heptan-Dioxan-Gemisch gelöst, und durch die Polymerisation des Monomers wird das in diesem Lösungsmittelgemisch unlösliche Polymer erhalten<sup>76</sup>. Die daraus resultierende Dispersion besitzt Polymerpartikel mit einer Größe von  $2.5 \mu\text{m}$ <sup>152</sup>, wobei unter bestimmten Bedingungen Größen von knapp über  $1 \mu\text{m}$  möglich sind. Allerdings findet analog den Mikropartikeln mit  $\epsilon$ -Caprolacton bei RT mit der Zeit Sedimentation des Polymeren statt<sup>78</sup>. Im Gegensatz dazu liegt bei der Miniemulsion eine Heterophasenpolymerisation vor, bei der mehrere Tage stabile Dispersionen mit Partikelgrößen von ca. 400 nm erreicht werden. Dabei ist zu beachten, dass der Durchmesser die Größe der aus Polymer und DMSO bestehenden Partikel angibt. Durch Variation des Tensidgehalts lässt sich die Größe der über Miniemulsion hergestellten Partikel steuern. Von Interesse, vor allem seitens der Industrie, sind auch die nur über Rühren erhaltenen stabilen Dispersionen. Im Hinblick auf seine Bioabbaubarkeit ist Polylactid für die Verwendung als Nahtmaterial sowie den pharmazeutischen Einsatz als „drug delivery“-System erfolgreich untersucht worden<sup>204-206</sup>. Zudem sind Polylactidpartikel im Nanometerbereich erfolgreich bei Zellaufnahmen erforscht worden<sup>168</sup>. In Zukunft ist es von Interesse wei-

tere Lactidcopolymeren durch die Copolymerisation mit Glykolid<sup>207</sup>,  $\epsilon$ -Caprolacton<sup>208</sup> oder auch  $\epsilon$ -Caprolactam<sup>209</sup> in Heterophase herzustellen, denn im Fall der ersten beiden Comonomere kann die Abbauphase des entstehenden Copolymeren individuell gestaltet werden und bei letzterem die mechanischen Eigenschaften modifiziert werden. Blickt man in die nahe Zukunft, so werden Poly(L-lactid) basierte polymere Materialien starke Anwendung in der Polymerherstellung des Handelsartikel-Sektors finden, vor allem da Poly(L-lactid) wahrscheinlich bald unter einem Dollar pro Pfund produziert werden kann.

## 5.2. Synthese eines leitfähigen Polymers in Miniemulsion

Seit sich mit der Entdeckung von leitfähigem Polyacetylen 1976<sup>7, 210</sup> für die zuvor ausschließlich als Isolatoren bekannten Kunststoffe ein völlig neues Betätigungsfeld erschlossen hat, werden in Industrie und Forschung große Anstrengungen auf diesem Gebiet unternommen. Dabei nimmt unter den Polythiophenen das Derivat Poly(3,4-ethyldioxythiophen) (PEDOT) eine besondere Stellung ein, da es sowohl im dotierten als auch im undotierten Zustand stabil ist und darüber hinaus in oxidierten Filmen transparent ist<sup>121</sup>. Um die bei der Herstellung von leitfähigen Polymeren allgemein erhaltenen unlöslichen Makromoleküle verarbeitbar zu machen, bietet sich neben der Seitenkettenfunktionalisierung der Weg über eine Vorstufen („Precursor“-)Route oder einer Gegenionen-vermittelten Verarbeitung die Möglichkeit an, die Polymere in Dispersion herzustellen, wobei hier eine möglichst geringe Menge an verwendetem Tensid erstrebenswert ist.

### 5.2.1. Herstellung leitfähiger Partikel in wässriger Miniemulsion

Wie bei allen anderen leitfähigen Polymeren auch stellt die Unlöslichkeit dieser Makromoleküle die Industrie vor Herausforderungen, um diese prozessierbar zu machen. Dies kann durch die oben erwähnten vier Methoden erfolgen. Analog anderen Polymeren kann im Falle des Polythiophens durch Einführung langer flexibler Ketten an 3-Position des Thiophenrings durch Herabsetzung der Wechselwirkung zwischen den Ketten eine höhere Löslichkeit und damit verbunden eine bessere Prozessierbarkeit erreicht werden. Diese Substituenteneinführung kann aber die Leitfähigkeit herabsetzen, was jedoch nicht zwangsweise eintreten muss, wie im Fall des PEDOT zu sehen ist. PEDOT stößt daher auf großes Interesse seitens der Wirtschaft und Forschung und ist daher eines der bedeutendsten intrinsisch leitenden Polymeren. Die Vorteile von PEDOT liegen einmal in der Tatsache, dass die Positionen 3 und 4

des Thiophenrings blockiert sind und somit unerwünschte  $\alpha$ - $\beta$ - und  $\beta$ - $\beta$ -Verknüpfungen ausgeschlossen sind, was zu einem regiochemisch besser definierten Polymer führt. Außerdem bewirkt der erwähnte Ethylendioxy substituent eine Verringerung des oxidativen Dopingpotentials des Polymers und zudem eine Stabilisierung der leitfähigen dotierten Form. Gegenüber der Verwendung einer Precursor-Route ergibt sich bei dem Weg über ein Heterophasensystem der Vorteil, dass die erhaltene Polymerdispersion leicht weiterverarbeitbar ist, wohingegen der Weg über einen Precursor letztlich bei einem schwer prozessierbaren Polymer endet. So wird bei der Synthese eines Oligothiophens mit 11 Monomereinheiten auch zunächst zur Erhöhung der Löslichkeit eine Precursoreinheit eingebaut, wobei das abschließend erhaltene Oligothiophen schwer löslich ist<sup>211</sup>. So bildet die Polymerisation von EDOT im Heterophasensystem die geeignetste Methode, ein gut leitendes Polymer in einer leicht verarbeitbaren Form zu erhalten. Dabei spielt das eingesetzte Tensid eine besondere Rolle, da es nicht ausschließlich zur Stabilisierung des Heterophasensystems dient, sondern auch die zur Dotierung notwendigen Gegenionen liefert.

#### *Herstellung einer PEDOT-Dispersion*

Da es sich bei EDOT um ein Derivat des wasserunlöslichen Thiophens handelt, besitzt es trotz der vorhandenen Brücke eine geringe Löslichkeit in Wasser. Daher kann eine direkte Miniemulsion in Wasser erstellt werden. Die grenzflächenaktiven Substanzen DBSA bzw. PSS werden in Wasser gelöst. Als osmotische Reagenzien können DL- $\alpha$ -Tocopherol, BiEDOT oder Terthiophen eingesetzt werden. Die nach Ultraschallanwendung erhaltene Miniemulsion wird dann durch Zugabe eines wasserlöslichen Initiators, meistens  $H_2O_2$ , mit einem Eisenkatalysator oxidativ polymerisiert (siehe Abbildung 41).

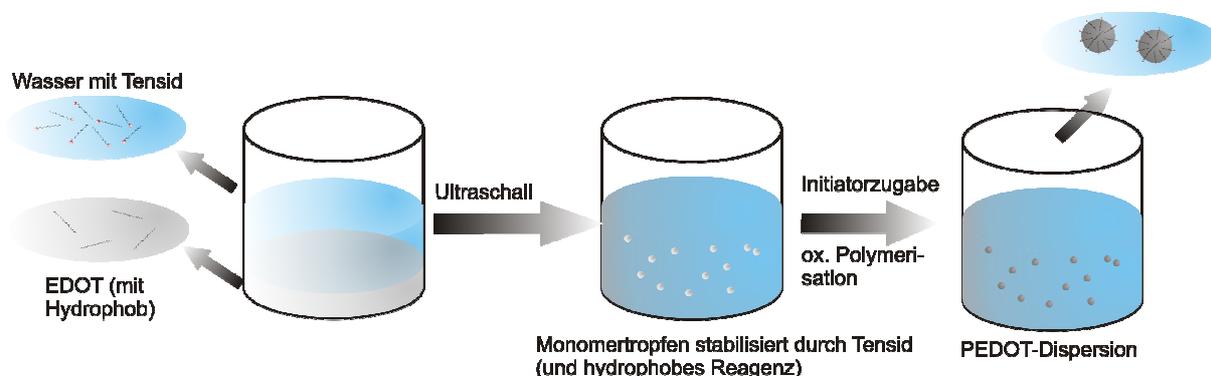


Abbildung 41: Schematischer Ablauf der EDOT-Polymerisation in Miniemulsion.

*Einsatz verschiedener Initiatoren*

Die oxidative Polymerisation von EDOT mit Eisenverbindungen wie  $\text{FeCl}_3$ <sup>117, 212, 213</sup> oder  $\text{Fe}(\text{OTs})_3$ <sup>122</sup> ist hinreichend bekannt. Wie bei der kommerziellen Herstellung mit Natriumperoxodisulfat kommen große Mengen des Initiators zum Einsatz, die allerdings als eingebrachte Ionen und somit als Verunreinigungen in der Dispersion verbleiben. Aus diesem Grund wird mit Fentons Reagenz ein Initiatorsystem aus  $\text{H}_2\text{O}_2$  und nur katalytischen Mengen einer Eisenverbindung gewählt. Das als Katalysator agierende Eisenion kann auch durch den Einsatz des Enzyms Meerrettich-Peroxidase Typ II ins System gebracht werden.

*PEDOT-Dispersionen charakterisiert mittels Partikelgröße und Feststoffgehalt*

Im Fall von wässrigen PSS-Dispersionen gibt es von H.C. Starck kommerzielle Proben, deren Feststoffgehalt bei den hochleitfähigen Dispersionen mit 1.2% sehr gering ist und zudem ein 2.5-facher Gewichtsüberschuss an Tensid, verglichen mit der hergestellten Polymermenge, zum Einsatz kommt. So resultiert ein relativ geringer Teil an dotiertem Polymer in der Dispersion. Ziel ist somit die Herstellung von wässrigen Dispersionen mit einem geringeren Anteil des Tensids, bezogen auf das Polymer, sowie ein größerer Feststoffgehalt des Polymers in der Dispersion. Dies ist von besonderem Interesse, da bekanntermaßen das Tensid als Gegenionenquelle zur Dotierung verwendet wird, wobei ein steigender Anteil an Tensid zu einer Abnahme der Leitfähigkeit führt<sup>214</sup>.

In diesem System dient das PSS bzw. DBSA nicht nur als Tensid, welches die Dispersion stabilisiert, sondern auch als Gegenion. Ohne dieses Gegenion wird bei der Polymerisation von EDOT die Bildung des Thiolactons 3,4-Ethylendioxy-2(5H)-thiophenon als monomolekulares Oxidationsprodukt beobachtet. Um den Komplex PEDOT/PSS zu verstehen, muss man die hohe Stabilität des Komplexes beachten. Inganäs und Ghosh<sup>215</sup> zeigten, dass die ionischen Spezies  $\text{PEDOT}^+$  und  $\text{PSS}^-$  nicht durch Kapillarelektrophorese getrennt werden können. Zudem ist wichtig, dass immer ein paar PEDOT-Oligomere, nach der Erfahrung mit PEDOT-Derivaten wird die Kettenlänge auf 6 bis 18 Wiederholungseinheiten geschätzt, an einer PSS-Kette, die ein viel höheres Molekulargewicht besitzt, hängen (Sekundärstruktur). Aus diesen Gründen wird das Modell in Abbildung 42 zur Beschreibung des Komplexes herangezogen.

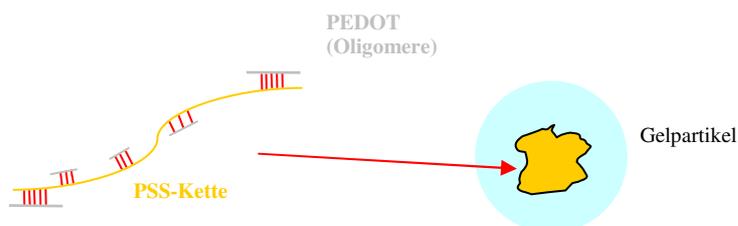


Abbildung 42: Schema des PEDOT/PSS-Komplexes.

Eine Bedingung für die hohe Leitfähigkeit von PEDOT/PSS ist die gestapelte Anordnung der Polythiophenketten in den verwickelten Partikeln. Diese gestapelte Anordnung ist mit einer Lasagne vergleichbar, in der einer Schicht von PEDOT eine Schicht PSS folgt. Der Abstand zweier PEDOT-Schichten wird durch die Größe des Gegenions bestimmt. Als Resultat bildet sich ein lose verknüpftes und stark gequollenes Polymergelnetzwerk aus (Tertiärstruktur). Dabei bestehen diese Gelpartikel zu 90 - 95% aus Wasser und sind bei zu hohem Polymergehalt für eine Gelierung der Probe verantwortlich<sup>216</sup>.

Die anfangs durchgeführten Miniemulsionen mit 30 g Wasser als kontinuierlichen Phase werden, um den Anteil der dispersen Phase an der Dispersion zu erhöhen, auf 20 g Wasser reduziert, da auch mit dem prozentualen Anstieg des Monomergehalts von 3.33% auf 5% problemlos ein stabiles Heterophasensystem erhalten wird. Daraus resultieren die in Tabelle 23 aufgeführten Dispersionen, die mit den beiden Tensiden PSS und DBSA erstellt worden sind.

Tabelle 23: PEDOT-Dispersionen mit DBSA oder PSS als grenzflächenaktiver Substanz.

Probenname	Tensid	Initiatorsystem		Feststoffgehalt	Partikelgröße	Partikelgröße	
		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>			Filtration	Zentrifugation
	PSS						
	[%] <sup>a</sup>	[mL]	[mg]	[%]	[nm] <sup>b</sup>	[nm] <sup>b</sup>	[nm] <sup>b</sup>
EDOT25	25	4	14	5.00	660	170	68
EDOT19	46	4	14	4.93	188	110	96
EDOT21	75	4	14	5.56	278	134	131
EDOT23	100			7.80	294	137	144
	DBSA						
	[%] <sup>a</sup>	[mL]	[mg]	[%]	[nm] <sup>b</sup>	[nm] <sup>b</sup>	[nm] <sup>b</sup>
EDOT24	25	4	14	5.25	203	135	162
EDOT18	46	4	14	6.72	190	126	187
EDOT20	75	4	14	6.95	226	87	126
EDOT22	100	4	14	8.15	248	63	176

Konstante Tensideinwaage (PSS) von 100% bezogen auf Monomerkonzentration					
Bei 14 mg Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>			Bei 50 mg Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>		
Probenname	Feststoffgehalt [%]	Variierende H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Menge (pH = 5-6) [mL]	Probenname	Feststoffgehalt [%]	Variierende H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Menge (pH = 2) [mL]
EDOT42	6.04	0.35	EDOT58	8.90	1.5
EDOT41	7.46	0.71	EDOT59	9.03	2.5
EDOT43	7.70	1.5	EDOT60	8.46	3
EDOT46	8.21	2	EDOT61	8.99	4
EDOT47	7.66	2.5			
EDOT44	6.90	3			
EDOT45	5.73	6			
Bei 2 mL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>					
		variierende Menge Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> pH = 5-6 [mg]			variierende Menge Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> pH = 2 [mg]
EDOT51	5.30	4	EDOT54	6.04	4
EDOT46	8.21	16	EDOT53	8.14	15
EDOT48	9.10	50	EDOT55	8.88	54
EDOT49	9.94	100	EDOT56	8.84	101
EDOT50	9.53	200	EDOT57	9.40	200

<sup>a</sup>: bezogen auf Monomermenge [Gew.-%]; <sup>b</sup>: mit dynamischer Lichtstreuung bestimmt [Gew.-%].

Dabei werden die durch den Tensideinsatz erhaltenen pH-Werte, die bei den PSS-Proben zwischen 5 und 6 sowie bei den DBSA-Ansätzen um 5 liegen, nicht weiter modifiziert. Auf die Rolle des pH-Werts bei der Polymerisation von EDOT und der dann folgenden Dotierung von PEDOT wird in dem Unterkapitel der Strukturaufklärung mit Röntgenbeugung, aber besonders bei der Analyse der erhaltenen Dispersionen mit UV/Vis eingegangen. Bei den ursprünglich erhaltenen Partikeldurchmessern wird in der Regel bei dem Einsatz von PSS ein etwas größerer Wert erhalten als bei DBSA, außer beim Vergleich von EDOT24 und 25 bei denen ein signifikanter Unterschied zu erkennen ist. Dies liegt nicht an der Stärke des Tensids, sondern daran, dass in Form eines niedermolekularen und eines hochmolekularen zwei unterschiedliche Typen an grenzflächenaktiven Substanzen zum Einsatz kommen. Aus der zur Abtrennung von größeren Partikeln eingesetzten Filtration und Zentrifugation resultieren kleinere Partikelgrößen. Dies legt nahe, dass es sich bei der Mehrheit der hergestellten Partikel, denn es wird nur ein geringer Teil abgetrennt, nicht um die im DLS gemessenen großen Teilchen handelt. Verfolgt man die Abhängigkeit der direkt nach Polymerisation erhaltenen Partikelgrößen von der eingesetzten Tensidmenge wird nicht wie erwartet ein einheitlicher Trend

erhalten. Die Größe sollte bei beiden Tensiden mit zunehmender Menge an Tensid abnehmen. Die erhaltenen Ergebnisse zeigen zunächst eine Abnahme der Partikelgröße, dann allerdings eine geringfügige Zunahme (EDOT18 - 25). Die Partikelgröße spielt gerade im Hinblick auf das eingesetzte Polymer PSS eine Rolle, da das als Tensid und Gegenion eingesetzte Makromolekül mit einem Molekulargewicht von 70 000 g/mol wesentlich größer ist als das hergestellte PEDOT-Polymer. Die gemessene Uneinheitlichkeit der Polymerpartikelgröße kann nicht durch den Einsatz von DL- $\alpha$ -Tocopherol, BiEDOT oder Terthiophen verringert werden. Der Feststoffgehalt gibt Auskunft über den Tensid- und Polymergehalt der Miniemulsion und somit auch Aufschluss über die Quantität des Umsatzes bei der durchgeführten Polymerisation. Dabei kann der Umsatz über die Initiatorkonzentration und die Temperatur gesteuert werden. Um einen möglichst vollständigen Umsatz zu erreichen, können beide Reaktionsparameter erhöht werden, wobei allerdings eine Abnahme der Leitfähigkeit erwartet wird<sup>212</sup>. Da am Ende dotiertes PEDOT mit möglichst hoher Leitfähigkeit erhalten werden soll, ist dagegen der Einsatz von nur katalytischen Mengen eines Initiators, in diesem Fall einer Eisenverbindung, zur Polymerisation von EDOT vorteilhaft. Somit ist die Voraussetzung für eine hohe Leitfähigkeit mit der Verwendung von Fentons Reagenz als Initiatorsystem gegeben. Was die Wahl der geeigneten Polymerisationstemperatur angeht, wird anfangs bei 30 °C unter milden Reaktionsbedingungen polymerisiert. Dies spielt gerade bei der Leitfähigkeit des synthetisierten Polymers eine wichtige Rolle, da durch die Untersuchungen von Corradi und Armes<sup>212</sup> bekannt ist, dass bei höheren Temperaturen der Umsatz zwar stark erhöht werden kann, dies allerdings zu Lasten der Leitfähigkeit geht. So erfolgt bei der Polymerisation mit stöchiometrischen Mengen an FeCl<sub>3</sub> zwar durch Erhöhung der Temperatur von RT auf 95 °C eine 8.5-fach höhere Ausbeute an neutralem Polymer, dafür sinkt die Leitfähigkeit des resultierenden Polymers um den Faktor 860. Aber nicht nur eine so deutliche Temperaturerhöhung macht sich auf die Leitfähigkeit negativ bemerkbar, sondern auch schon eine Verdopplung der Reaktionstemperatur hat eine um den Faktor 2.4 niedrigere Leitfähigkeit zur Folge<sup>212</sup>. In Tabelle 23 ist beim Einsatz sowohl von PSS als auch von DBSA bei der Erhöhung des Tensidgehalts ein nahezu vollständiger Umsatz und eine systematische Zunahme des Feststoffgehalts zu beobachten. Im Vergleich zu den kommerziellen Proben kann selbst bei dem Einsatz von nur 25% Tensid bezogen auf das Monomer eine stabile Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 5.00% bzw. 5.25% erreicht werden. Das Maximum an eingesetztem Tensid liegt bei 100% im Vergleich zur verwendeten Monomermenge, womit bei allen Ansätzen ein höherer Feststoffgehalt als bei den kommerziellen Proben und zudem auch eine viel niedrigere verwendete Menge an Tensid erreicht werden. Die für den Feststoffgehalt bestimmten

Werte entsprechen einem vollständigen Umsatz. Letztlich lässt sich sagen, dass mit dem gewählten System quantitative Umsätze möglich sind, aber die Dispersionen mittels UV/Vis-Analyse, wie später aufgezeigt, durch Prüfen auf Absorption im NIR-Bereich auf Vorhandensein von Bipolaronen<sup>217</sup> und somit Ladungsträgern, die für die Leitfähigkeit entscheidend sind, zu untersuchen sind.

Aus diesem Grund wird bei der weiteren Herstellung der wässrigen Dispersionen neben der eingesetzten Katalysatormenge sowie H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Konzentration auch der pH-Wert variiert (siehe Tabelle 23). Eine Analyse der Partikelgröße erfolgt hier nicht, da durch Variation der Zusammensetzung des Initiatorsystems die Auswirkung auf die Polymerisation untersucht wird und die Partikelgröße nicht verändert wird. Dabei ist bei leicht saurem pH-Wert (5 - 6) ersichtlich, dass mit steigender H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Konzentration der Feststoffgehalt bei Probe EDOT46, bei der 2 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> verwendet werden, ein Maximum erreicht. Bei anschließender Variation des Eisen(III)sulfatgehalts wird beim Einsatz von 100 mg des Katalysators (EDOT49) der höchste Feststoffgehalt erhalten. Bei der Variation der H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Konzentration sowie des Eisen(III)sulfatgehalts bei einem pH-Wert von 2 werden die maximalen Feststoffgehalte bei 2.5 mL des Oxidationsmittels und 200 mg des Katalysators gefunden. Allen Proben mit einem niedrigeren pH-Wert (EDOT58 - 61) ist gemeinsam, dass sie bei Variation der Oxidationsmittelmenge einen höheren Feststoffgehalt besitzen als ihre Analoga bei pH = 5 - 6 (EDOT41 - 47). Bei Variation des Katalysators sind die erhaltenen Feststoffwerte etwas geringer für den niedrigeren pH-Wert (EDOT46 und EDOT48 - 50 vgl. mit EDOT53 und EDOT55 - 57) mit Ausnahme des Einsatzes von einer äußerst geringen Menge Katalysator (EDOT51 vgl. mit EDOT54). Die lange Reaktionszeit von 18 h reicht auch bei 14 mg Katalysator (EDOT41 - 47) zu einer vollständigen Reaktion aus, was durch kalorimetrische Messungen im Späteren ausführlich dargelegt wird. Der Abfall der Feststoffwerte bei steigendem Einsatz von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (EDOT44 - 47 und EDOT59 - 61) und Eisen(III)sulfat (EDOT49 - 50 und EDOT55 - 56) kann durch eine Überoxidation des EDOT-PSS-Komplexes verursacht sein, aber auch durch eine Verschlechterung der Polymerisation aufgrund von Verschiebung der komplexen, nebeneinander ablaufenden Konkurrenzreaktionen beim Einsatz von Fentons Reagenz, unter anderem die Reaktion von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zu Wasser und Sauerstoff. Wichtiger als die Effekte auf den Feststoffgehalt ist, dass der pH-Wert Auswirkung auf die Dotierungseffizienz des Systems zu haben scheint, da die Proben mit pH = 5 eher bräunlich sind und die bei pH = 2 erhaltenen die charakteristische Blaufärbung für den PEDOT/PSS-Komplex aufweisen. Aus diesem Grund wird bei einem pH = 2 anschließend die Tensidmenge und -art variiert, um die Auswirkungen auf den er-

haltenen Komplex zu untersuchen (siehe Tabelle 24). Eine Aufarbeitung der Proben erfolgt hier nur noch mittels Filtration.

Tabelle 24: Variation des Tensidtyps sowie der eingesetzten Konzentration.

Probenname	Tensid	Initiatorsystem		Feststoffgehalt	Partikelgröße	Partikelgröße n. Filtration
	PSS [%] <sup>a</sup>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [g]	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> [mg]	[%]	[nm] <sup>b</sup>	[nm] <sup>b</sup>
EDOT76	5	1.86	15	4.37	430	260
EDOT77	10	1.81	15	4.10	306	140
EDOT68	25	1.72	15	5.86	373	165
EDOT69	50	1.77	15	6.28	375	152
EDOT70	75	1.85	15	7.26	315	164
EDOT71	100	1.80	14	7.87	258	156
	DBSA [%] <sup>a</sup>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [g]	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> [mg]	[%]	[nm]	[nm]
EDOT78	5	1.81	14	3.19	188	141
EDOT79	10	1.83	14	3.86	189	122
EDOT72	25	1.86	14	5.47	171	131
EDOT73	50	1.81	14	7.05	207	141
EDOT74	75	1.84	16	8.10	209	149
EDOT75	100	1.83	15	8.54	281	61

<sup>a</sup>: bezogen auf die Menge an eingesetztem Monomer [Gew.-%]; <sup>b</sup>: mit DLS bestimmt.

Wie bei den vorher erwähnten Proben ist auch bei diesen keine systematische Abnahme des Partikeldurchmessers mit steigender Tensidkonzentration zu erkennen. Nach der Synthese wird eine breite Schwankung zwischen 250 und 430 nm bei PSS detektiert, nach Filtration dagegen recht einheitlich um 150 nm, mit Ausnahme von EDOT76. Bei DBSA liegt der hydrodynamische Durchmesser vor Filtration bei 200 nm, nachher bei 150 nm. Dabei sind die Durchmesser der mit DBSA erstellten Partikel sowohl vor als auch nach der Filtration kleiner als die entsprechenden PSS-Analoga. Der Grund hierfür liegt in dem Einsatz eines niedermolekularen sowie hochmolekularen Tensids. PSS ist zudem eher ein ungünstiges Tensid, da die Anordnung von Kopf und Schwanz des Tensids nicht wie bei anderen Tensiden eindeutig möglich ist. Um die Hartkugelgröße dieser Partikel zu bestimmen, sind REM-Aufnahmen notwendig. Alle Proben von EDOT68 - 79 weisen nach Polymerisation eine Blaufärbung auf, wobei bei den Proben mit einer sehr geringen Menge an Tensid nach Filtration eine Abnahme deren Farbintensität zu beobachten ist. Bei höheren Tensidkonzentrationen (ab 25% bezogen auf Monomer) ist dies nicht der Fall (siehe Abbildung 43). Dies spricht für die schon erwähnten unterschiedlichen Größen der hergestellten Partikel beim Einsatz verschiedener Tensid-

konzentrationen. Die in Tabelle 24 erhaltenen Werte für die Miniemulsionen mit PSS bzw. DBSA zeigen eine kontinuierliche Zunahme des Feststoffgehalts mit steigender Tensidmenge. Die Proben von einem Tensidanteil von 25% bis 100% bezogen auf die eingesetzte Monomermenge sind mehrere Wochen stabil während bei den Proben mit nur 5% bzw. 10% Tensid nur wenige Tage Stabilität zu beobachten ist. Die erhaltenen Polymerpartikel werden auf Papier gedruckt, indem ein Teil der hergestellten Dispersionen in Druckerpatronen gefüllt wird und diese durch Einspritzen von Luft unter „Druck gesetzt werden“. Mit den dann resultierenden wiederbefüllten Druckerpatronen kann die jeweilige Polymerdispersion mittels eines handelsüblichen Druckers auf Papier aufgebracht werden.

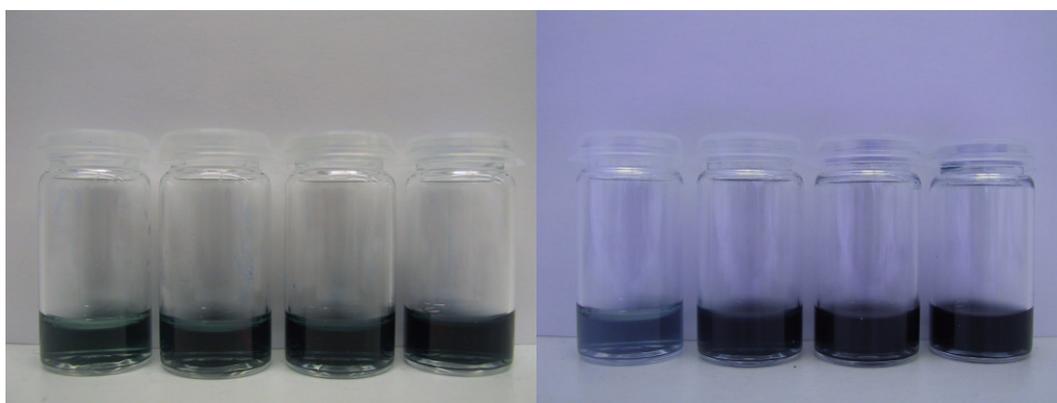


Abbildung 43: Dispersionen von EDOT68 - 75 (von links nach rechts).

Allerdings handelt es sich trotz der Blaufärbung bei den in den Dispersionen erhaltenen Partikeln nicht um hoch dotierte (siehe UV-Messungen), somit gut leitende, Polymerpartikel. Aus diesem Grund werden die Polymerisationsbedingungen weiter modifiziert. So kommt beim Einsatz von Fentons Reagenz neben dem Eisensalz mit Meerrettich-Peroxidase Typ II ein Enzym als Katalysator zum Einsatz sowie mit Natriumperoxodisulfat ein weiteres starkes Oxidationsmittel (EDOT86 - 96, EDOT100 - 102, siehe Tabelle 12). Als weitere Abänderung wird eine weitere Absenkung des pH-Werts sowohl bei der Erstellung der Dispersionen mit Eisensalz (EDOT127A - D, EDOT128A - E und EDOT 133A - E, siehe Tabelle 13 und Tabelle 14) als auch bei denen mit Enzym (EDOT150 - 162, siehe Tabelle 15) vorgenommen. Die dabei erhaltenen Dispersionen sind erst bei einem Tensidgehalt von 100% (bezogen auf die eingesetzte Monomerkonzentration) über einen längeren Zeitraum stabil. Zudem sind die herstellbaren Feststoffgehalte im Rahmen von 1 - 2.25% deutlich geringer als bei den vorigen Dispersionen, aber mit einem deutlich geringeren Tensidgehalt als die kommerziellen Proben und damit auch mit deutlich höherer Konzentration an dotiertem Polymer. Dabei scheinen bei den höheren Feststoffgehalten die erhaltenen Dispersionen leicht viskoser als bei niedrigeren,

zeigen aber immer noch gutes Fließverhalten. Bei weiterer Steigerung des Anteils an dotiertem Polymer in den Dispersionen kommt es zu Gelierung. Bei genauerem Blick auf den Aufbau der Polymerpartikel (Gelpartikel) (siehe Abbildung 42) ist dies zu erwarten.

#### *Analyse der Partikelgröße sowie –morphologie mittels der REM*

Mit Hilfe der REM lassen sich im Vergleich zum DLS die Hartkugeldurchmesser bestimmen und darüber hinaus kann die Morphologie der Partikel analysiert werden. Die Partikel sind in Abbildung 44, Abbildung 45, Abbildung 46 und Abbildung 47 gezeigt. Dabei sind in Form von EDOT22 und 23 Dispersionen der unterschiedlichen Tenside PSS und DBSA in Abbildung 44 sowie Abbildung 45 dargestellt. Hierbei zeigt sich, dass die Art des verwendeten Tensids keine signifikanten Unterschiede bei der Ausbildung der Partikelgröße und -morphologie, welche einheitlich ist, verursacht. Die zu erkennende Partikelgrößenverteilung ist bei den mit DBSA erstellten Proben recht einheitlich, bei den mit PSS erstellten uneinheitlicher. Dabei kann auch durch den Einsatz von Hydrophoben wie DL- $\alpha$ -Tocopherol, BiEDOT oder Terthiophen wie schon im DLS keine einheitlichere Partikelgrößenverteilung erkannt werden. Aufgrund der Tatsache, dass jede außer dem Monomer eingesetzte Verbindung nachteilig für die Leitfähigkeit des entstehenden Polymers ist, wird in weiteren Experimenten kein oder das dem Monomer entsprechende Dimer BiEDOT als Hydrophob verwendet. Dabei ist es vorteilhaft, dass das Dimer ohne Probleme, das bedeutet ohne auftretende  $\alpha$ - $\beta$ - bzw.  $\beta$ - $\beta$ -Verknüpfungen, in die anwachsende Makrokette eingebaut werden kann.

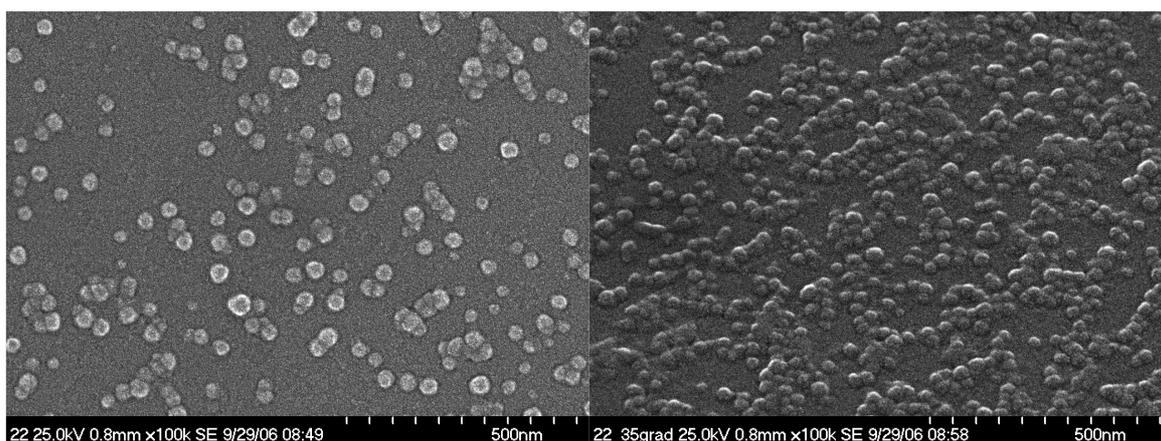


Abbildung 44: REM-Bilder der DBSA-Probe EDOT22 als Aufsichtsbild sowie unter einem Winkel von 35°.

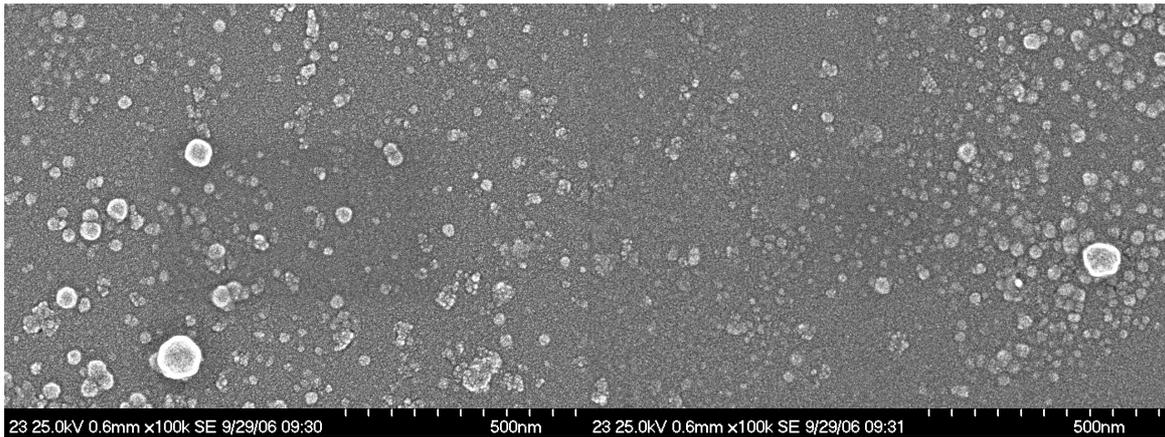


Abbildung 45: Probe EDOT23, hergestellt mit PSS, unter dem REM.

Aus den Aufnahmen ist ersichtlich, dass die Größe der Partikel zwischen 30 - 50 nm liegt. Durch die von Probe EDOT22 (siehe Abbildung 44) mit einem  $35^\circ$  Winkel angefertigten Bilder kann man zudem eine Aussage über die Form der Partikel machen. Mit Hilfe dieser Bilder lässt sich sagen, dass es sich bei den nach der Polymerisation in der Dispersion vorliegenden Partikeln hauptsächlich um sphärische Polymerpartikel handelt, die aufgrund der Lufttrocknung und der Besputterung mit Platin nicht mehr komplett rund sind. Zudem ist zu erkennen, dass die mittels Filtration oder Zentrifugation aufgearbeiteten Proben auch einen deutlich kleineren Partikeldurchmesser aufweisen als die ursprünglich mit DLS bestimmten Partikelgrößen. Auch die Modifikation der Partikelherstellung in Form eines anderen pH-Wertes liefert, wie in Abbildung 46 und Abbildung 47 zu sehen, sphärische Partikel in der gleichen Größenordnung. Eine deutliche Änderung der Partikelgröße in Folge einer steigenden Tensidkonzentration ist dagegen nicht festzustellen.

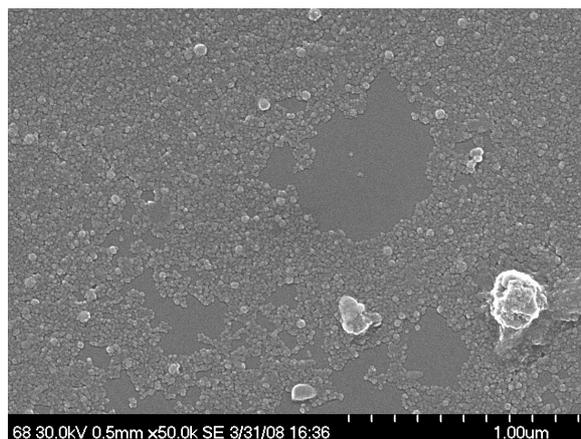


Abbildung 46: PSS-Probe EDOT68 unter dem REM.

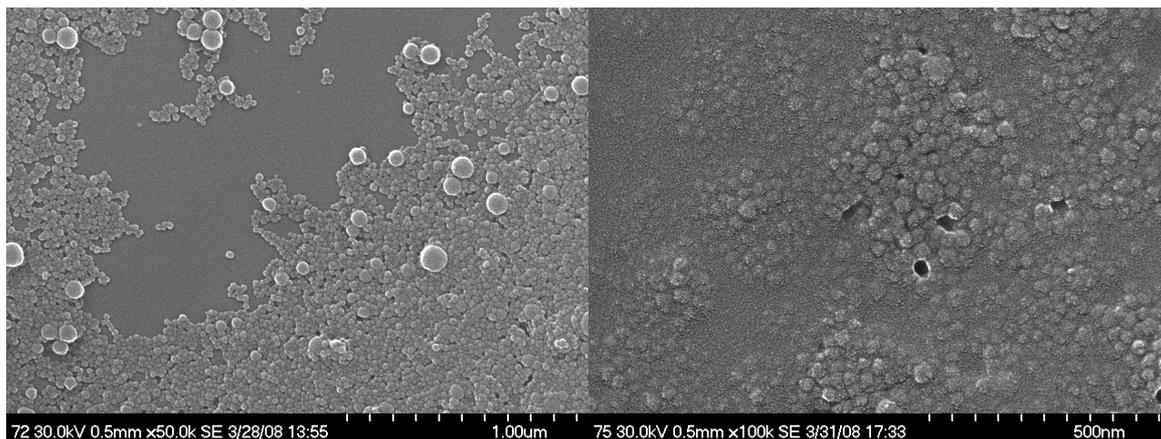


Abbildung 47: REM-Aufnahmen von DBSA-Proben EDOT72 (links) und EDOT73 (rechts).

### *Strukturanalyse des erhaltenen Polymers*

Da es sich bei dem aus flüssigem EDOT synthetisiertem Polymer um einen schwarzen, unlöslichen und unschmelzbaren Feststoff handelt, ist eine Charakterisierung durch Analyse in Lösung unmöglich. Bei Dotierung durch Anwesenheit eines Gegenions, z.B. in Form eines Tensids, welches als Gegenion zu den bei der oxidativen Polymerisation entstehenden positiven Ladungen auf der Polymerkette fungiert, ist dies unverändert der Fall. Die Struktur des synthetisierten Makromoleküls kann neben IR-Spektroskopie auch mit  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie analysiert werden, wobei aufgrund dessen Unlöslichkeit dies mit Hilfe der Festkörper-NMR-Spektroskopie erfolgt. Dazu werden zuerst sowohl das Monomer als auch die eingesetzten Tenside untersucht. Das eingesetzte Monomer EDOT besitzt Signale bei 141.7, 99.5 und 64.5 ppm (siehe Abbildung 48).

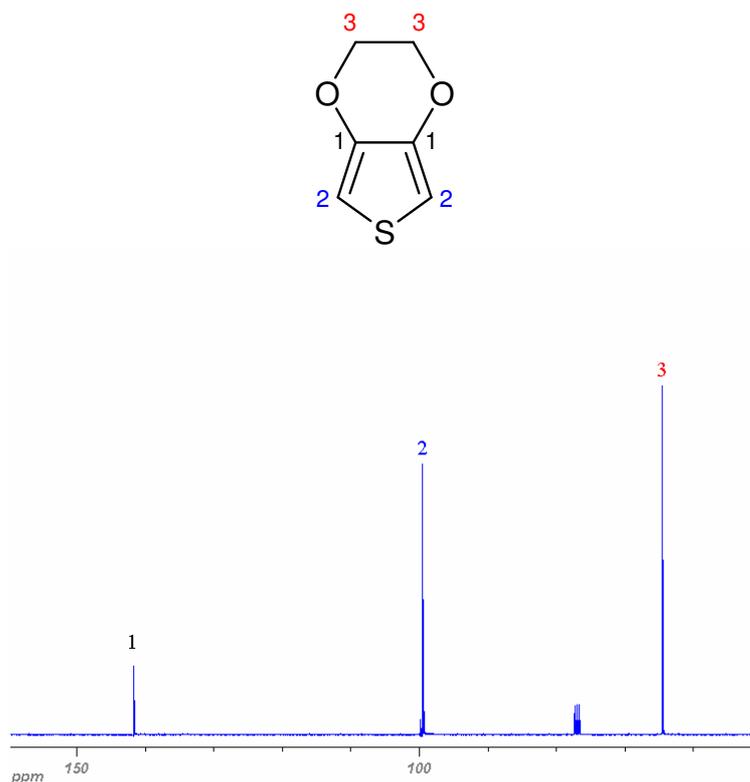


Abbildung 48: Strukturformel und  $^{13}\text{C}$ -Lösungs-Spektrum des Monomers.

Bei beiden Tensiden, die zur Stabilisierung der Dispersionen und zudem als Gegenionenlieferant zur Dotierung dienen, handelt es sich um Benzolderivate mit den in Tabelle 25 aufgeführten Signalen (siehe Abbildung 49).

Tabelle 25:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale von PSS (Festkörper-NMR) und DBSA (Lösungs-NMR).

Chemische Verschiebung [ppm]	Zuordnung der Kohlenstoffatome
Polystyrolsulfonat	
146.7	Ethylgruppe tragender Benzolkohlenstoff
141.2	Benzolkohlenstoff mit Sulfonatgruppe
126.4	tertiäre Benzolkohlenstoffe
40.0	Alkylkettenkohlenstoffe
Dodecylbenzolsulfonsäure	
154.4-152.8	Benzolkohlenstoff mit Alkylkette
135.1	Sulfonsäuregruppe tragender Benzolkohlenstoff
128.5—126.8	tertiäre Benzolkohlenstoffe
48.0-12.0	Alkylkettenkohlenstoffe

Die Signale von DBSA sind aufgespalten, da es sich dabei um ein Isomerengemisch handelt.

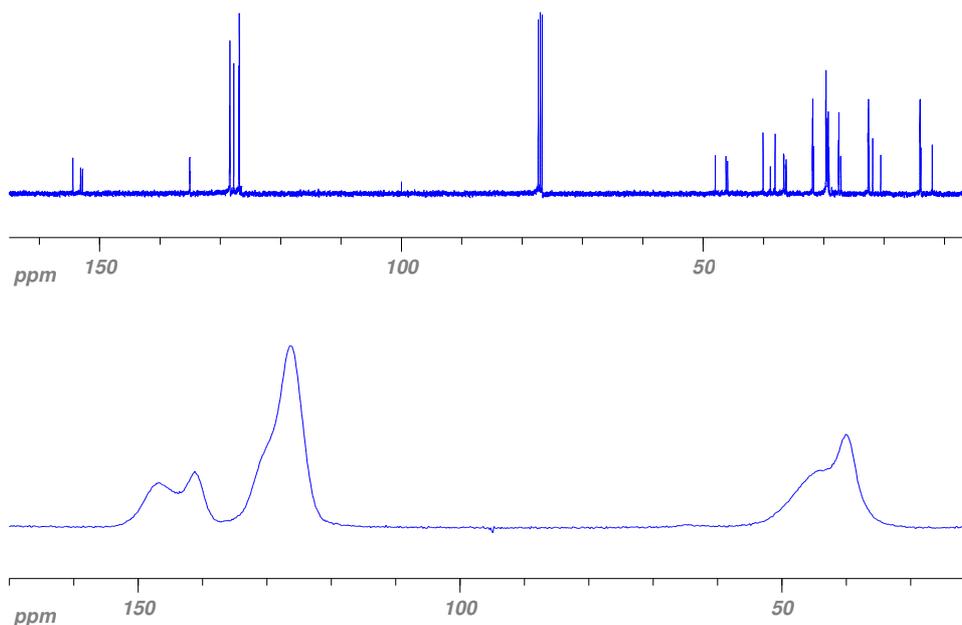


Abbildung 49: Tensid PSS als  $^{13}\text{C}$ -Festkörper-NMR-Spektrum (CP-MAS) (unten) und DBSA als  $^{13}\text{C}$ -Lösungs-NMR (oben).

Da die Kettenlänge des synthetisierten Polymers über die von ihr beeinflusste Bandlücke auch Auswirkung auf die Leitfähigkeit hat, ist eine Bestimmung der Anzahl an Monomereinheiten im Makromolekül von Interesse. Eine Möglichkeit, Rückschlüsse auf die Anzahl der Monomerbausteine innerhalb einer Kette zu ziehen, besteht im Vergleich der Integrale oder der Intensität der von den unterschiedlichen chemischen Gruppen resultierenden Signale. Dazu ist die CH-Endgruppe der Ketten mit den die Monomerverknüpfung eingehenden Kohlenstoffatomen zu vergleichen. Alternativ kann auch anhand der in Folge des Anwachsens des Moleküls an Monomerbausteinen neu entstehenden Signale die Länge des Makromoleküls entschlüsselt werden. Um die sich bei einer Zunahme der Kettenlänge auswirkenden Effekte beobachten zu können, wird daher über Ullmann-Kupplung das dem Monomer entsprechende Dimer BiEDOT (siehe Abbildung 50) synthetisiert. Neben diesem ist aus der Reihe des EDOTs nur noch das schon relativ instabile Trimer bekannt, da alle langkettigeren Homologen dieser Reihe sofort an Luft weiteroxidiert werden. Bei dem zwar in Chloroform löslichen BiEDOT wird aufgrund der besseren Vergleichbarkeit ebenfalls ein Festkörper-NMR-Spektrum aufgenommen, wobei folgende chemischen Verschiebungen gemessen werden: 141.7, 137.3, 110.5, 97.6, 65.9, 65.4 ppm. Damit ist gegenüber dem Monomer eine Verdoppelung der Signale aufgrund der nun veränderten chemischen Umgebung gegeben, was wiederum die Identifikation als Dimer ermöglicht. Betrachtet man das Festkörper-NMR-Spektrum von BiEDOT zeigt sich tendenziell, dass aufgrund der schlechteren Auflösung im Festkörper-NMR-Spektrum gegen-

über dem Lösungs-NMR-Spektrum der geringe Unterschied in der chemischen Verschiebung der Signale mit steigender Anzahl an Kettengliedern nicht mehr gut erkennbar ist.

Dies zeigt sich schon für BiEDOT bei den Signalen der Dioxyethylenbrücke anhand dessen, dass nur noch ein Signal zu sehen ist, das sich aber aus den zwei unterschiedlichen CH<sub>2</sub>-Gruppen zusammensetzt (siehe Abbildung 50). Deutlich ist noch zu erkennen, dass die durch Verknüpfung zweier Monomereinheiten entstehenden quartären Kohlenstoffatome im Vergleich zu den entsprechenden Kohlenstoffatomen in 2 und 5 Position des EDOT-Monomers deutlich tieffeldverschoben sind (99.5 ppm → 110.5 ppm), wohingegen die von den Endgruppen resultierenden beiden Kohlenstoffatome gegenüber denen des Monomers leicht hochfeldverschoben sind (99.5 ppm → 97.6 ppm). Zudem erfolgt eine Aufspaltung der Monomersignale bei 141.7 ppm zu zwei Signalen bei 141.7 und 137.3 ppm.

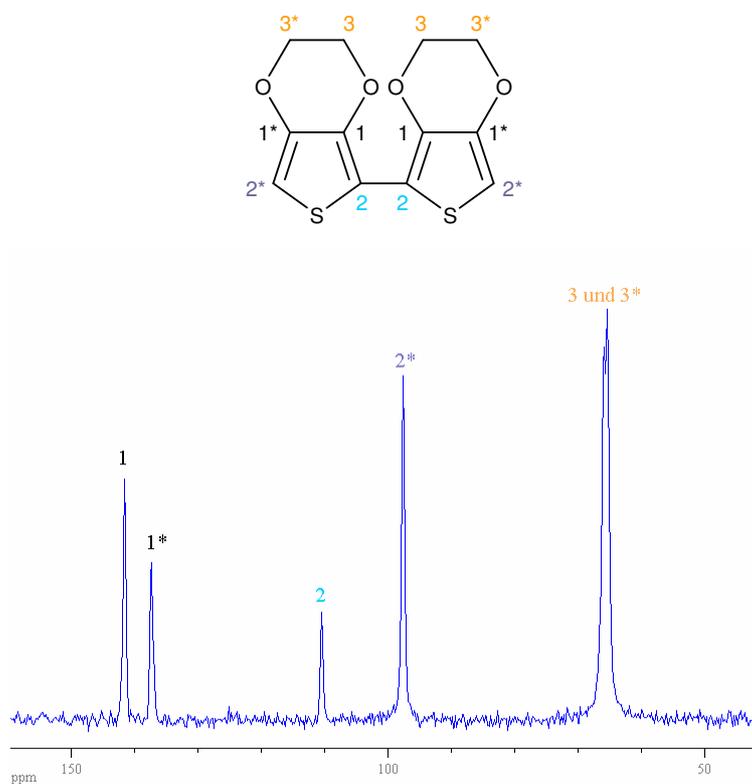


Abbildung 50: <sup>13</sup>C-Festkörper-NMR-Spektrum und Strukturformel von BiEDOT.

Um die Spektren des in Miniemulsion synthetisierten Polymers auswerten zu können, müssen auch die Signale des reinen Tensids betrachtet werden (siehe Abbildung 51). Daraus ergibt sich, dass die typischen PSS-Signale ebenso bei den PEDOT/PSS-Partikeln zu erkennen sind. Dabei überlagern die Tensidsignale der Kohlenstoffatome, die die Ethylen- und die Sulfonatgruppe tragen, die Signale von den in 3- und 4-Position befindlichen Kohlenstoffatomen des Thiophenrings. Die chemische Verschiebung mit 64.8 ppm kann der Ethylenbrücke zuge-

ordnet werden, ist aufgrund der Signalverbreiterung im Festkörper-NMR aber nur als ein Signal zu identifizieren und ermöglicht es somit nicht, eine Aussage bezüglich der Kettenlänge zu treffen. Betrachtet man nun die Verknüpfungsstellen der Monomerbausteine sowie die beiden Endgruppen, macht sich eine deutliche Veränderung zum Dimer bemerkbar. So sind die quartären Kohlenstoffatome, die die Monomere miteinander verbinden, nicht mehr zu erkennen. Dies liegt daran, dass mit zunehmender Kettenlänge weniger Kohlenstoffatome mit ein und derselben chemischen Umgebung vorhanden sind, somit die Intensität abnimmt. Dagegen sind bei 98,9 ppm die Kohlenstoffatome der Endgruppen noch zu detektieren, allerdings in deutlich schwächerer Intensität gegenüber dem Signal im Dimerspektrum. Dies ist ebenfalls ein Resultat des Kettenwachstums, da hierbei durch Anlagerung von Einzelbausteinen an die Kette Endgruppen „vernichtet“ werden. Eine genaue Aussage über die erlangten Kettenlängen ist nicht möglich, da unter den Gerätebedingungen keine Integration möglich ist. Zudem ist aufgrund der schlechten Auflösung eine Identifizierung der Kettengröße anhand der Anzahl an Signalen nicht möglich.

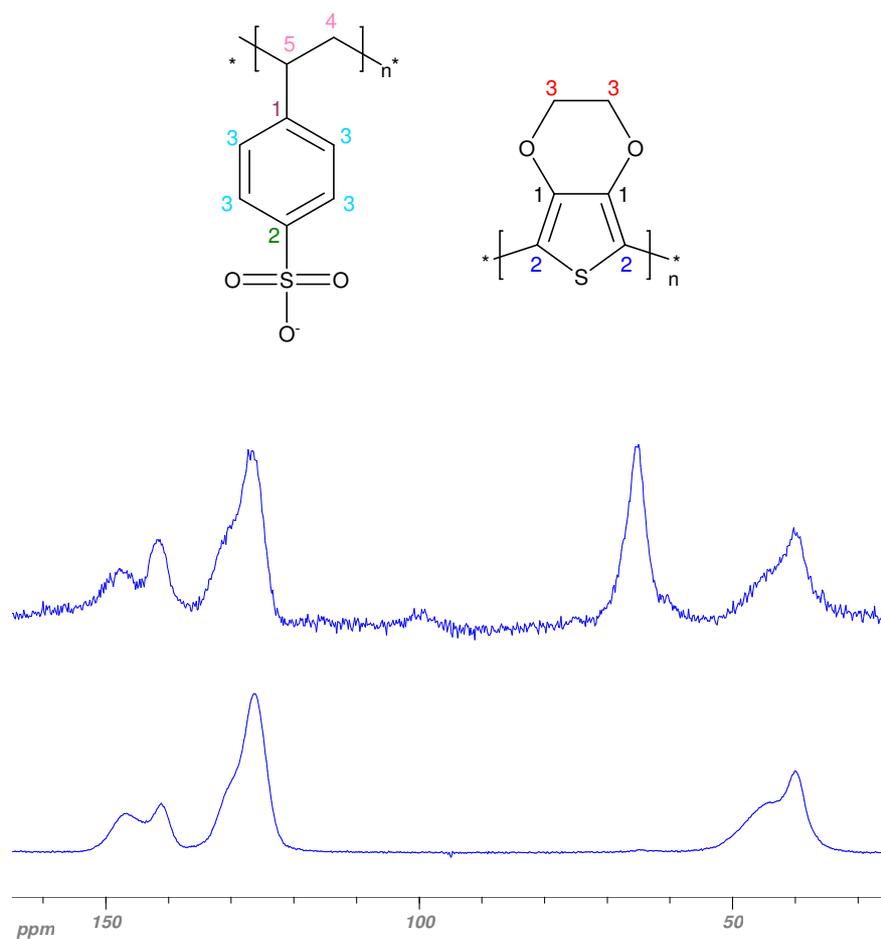


Abbildung 51: Festkörper-NMR-Spektren (CP-MAS) von PSS (unten) und EDOT71 (oben).

Die Bestimmung der Makrokettlänge über die Intensitätsverteilung der Signale ist aufgrund des Mangels an Kalibrierpolymeren nicht durchführbar, aber eine Abschätzung der Kettenlänge auf über zehn Monomereinheiten ist möglich. Zudem lässt sich eine eindeutige Aussage bezüglich einer möglichen Überoxidation (siehe Abbildung 52), mit welcher eine Verschlechterung der Leitfähigkeit einhergeht, der Repetiereinheit im Polymer durch das Oxidationsmittel  $\text{H}_2\text{O}_2$  treffen. Beim Vergleich der von PEDOT resultierenden chemischen Verschiebungen bei Probe EDOT71 mit denen von BiEDOT ist eine große Ähnlichkeit auszumachen. Des Weiteren sind im Rahmen des Auflösungsvermögens keine neu entstandenen Signale zu erkennen. Dabei ist eine neben der Oxidation am Schwefel stattfindende Oxidation der Dioxyethylenbrücke auszuschließen, da hier eine sehr deutliche Tieffeld-Verschiebung der bei der Oxidation entstehenden Aldehydkohlenstoffatome erfolgen würde. Zudem wäre auch eine Tieffeld-Verschiebung der Thiophenkohlenstoffatome in 3- und 4-Position zu erwarten.

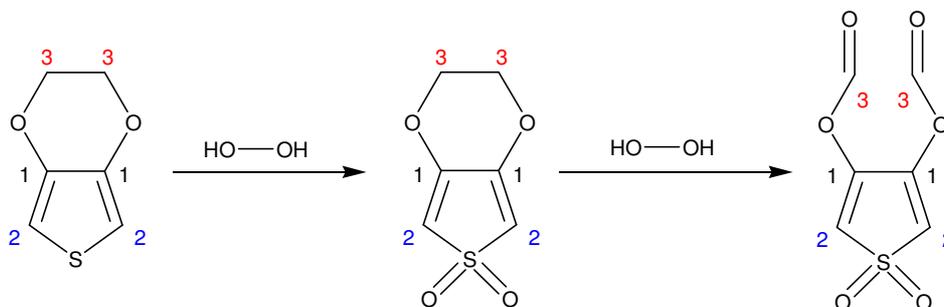


Abbildung 52: Mögliche Überoxidation von PEDOT dargestellt an der Monomereinheit.

Ähnlich müsste auch bei einer erfolgenden Überoxidation am Schwefel eine, wenn auch schwächere Tieffeld-Verschiebung der genannten Signale erfolgen. Demzufolge ist keine Überoxidation zu beobachten. Vergleicht man die Spektren der mit DBSA in Dispersion stabilisierten Proben mit den PSS stabilisierten (siehe Abbildung 53), ist hinsichtlich der Struktur von PEDOT, aufgrund der fast identischen chemischen Verschiebungen des Polymers, kein signifikanter Unterschied auszumachen. Dies spricht dafür, dass bei der Stabilisierung mit beiden Tensiden kein überoxidiertes PEDOT erhalten wird.

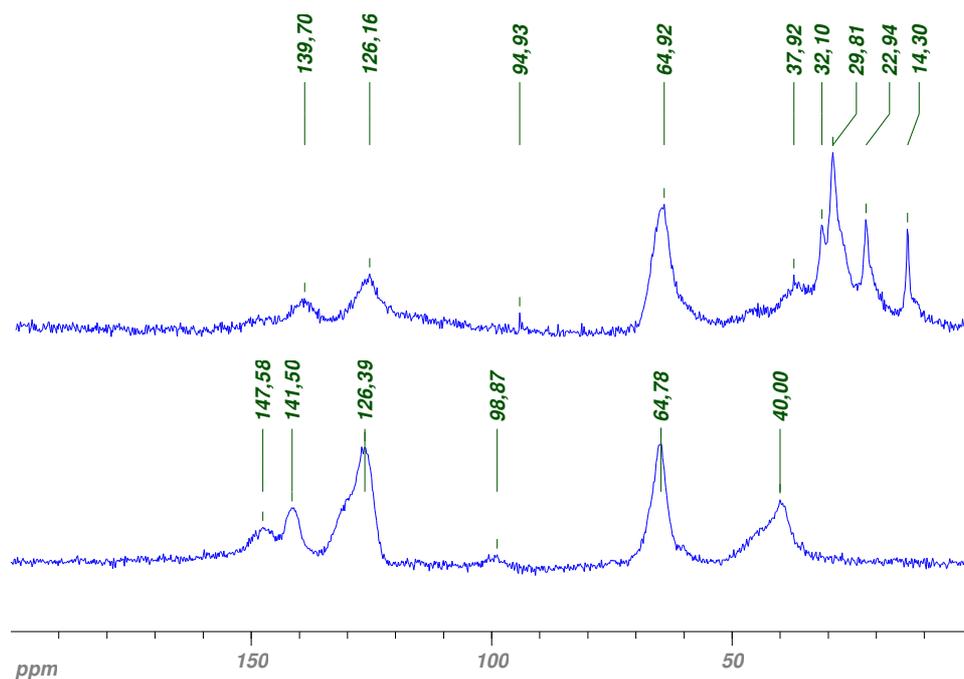


Abbildung 53: Vergleich der Festkörper-NMR-Spektren (CP-MAS) von EDOT71 (unten) und EDOT75 (oben).

Dabei gehören die chemischen Verschiebungen, die unterhalb von 50 ppm auftreten ebenso zum Tensid DBSA wie das Signal bei 126.2 ppm. Die chemischen Verschiebungen bei 139.7 und 64.9 ppm sind dem entstandenen Polymer PEDOT zuzuordnen. Da bei EDOT75 das Signal der Endgruppen nicht mehr detektiert wird, kann hier von längeren Polymerketten ausgegangen werden. Auch in diesem Fall ist keine Tieffeldverschiebung der PEDOT-Signale in Folge einer Überoxidation innerhalb der Nachweisgrenze zu beobachten. Somit kann mittels NMR-Analyse eine Überoxidation der erhaltenen Polymerpartikel ausgeschlossen werden, was auch keine negative Beeinflussung der Leitfähigkeit bedeutet. Abla und Yamamoto<sup>213</sup> berichteten von analogen chemischen Verschiebungen bei der Polymerisation von EDOT, wobei in den <sup>13</sup>C-CP-MAS-Spektren deren Endgruppensignal im Vergleich zu den anderen Signalen eine wesentlich höhere Intensität hat, was dafür spricht, dass die in Miniemulsion hergestellte Polymerkettenlänge größer ist. Allerdings kann keine Aussage über die genaue Länge der erhaltenen Polymerketten gemacht werden. Diese wird allgemein im Bereich von 6 - 18 Monomereinheiten angenommen, da keine längeren Makromoleküle unter den mit besserer Löslichkeit versehenen PEDOT-Derivaten bekannt sind<sup>218</sup>.

Außer der NMR-Spektroskopie können die nach Polymerisation erhaltenen Polymer-Tensid-Partikel mittels IR-Spektroskopie hinsichtlich ihrer Struktur untersucht werden. Dabei ist wiederum eine Analyse hinsichtlich möglicher Überoxidation von PEDOT von Interesse. Bevor die hergestellten Proben analysiert werden, wird das reine Tensidspektrum sowie das Spek-

trum des mit  $\text{Fe(III)Cl}_3$  hergestellten PEDOT-Polymers untersucht (siehe Abbildung 54). Die Zuordnung der Banden erfolgt in Tabelle 26.

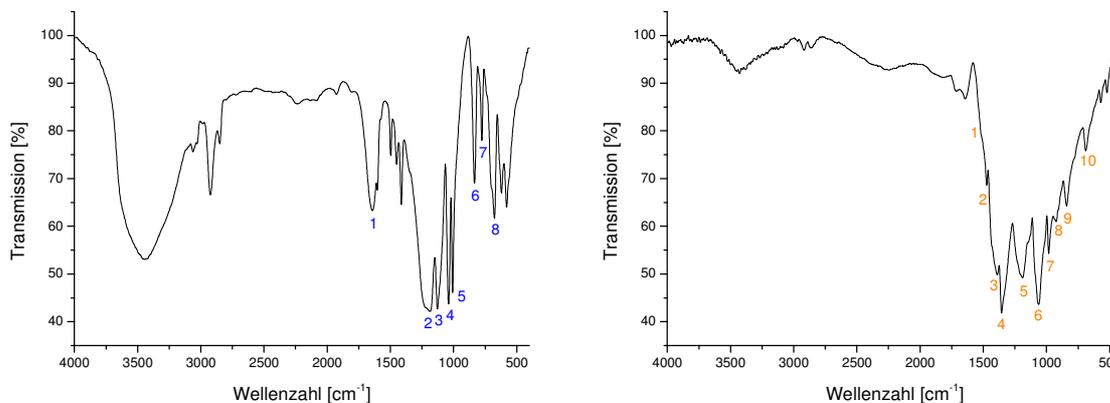


Abbildung 54: IR-Spektrum des Tensids NaPSS (links) und des Polymeren (rechts).

Tabelle 26: IR-Daten von PSS<sup>219, 220, 221</sup> und PEDOT.

Wellenzahl [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Bandenzuordnung
<b>Polystyrolsulfonat</b>	
3445	OH-Streckschwingung
1643 (1) mit Schultern bei 1602 und 1571	Deformationsschwingung von Wasser
1187 (2) und 1039 (3)	symmetrische und antisymmetrische Schwingung der $\text{SO}_3^-$ -Gruppe
1128 (4) und 1008 (5)	Gerüstschwingung des Benzolrings in der Ebene bzw. Deformationsschwingung des Benzolrings in der Ebene
834 (6)	CH-Schwingung aus der Ebene des parasubstituierten Benzolrings
777 (7) und 676 (8)	Gerüstdeformationsschwingung von Polystyrol bzw. der Schwingung aus der Ebene der fünf CH-Gruppen im Benzolring des Polystyrols
<b>PEDOT</b>	
1522 (1), 1473 (2), 1390 (3) und 1356 (4)	Schwingungsmodi der C=C- und C-C-Bindungen im Thiophenring
1190 (5) und 1062 (6)	Schwingungsmodi der Ethylendioxygruppe
983 $\text{cm}^{-1}$ (7) und 920 $\text{cm}^{-1}$ (8)	Schwingungsmodi der C-S-Bindung des Thiophenrings bzw. Ethylendioxygruppe
841 $\text{cm}^{-1}$ (9) und 690 $\text{cm}^{-1}$ (10)	restliche Schwingungsmodi der C-S-Bindung des Thiophenrings

Die Banden (7) und (8) des Tensids zeigen, dass keine 100-prozentige Sulfonierung des Polystyrols vorliegt. Bei PEDOT wird die Absorption im Bereich von  $1720 \text{ cm}^{-1}$  dem dotierten Zustand des Polymeren zugeschrieben. Die im Monomer vorhandene starke Bande der C-H-

Biegemode bei  $890\text{ cm}^{-1}$  ist im Dimer BiEDOT schwächer und im Polymer PEDOT nicht mehr vorhanden. Dies ist Resultat der gebildeten  $\alpha$ - $\alpha'$ -Bindungen zwischen den EDOT-Einheiten. Mit den Kenntnissen der IR-Spektren des Tensids und des Polymers PEDOT können die in Dispersion erhaltenen Polymerpartikel ausgewertet werden (siehe Abbildung 55).

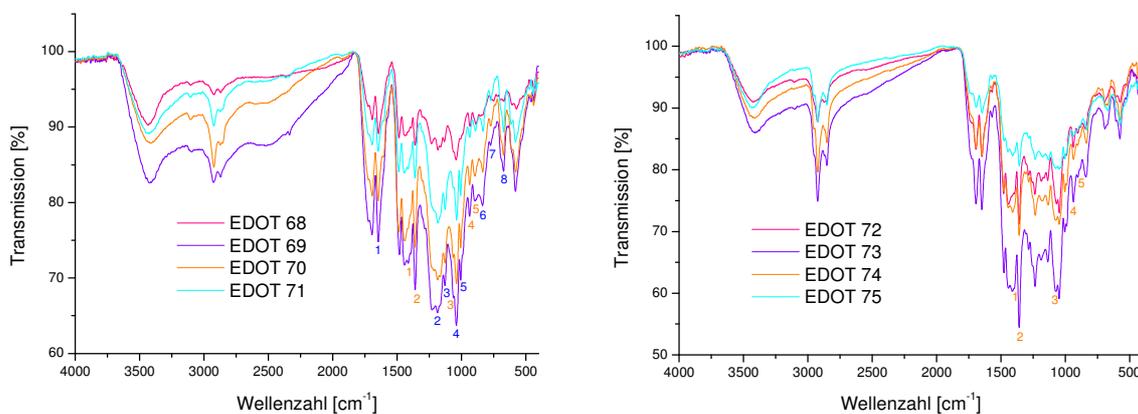


Abbildung 55: Proben mit unterschiedlichem PSS- (links) und DBSA-Gehalt (rechts) bei  $\text{pH} = 2$ .

Die Spektren zeigen mit zunehmendem Tensidgehalt immer ausgeprägter und intensiver die typischen PSS-Banden. Dies sind dann bei EDOT71 die eingangs beim reinen Tensidspektrum genau zugeordneten Banden bei  $1645\text{ cm}^{-1}$  (1) mit den Schultern bei  $1605\text{ cm}^{-1}$  sowie  $1570\text{ cm}^{-1}$ ,  $1183\text{ cm}^{-1}$  (2),  $1128\text{ cm}^{-1}$  (3),  $1038\text{ cm}^{-1}$  (4),  $1007\text{ cm}^{-1}$  (5),  $833\text{ cm}^{-1}$  (6),  $772\text{ cm}^{-1}$  (7) und  $673\text{ cm}^{-1}$  (8). Aufgrund der intensiven Signale des Tensids ist eine klare Zuordnung der Polymersignale erschwert oder einige Polymersignale von Tensidsignalen sogar überlagert. Demnach sind alle Banden, die bei zunehmender Tensidmenge eine abnehmende Intensität aufzeigen, dem Polymer PEDOT zuzuordnen. Die so identifizierten Banden bei  $1395\text{ cm}^{-1}$  (1),  $1362\text{ cm}^{-1}$  (2),  $1066\text{ cm}^{-1}$  (3),  $936\text{ cm}^{-1}$  (4) und  $892\text{ cm}^{-1}$  (5), stimmen recht gut mit dem Ergebnis für reines PEDOT überein. Betrachtet man die mit DBSA hergestellten Dispersionen, werden die erhaltenen PEDOT-Banden bei EDOT75 bei  $1394\text{ cm}^{-1}$  (1),  $1358\text{ cm}^{-1}$  (2),  $1066\text{ cm}^{-1}$  (3),  $937\text{ cm}^{-1}$  (4) und  $885\text{ cm}^{-1}$  (5) wiedergefunden. Die im Gegensatz zum PSS-Spektrum bei reinem DBSA vorhandene breite Bande bei  $901\text{ cm}^{-1}$ , hervorgerufen von der  $\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppe, verschwindet bei den in Abbildung 55 gezeigten Proben, was für eine Komplexbildung sprechen kann. Bei Überoxidation mit Wasserstoffperoxid kann die Dioxyethylen-Brücke aufgespalten und eine Glycoldiformiatstruktur gebildet werden. Daraus resultieren Signale bei  $1751$ ,  $1678$  und  $1416\text{ cm}^{-1}$ . Diese Spaltung der Brücke kann genauso wie mit Hilfe der Festkörper-NMR-Spektroskopie ausgeschlossen werden. Somit besteht die Möglichkeit, mittels IR-Spektroskopie die gebildeten PEDOT/PSS (DBSA)-Partikel zu bestätigen und darüber-

hinaus eine signifikante Überoxidation auszuschließen. Für eine genaue Bestimmung, ob in geringen Mengen Überoxidation vorliegt, sind die Banden des Tensids zu intensiv. Dies gilt insbesondere für die mögliche Überoxidation am Ringschwefel des Thiophens.

#### *Thermische Eigenschaften der PEDOT-Partikel*

Um die thermische Stabilität zu untersuchen, werden die in Miniemulsion hergestellten Polymere erhitzt und dabei der auftretende Masseverlust (Thermogravimetrische Analyse, TGA) vermessen. Als Referenzen werden die Tenside PSS/DBSA (siehe Abbildung 56) und die kommerzielle Probe BAYTRON herangezogen und ebenfalls vermessen. Das reine Tensid PSS zeigt bis zu einer Temperatur von 440 °C eine hohe Stabilität, was in einem geringen Massenverlust (9.6%) am Anfang der Probenerhitzung (0 - 120 °C) und anschließendem Ausbleiben einer weiteren Massenabnahme zu erkennen ist. Ab 440 °C erfolgt dann eine kontinuierliche Zersetzung des Tensids. Das Tensid DBSA zeigt bei 200 °C innerhalb eines geringen Temperaturintervalls eine starke Massenabnahme.

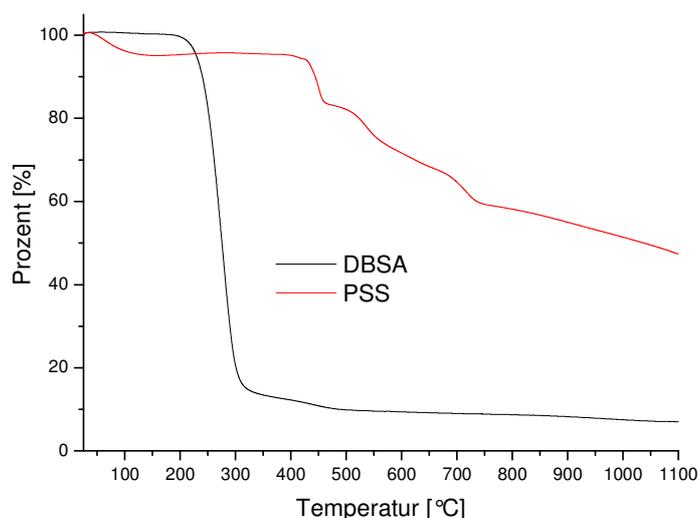


Abbildung 56: TGA-Kurven von PSS und DBSA.

Zur Analyse werden die hinsichtlich ihrer Herstellung gegenüber den früheren Ansätzen weiterentwickelten Proben EDOT68 - 79, darunter zuerst die, die unterschiedlichen PSS-Anteil besitzen, herangezogen. Dabei zeigen die Proben eine recht hohe Stabilität bis zu einer Temperatur von 180 °C, ab der eine kontinuierliche Abnahme der Probenmasse zu beobachten ist. Ab 250 °C erfolgt die Hauptzersetzung. Die mit DBSA erstellten Dispersionen zeigen schon bei niedrigeren Temperaturen einen starken Massenverlust. So kann eine thermische Stabilität bis zu 160 °C beobachtet werden, danach setzt eine systematische Zersetzung mit Hauptzer-

setzung (40%) bei 220 - 460 °C ein. Im Vergleich zu mit FeCl<sub>3</sub> polymerisiertem PEDOT sind sowohl die PSS- als auch die DBSA-Dispersionen stabiler. Das in Abwesenheit von Tensid hergestellte Polymer zeigt schon im Temperaturbereich bis zu 110 °C einen deutlichen Massenverlust, der mit höheren Temperaturen weiter kontinuierlich zunimmt. Dies spricht dafür, dass im Fall der Dispersionen im Vergleich zu dem mit Eisen(III)chlorid hergestellten Polymer eine Veränderung auftritt. Dies kann mit anderen Analysemethoden wie z.B. XPS verdeutlicht werden und gerade die UV/Vis-Messungen werden die elektronische Materialstruktur dieser Proben im übernächsten Kapitel zeigen. Die Referenz Baytron ist gegenüber dem mit FeCl<sub>3</sub> erzeugten Polymer unterhalb von 110 °C stabiler, danach setzt Zersetzung ein, insbesondere (55%) im Bereich 280 - 440 °C. Damit stimmt der Zersetzungsverlauf nicht ganz mit dem der Dispersionen überein, da bei diesen die steile Massenabnahme innerhalb eines geringen Temperaturintervalls so nicht gegeben ist. Kiebooms *et al.*<sup>222</sup> berichten bei der anodischen Oxidation von EDOT unter der Verwendung von BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> und PF<sub>6</sub><sup>-</sup> als Gegenionen sogar von einer Temperaturstabilität bis zu 150 °C. Danach erfolgt systematische Degradation mit der Hauptzersetzung zwischen 390 - 450 °C. Ähnliche Ergebnisse werden bei der Verwendung von Natrium-2-naphthalinsulfonat als Gegenion erhalten, wobei bis 250 °C thermische Stabilität vorliegt, dafür aber der Großteil der Zersetzung in einem niedrigeren Temperaturbereich erfolgt<sup>121</sup>. Mit der Weiterentwicklung der Polymerisationsbedingungen ändert sich auch die thermische Stabilität der Dispersionen, so zeigt EDOT94, beispielhaft für die mit Natriumperoxodisulfat polymerisierten Proben, bis zu 200 °C eine thermische Stabilität, die damit über der von Baytron liegt. Auch die Proben wie EDOT100, dessen Herstellung enzymatisch katalysiert worden ist, das mit Eisensalzkatalysator synthetisierte EDOT101 und das mit Natriumperoxodisulfat hergestellte EDOT102 besitzen eine thermische Stabilität bis 200 °C (siehe Abbildung 57).

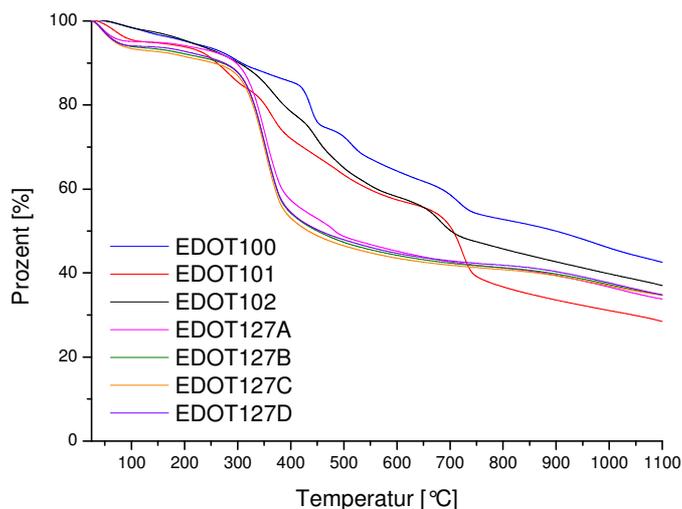


Abbildung 57: TGA-Kurven der hergestellten Polymerpartikel.

Genau wie bei EDOT94 erfolgt dann eine fortschreitende Massenabnahme. Die im Zuge eines niedrigeren pH-Werts optimierten Proben wie EDOT127A, B, C und D, die sich in der Zugabegeschwindigkeit des Oxidationsmittel  $\text{H}_2\text{O}_2$  unterscheiden, zeigen alle einen ähnlichen Kurvenverlauf, der thermische Stabilität bis zu 200 °C veranschaulicht. Die größte Zersetzung findet im Bereich 300 - 400 °C statt. Dabei resultiert die große Stabilität (bis 200 °C) aus dem als Gegenion fungierenden, sterisch anspruchsvollen, anionischen Tensid, was bekanntermaßen zu einer Zunahme der thermischen Stabilität bei leitfähigen Polymeren führt<sup>117</sup>. Somit wird in Miniemulsion wie in Emulsion ein thermisch äußerst stabiles Polymer erhalten, was für eine erfolgreiche Dotierung spricht.

#### *Bestimmung der Reaktionsdauer mittels Reaktionskalorimeter*

Mit Hilfe des Reaktionskalorimeters kann die Reaktionsdauer der oxidativen Polymerisation bestimmt werden. Bei der Reaktion, die bei einer Temperatur von 30 °C erfolgt, scheint nach ca. 2.5 h keine weitere oxidative Polymerisation mehr stattzufinden, was anhand der Kalorimeterdaten in Form einer Horizontalen zu erkennen ist, wobei die Reaktion schon innerhalb von 50 min zu 80% bezogen auf das Gesamtintegral abgelaufen ist (siehe Abbildung 58). Die Miniemulsion zeigt im Reaktionsverlauf keine konstante Reaktionsgeschwindigkeit, wie sie bei Emulsionspolymerisationen infolge von Diffusion des Monomers aus den vorliegenden Monomertropfen in die das wachsende Makromolekül beinhaltenden Mizellen nach Start der Polymerisation vorliegt, sondern es wird ein schneller Reaktionsfortlauf beobachtet. Somit ist eine Polymerisation von EDOT in einem akzeptablen Temperaturbereich innerhalb einer kur-

zen Zeitspanne möglich. Die relativ milde Reaktionstemperatur von 30 °C ermöglicht bei den Proben EDOT18 bis 66 (Ausnahme EDOT64: RT) die erwähnte negative Beeinflussung der Polymereigenschaften durch zu hohe Temperaturen möglichst klein zu halten. Durch die Reduzierung der Reaktionstemperatur bei den weiteren Proben von 30 °C auf RT, wird die Polymerisation gegenüber 30 °C unerheblich verlangsamt, aber eine negative Wirkung der Reaktionstemperatur auf die Leitfähigkeit wird weiter gesenkt<sup>212</sup>. Somit ist der Einsatz eines deutlichen Überschusses an Initiator, wodurch ein hoher Umsatz bei niedrigen Reaktionstemperaturen kombiniert mit annehmbarer Leitfähigkeit resultiert<sup>212</sup>, nicht nötig. Dadurch ist es möglich, die Polymerisation von EDOT trotz Verwendung von nur kleinen Mengen an Initiator-salzen, was das erhaltene dotierte Polymer nur wenig verunreinigt, innerhalb eines kurzen Zeitraums durchzuführen. Aus diesem Grund liegen die bestimmten, nicht ganz einem vollständigen Umsatz entsprechenden Feststoffgehalte an nicht an der Reaktion teilnehmendem Monomer oder an in nicht dispergierter Form vorliegendem Polymer. Bei dem Einsatz von Meerrettich-Peroxidase Typ II als enzymatischem Katalysator wird bei RT eine langsamere Reaktionskinetik verfolgt, allerdings wird hinsichtlich der besseren Enzymstabilität und damit besseren Polymerisationseigenschaften eine Reaktionstemperatur von 4 °C angewendet, wobei hier über Nacht polymerisiert wird<sup>223</sup>.

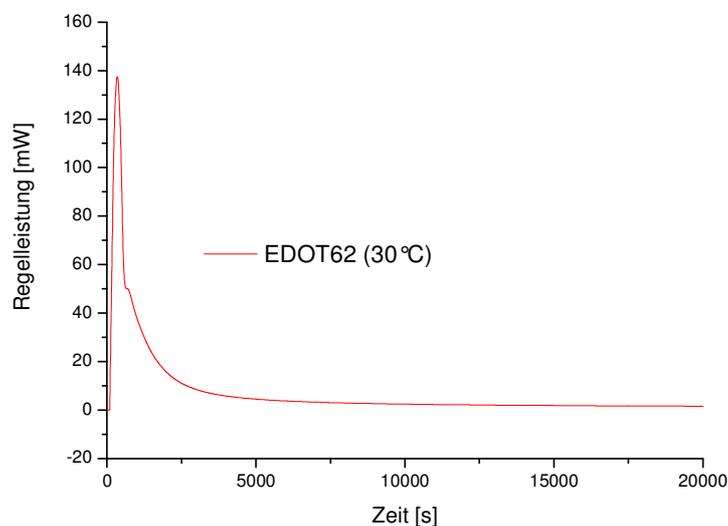


Abbildung 58: Kalorimetermessung bei 30 °C und einer 100% Tensidkonzentration bezogen auf die Monomermenge.

#### *Spektroskopische Untersuchung des entstehenden Polymers mittels UV-Vis*

Mit Hilfe der IR- und NMR-Spektroskopie besteht die Möglichkeit, die erfolgreiche Polymerisation von EDOT zu PEDOT, wie auch mit UV/Vis, zu dokumentieren, sowie eine mög-

liche Überoxidation im Rahmen der Nachweisgrenze auszuschließen. Allerdings ist eine Dotierung des neutralen Polymers nötig, um eine hohe Leitfähigkeit zu erreichen. Ideal zur Untersuchung der Polymere im Hinblick auf mögliche Dotierung ist die UV/Vis-Spektroskopie, was darin begründet ist, dass die optischen Eigenschaften des Polymers grundlegend sind für ein Erkennen der elektronischen Materialstruktur. So kann gerade die mit der Dotierung einhergehende Veränderung des Polymers klar erkannt werden und so auch die ladungsspeichernde Spezies identifiziert werden. Wie im Abschnitt über polymere Halbleiter (Kapitel 2.3.2) erörtert, zeichnen sich diese durch eine Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband aus. Dabei ist die Größe dieser Energielücke  $E_g$  charakteristisch für das jeweilige Material. Sie bestimmt die aufzubringende Energie, die benötigt wird, um Elektronen aus dem obersten besetzten Zustand in den nächst unbesetzten anzuregen. Mit Hilfe der UV/Vis-Spektroskopie ist dieser Übergang detektierbar sowie sind anhand der beobachteten Wellenlänge Rückschlüsse auf die Energielücke  $E_g$  möglich.

In Abbildung 59 ist bei den UV/Vis-Spektren des Monomers und Dimers gut zu erkennen, dass mit steigender Kettenlänge die Absorption bei höheren Wellenlängen erfolgt. Dies ist Resultat der Verkleinerung der Energielücke zwischen HOMO und LUMO infolge der größeren Anzahl an EDOT-Einheiten.

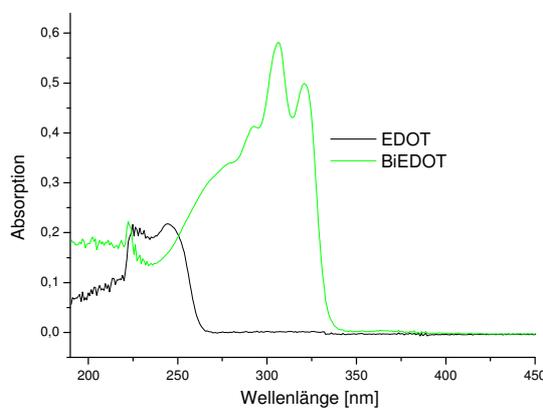


Abbildung 59: UV/Vis-Spektren des Monomers EDOT und des Dimers BiEDOT.

So wird zunächst auf die Proben mit einer konstanten Wasserstoffperoxidmenge (2 mL) und variierender Katalysatormenge bei einem pH = 2 eingegangen. Die Proben mit höherem, nicht abgesenktem pH-Wert unterscheiden sich von den dargestellten Absorptionskurven in Abbildung 60 hinsichtlich Intensität, entsprechen diesen aber vom Verlauf, weshalb im Folgenden nicht näher auf sie eingegangen wird. Der Einsatz von nur 4 mg (EDOT54) des Katalysators zeigt fast ausschließlich eine Absorption bei ca. 225 nm, welche dem Phenylring des Tensids

zuzuordnen ist<sup>224</sup>. Darüber hinaus ist eine Absorption bei ca. 600 nm und im Bereich 630 - 900 nm zu beobachten. Erstere resultiert aus dem  $\pi$ - $\pi^*$ -Bandübergang<sup>225</sup> des neutralen Polymers, wobei die Herkunft letzterer nicht vollständig geklärt ist, aber Band-Band-Übergängen zugeordnet wird<sup>226, 227</sup>. Bei Erhöhung der Eisen(III)sulfatmenge ist eine Maximierung der Absorptionsintensität bei 54 mg (EDOT 55) zu sehen. Eine weitere Erhöhung führt zu keiner weiteren Intensitätszunahme.

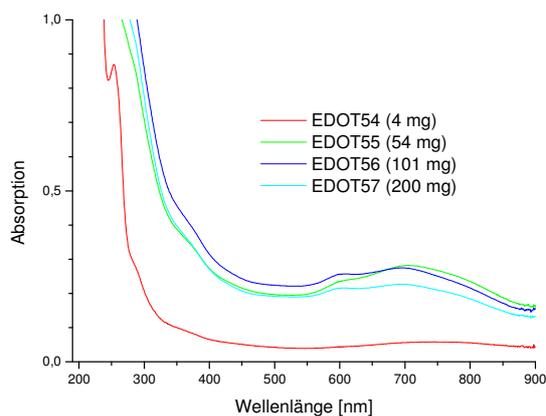


Abbildung 60: PEDOT-Dispersionen mit unterschiedlicher Katalysatormenge.

Zudem ist bei der Polymerisation von EDOT mit Fentons Reagenz von Interesse, welche Auswirkung die zur oxidativen Polymerisation verwendete Wasserstoffperoxidmenge hat (siehe Abbildung 61). Dazu wird bei einer konstanten Katalysatormenge (50 mg) und bei einem pH = 2 die Menge von Wasserstoffperoxid variiert. Dabei zeigt sich, dass bei 50 mg Eisen(III)-sulfat 1.5 mL  $H_2O_2$  die größte Absorption im Bereich 630 - 900 nm bewirkt. Eine weitere Erhöhung der  $H_2O_2$ -Menge bewirkt eine Abnahme der Absorptionsintensität. Wobei sowohl bei Variation des Katalysators als auch des Oxidationsmittels nicht die Ausbildung eines metallischen Zustands, der durch Ausbildung freier Ladungsträger und somit mit einer typischen Absorption im NIR-Bereich gekennzeichnet ist, beobachtet wird.

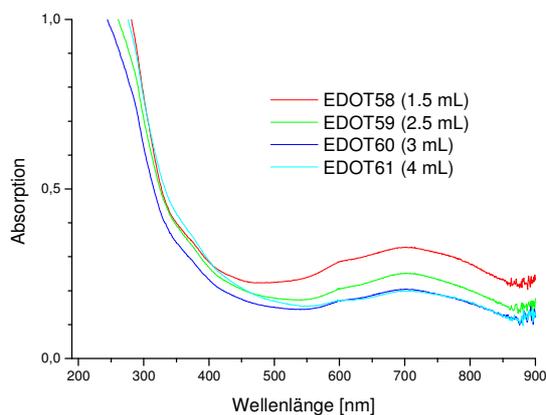


Abbildung 61: UV/Vis-Spektren der mit unterschiedlichen Wasserstoffperoxidmengen polymerisierten Dispersionen.

In dem angewendeten Heterophasensystem wird als Hydrophob BiEDOT (EDOT62 und 63) in der dispersen Phase eingesetzt. Der Einsatz geringer Mengen des Dimers, welches leichter oxidierbar ist, zeigt keine signifikanten Auswirkungen und so werden die gleichen Absorptionskurven erhalten. Des Weiteren werden Proben (EDOT68 - 79) mit unterschiedlichem Tensidgehalt hergestellt, um den Einfluss der Tensidmenge auf den Prozess der Polymerisation und Dotierung zu untersuchen (siehe Abbildung 62). Dazu wird das Initiatorsystem (Fentons Reagenz) mit 14 mg Fe(III)SO<sub>4</sub> und 1.5 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konstant gehalten und dem System durch die variierende Tensidmenge eine unterschiedliche Konzentration an möglichen Gegenionen zur Verfügung gestellt. Bei der Betrachtung der Proben mit PSS kann anhand des scharfen Signals bei ca. 225 nm die variierende Tensidmenge nachverfolgt werden. Dabei zeigen die Proben EDOT76 und 77 entsprechend der eingesetzten PSS-Menge die geringste Absorption bei 225 nm, die durch den substituierten Phenylring hervorgerufen wird<sup>224</sup>. Dementsprechend nimmt diese Absorption in der Reihenfolge EDOT 68, 69, 70 und 71 weiter deutlich zu. Betrachtet man nun Abbildung 62 im Hinblick auf Absorptionen bezüglich des hergestellten Polymers PEDOT und dessen Dotierung, ist zunächst wie in den vorigen Spektren die schwache Absorptionsbande bei ca. 600 nm zu nennen. Diese ist das typische Resultat des  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergangs des neutralen PEDOTs<sup>225</sup>. Besonders klar wird dies, wie Kok *et al.*<sup>225</sup> berichteten, im Fall einer Behandlung des dotierten Polymers mit einer kleinen Menge des Reduktionsmittels Hydrazin, was zu einer Zunahme der Absorption im sichtbaren Bereich (ca. 600 nm) führt. Bei vollständiger Reduktion nimmt die Intensität der beobachteten Absorption weiter zu<sup>228, 229</sup>. Im Gegenzug nimmt bei der vorgenommenen Reduktion die Absorption im nahen IR-Bereich (900 cm<sup>-1</sup> - 2000 cm<sup>-1</sup>) aufgrund des Verlusts der Ladungsträger ab. Eine solche Absorptionsbande ist bei den in Abbildung 62 vorliegenden PSS-Dispersionen nicht zu

sehen. Dies bedeutet, dass aufgrund des Mangels an Ladungsträgern keine hochgradige Dotierung des identifizierten neutralen Polymers erfolgt ist. Bei der elektrochemischen Polymerisation von EDOT ist die Bandlücke des neutralen Polymers mit 1.7 eV, was einer Wellenlänge von 730 nm entspricht, mit Hilfe des Absorptionsanfangs bestimmt worden<sup>230</sup>.

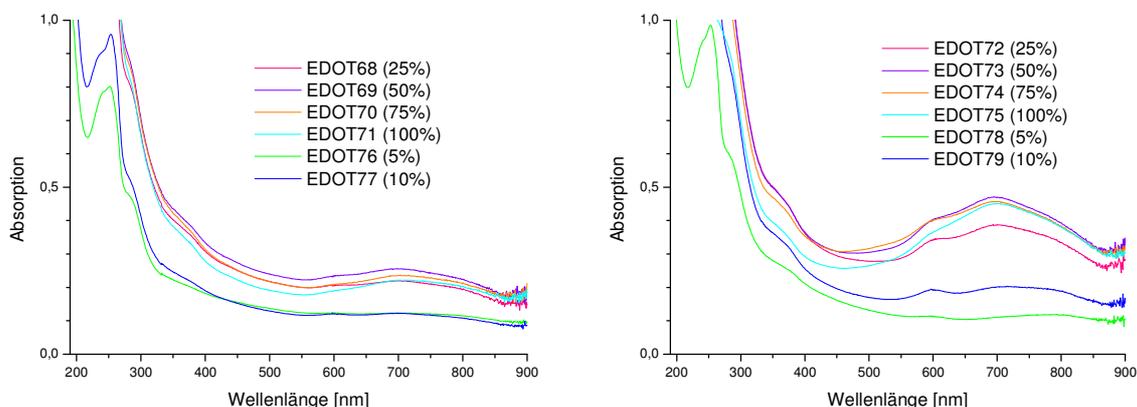


Abbildung 62: UV/Vis-Spektren unter Einsatz verschiedener Tenside (DBSA, PSS) und Tensidkonzentrationen (5% - 100% bezogen auf eingesetzte Monomermenge).

Die dazugehörige Absorption des  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergangs bei 610 nm (2.04 eV) stimmt gut mit der Absorption der PSS-Proben überein. Mit dem im Spektrum zu sehenden  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergang kann die erfolgreiche Polymerisation von PEDOT bestätigt werden. Durch die bei der Polymerisation entstehende Makrokette ist der Übergang von  $\pi$ - $\pi^*$  gemäß der im Theorieteil (Kapitel 2.3.2) beschriebenen MO-Aufspaltung gegenüber dem kurzkettigen Monomer, Dimer oder Trimer energetisch kleiner, deshalb erfolgt im UV/Vis-Spektrum eine Verschiebung zu einer größeren Wellenlänge. Bei Betrachten der Absorptionsspektren der PSS-Proben ist zwar keine ausgeprägte Absorptionsbande im nahen IR-Bereich infolge von Bipolaronen als Ladungsträger zu erkennen, dafür erfolgt im Bereich von 630 - 900 nm Absorption. In der Literatur wird diese Absorption zusammen mit den weiteren ebenfalls von kleineren Bandlücken resultierenden Absorptionen bei 1100 und 2050  $\text{cm}^{-1}$ , welche bei den vorliegenden Proben aufgrund der Gerätespezifikationen nicht mehr detektierbar sind, auch den Übergängen für Polaronen als Ladungsträger zugeordnet<sup>126, 231</sup>. Dies resultiert daraus, dass die drei Absorptionen, die allesamt energetisch unter dem  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergang liegen, den elektronischen Übergängen vom Valenzband zum unteren Polaronenband, dem zwischen den Polaronenbändern und dem vom Valenzband in das obere Polaronenband zugeordnet werden. Dabei wird ähnlich den Fällen von Poly(3-methylthiophen)<sup>232</sup> oder Polythiophen<sup>232, 233</sup> beim Dotieren ein dreistufiger Prozess beobachtet. So sind infolge der Dotierung zunächst die oben beschrie-

benen Absorptionen und ein Abnehmen der von der Bandlücke des neutralen Polymers herührenden Absorption zu beobachten. Dann vereinigen sich die beiden Absorptionen mit kleinerer Wellenlänge und ein Verlust der Bandlückenabsorption erfolgt, was auf das Vorhandensein von Bipolaronen hinweist. Letztlich ist die Ausbildung eines breiten Bands im NIR-Bereich, welches den metallischen Zustand des Polymers zeigt, zu sehen. Bei den vorliegenden PSS-Proben kann der Zustand der Dotierung zwischen die beiden ersten Stufen eingeordnet werden, da die Absorption der Bandlücke fast komplett fehlt und die beiden energiereicheren Midgapzustände sich vereinigen. Damit ist bei den gezeigten Proben eine Dotierung erfolgt, wobei die Ausbildung von Polaronen als Ladungsträgern und noch nicht von Bipolaronen erfolgt ist. Die unterschiedlichen eingesetzten Tensidkonzentrationen ergeben keine großen Unterschiede bis auf die zunächst mit steigender Tensidmenge ansteigende Intensität der Absorption bei 630 – 900 nm. Diese findet bei EDOT69, welches ein Tensid zu Monomerverhältnis von 1:2 besitzt, ein Maximum und nimmt bei weiterer Erhöhung der Tensidkonzentration wieder etwas ab. Daraus ist zu schließen, dass der Einsatz von 50% Tensid bezogen auf das Monomer hinsichtlich einer erfolgreichen Dotierung optimal ist. Betrachtet man die in Abbildung 62 außerdem dargestellten Proben mit DBSA, ist festzustellen, dass dieselben Absorptionen wie bei den PSS-Proben vorliegen und somit auch hier kein Bipolaronenband, und damit auch keine Bipolaronen als Ladungsträger vorliegen. Im Vergleich zu den mit PSS erstellten Dispersionen wird bei DBSA eine höhere Intensität der Absorptionen beobachtet und analog dem vorigen Tensid mit höherer Tensidkonzentration zunächst eine Zunahme der Absorption bei 630 – 900 nm bis zu EDOT73, mit einem Tensidgehalt von 50%, beobachtet. Damit erhält man auch bei DBSA bei einem Tensid zu Polymer Verhältnis von 1:2 ein Maximum an Absorption und bei weiterer Erhöhung der Tensidmenge eine leichte Abnahme der Absorptionsintensität. Dabei konnten Petrosino *et al.*<sup>214</sup> zeigen, dass bei kommerziellen Dispersionen mit unterschiedlichem Tensidgehalt zwar das Absorptionssignal für die Phenylgruppe des Tensids mit steigendem Tensidgehalt signifikant ansteigt, jedoch die von den Ladungsträgern resultierende Absorption unverändert bleibt. Bei der Bestimmung des Widerstands von Filmen aus Dispersionen, die einen 2.5-fachen, 6-fachen und 20-fachen Überschuss an Tensid, bezogen auf die eingesetzte Monomermenge, besitzen, ergaben sich große Unterschiede hinsichtlich der Widerstandsgrößenordnungen. So nimmt der Widerstand mit zunehmender Tensidkonzentration ebenfalls stark zu<sup>214, 234</sup>. Daraus ist aufgrund des gleichen Dotierungsgrads der drei Dispersionen zu folgern, dass die Abnahme der Leitfähigkeit direkt mit dem Tensidgehalt zusammenhängt.

Somit bleibt festzuhalten, dass, wie schon bei Analyse mittels der NMR-Spektroskopie, die Herstellung des neutralen PEDOTs bewiesen werden kann und darüber hinaus eine leichte Dotierung beobachtbar ist. Bei der Synthese eines dotierten Polymers kann der Fortlauf der Reaktion in zwei Abschnitte gegliedert werden. Zunächst handelt es sich um die Bildung des neutralen Polymers, darauffolgend um die Oxidation des Polymers verbunden mit der Dotierung durch Gegenionen. Dabei ist zum Prozess der Dotierung gegenüber der Herstellung des neutralen Polymers ein höheres Oxidationspotential notwendig. Der Grad der Dotierung kann durch das Oxidationspotential gesteuert werden, wobei es sich um einen fließenden Vorgang handelt. Mit steigendem Oxidationspotential wird das zuvor entstandene neutrale Polymer immer stärker dotiert. Daraus ergibt sich, dass, um das erfolgreich polymerisierte und leicht dotierte PEDOT mit mehr Ladungsträgern zu versehen, ein höheres Oxidationspotential nötig ist. In Tabelle 27 sind die Oxidationspotentiale verschiedener Oxidationsmittel in Abhängigkeit vom pH-Wert dargestellt. Hier lässt sich mit Abnahme des pH-Werts ein erhöhtes Oxidationspotential beobachten. Für die Anwendung von Fentons Reagenz wird ein optimaler pH-Wert im Bereich von 3 - 5 angegeben, wobei dies von der bisher gebräuchlichen Anwendung zur Abfallbeseitigung, bei der Oxidation der Substanzen erfolgt, herrührt<sup>235</sup>. Durch Einstellen eines stark sauren pH-Wertes soll das Oxidationspotential erhöht werden, um die Bildung von Bipolaronen zu erreichen.

Tabelle 27: Normalpotentiale von Oxidationsmitteln bei RT<sup>236</sup>.

Oxidationsmittel	$E_0$ bei pH = 0 [V]	$E_0$ bei pH = 14 [V]
Ozon	2.07	1.24
Natriumperoxodisulfat	2.18	2.01
Wasserstoffperoxid	1.78	0.88

Aus Tabelle 27 ist zu erkennen, dass Natriumperoxodisulfat auch im Basischen ein hohes Oxidationspotential besitzt und weit stärker ist als Wasserstoffperoxid oder Ozon. Aus diesem Grund wird eine mit PSS stabilisierte Dispersion (pH = 5 - 6) ohne weiteres Ansäuern, welches nur eine geringe Steigerung des Oxidationspotentials zufolge hätte (siehe Tabelle 27), mit Natriumperoxodisulfat (EDOT94) polymerisiert und mit dem kommerziell erhältlichen Produkt für starkleitende Filme verglichen (siehe Abbildung 63).

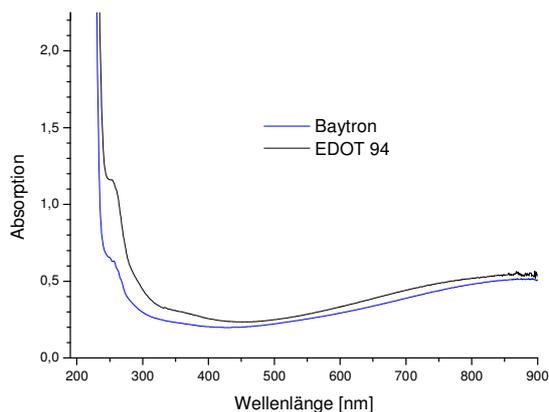


Abbildung 63: Vergleich der UV/Vis-Spektren einer kommerziellen Probe mit EDOT 94, welche ebenfalls mit Natriumperoxodisulfat hergestellt wurde.

Hierbei zeigt die hergestellte Dispersion das gleiche Absorptionsverhalten wie die kommerzielle Probe. Charakteristisch ist die fehlende Absorption für den  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergang des neutralen Polymers PEDOT und die Ausbildung eines Absorptionsbandes im NIR-Bereich, das seine Ursache in der Entstehung der Bipolaronen hat<sup>230</sup>. Dabei handelt es sich um einen Prozess, bei dem die Umwandlung des Polymers in die dotierte Form durch einen systematischen Rückgang der Absorption, die vom neutralen Polymer hervorgerufen wird, und ein stetiges Anwachsen des Bipolaronenbands beobachtet werden kann. Als Resultat ergibt sich somit eine erfolgreiche Polymerisation von EDOT zu PEDOT sowie dessen Dotierung im leicht sauren Milieu mit Natriumperoxodisulfat als Initiator. Dabei wird die aus dem Initiator entstehende reagierende Spezies als aus  $\text{SO}_4^-$  und Wasser entstehendes Hydroxylradikal beschrieben<sup>237</sup>. Ähnliches gilt bei der Verwendung von Fentons Reagenz zur Polymerisation des Monomers<sup>238</sup>. Bei einem Oxidationspotential von 2.8 V (Fentons Reagenz) ist die Polymerisation von EDOT und darüber hinaus eine Dotierung des entstandenen Polymers möglich, andererseits ist bei Wasserstoffperoxid eine deutliche Abhängigkeit des Oxidationspotentials vom pH-Wert zu sehen. Aus diesem Grund wird in den weiteren Proben (EDOT127A - D, EDOT128A - E, EDOT133A - E) ein niedrigerer pH-Wert als bei den Proben EDOT53 - 102 (pH = 2) eingestellt (siehe Abbildung 64 und Abbildung 65).

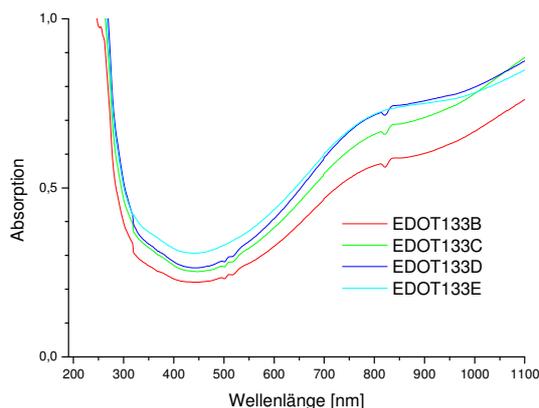


Abbildung 64: UV/Vis-Spektren der Dispersionen mit einem pH-Wert = 0.3.

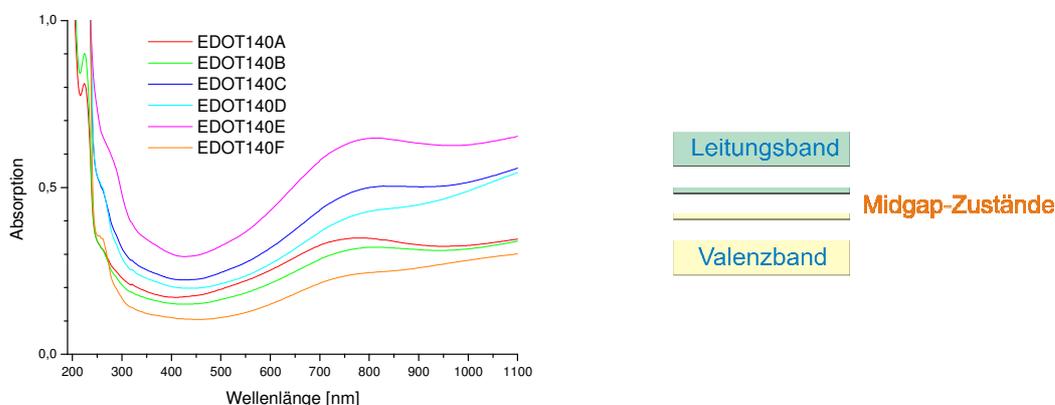


Abbildung 65: UV/Vis-Spektren unter Variation des Tensidgehalts von PSS bei EDOT140 A - E (bei pH = 0.3) sowie des pH-Wertes (pH = 0.04) bei EDOT140 F.

So wird bei den Proben EDOT133B - E, in welchen die Menge an disperser Phase variiert wird, ein pH von 0.3 eingestellt. Bei den Proben EDOT140 A - F wird einerseits bei konstantem pH-Wert von 0.3 die Tensidkonzentration variiert (EDOT140A - D), andererseits die Menge der dispersen Phase (EDOT 140E) sowie der pH-Wert auf 0.03 abgesenkt (EDOT140F). Dabei fehlt bei den Proben in Abbildung 64 und Abbildung 65 analog zu Probe EDOT94 die Absorption bei 590 nm, die von dem  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergang resultiert. Dies zeigt, dass kein neutrales Polymer mehr vorliegt, sondern bereits Dotierung erfolgt ist. Dabei entstehen auf dem Polymer in Form von Bipolaronen Ladungsträger, bei welchen es sich chemisch gesehen um dimerisierte positive Radikale handelt. Die bei Heteroaromaten, die keine entarteten Zustände besitzen, zwischen Valenz- und Leitungsband entstehenden Midgapzustände sind bei positiven Bipolaronen nicht besetzt. Durch Ansteigen des Dotierungsgrades kommt es auch hier zur Ausbildung von Bändern, wodurch mit steigender Dotierung die Energielücke weiter abnimmt. Durch die erfolgreiche Dotierung ist bewiesen, dass zum Prozess der Dotie-

rung gegenüber der Herstellung des neutralen Polymers ein höheres Oxidationspotential notwendig ist. Damit ist bei ausreichend niedrigem pH-Wert nicht nur eine erfolgreiche Polymerisation des Monomers EDOT zu PEDOT, sondern zudem die Dotierung des Polymers bei Anwesenheit von Gegenionen möglich. Bei den Proben EDOT127A - D wird das gleiche Ergebnis erhalten, womit eine portionsweise Zugabe des Oxidationsmittels keine Auswirkung auf die Dotierung hat. Die Intensität der Absorption im NIR-Bereich korreliert mit dem Dotierungsgrad. Dazu ist festzuhalten, dass ab einem bestimmten Punkt eine höhere Menge an eingesetzten Gegenionen keinen spezifischen Effekt auf den Dotierungsgrad mehr hat. So wird bei der Verwendung von Tosylatgegenionen ein Dotierungsgrad von 0.22, was der Bildung einer Ladung pro 4 - 5 EDOT-Monomereinheiten entspricht<sup>122, 239</sup>, beobachtet. Für NaPSS wird ebenfalls ein ähnlicher Dotierungsgrad (0.25) ermittelt<sup>239</sup>, womit auf vier Monomereinheiten ein Gegenion kommt. Bei steigender Tensidkonzentration verschlechtert sich die Leitfähigkeit, weshalb diese möglichst gering zu halten ist<sup>214</sup>, wobei stets zu beachten ist, dass, um stabile Dispersionen zu erhalten, eine bestimmte Tensidkonzentration nötig ist. Zur Überprüfung, ob das entstandene dotierte Polymer eine Folge der Polymerisation mit Fentons Reagenz ist oder des gesteigerten Oxidationspotentials von  $\text{H}_2\text{O}_2$ , wird mit dem Einstellen des pH-Werts auf 0.3 und der Polymerisation mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  bei Verzicht auf den Katalysator ein entsprechendes Polymerisationssetup gewählt. Die Absorption der Probe zeigt wie in den vorhergegangenen Versuchen die eindeutige Ausbildung von Bipolaronen anhand des Absorptionsbandes im NIR-Bereich. Somit resultiert die erfolgte Dotierung nicht mittels Fentons Reagenz. Auch die Ausbildung von Hydroxylradikalen durch UV-Bestrahlung von  $\text{H}_2\text{O}_2$ , anstatt des Einsatzes des Eisenkatalysators zur oxidativen Polymerisation führt nicht zu dem gewünschten, mit Bipolaronen versehenen Polymer. Dies kann nicht am Oxidationspotential von Fentons Reagenz liegen, welches mit 2.8 V über dem von Natriumperoxodisulfat liegt, sondern daran, dass die bei der Reaktion von  $\text{H}_2\text{O}_2$  mit der Eisenverbindung gebildeten Hydroxylradikale nicht mit der gewünschten Konzentration am gewünschten Reaktionsort, den im Wasser hergestellten EDOT-Tropfen, vorliegen. Um weiter die Bedeutung der eingesetzten Salzsäure, die bekanntermaßen die Bildung des Dimeren BiEDOT vorantreibt<sup>240</sup>, zu klären, wird der pH-Wert mittels Phosphorsäure sowie Salpetersäure eingestellt und damit wie mit Salzsäure das Oxidationspotential von reinem  $\text{H}_2\text{O}_2$  erhöht. Daraus folgt, dass der Einsatz von Phosphorsäure zur Ausbildung der Bipolaronen nicht geeignet ist, da nicht das Absorptionsband im NIR-Bereich erhalten wird, Salpetersäure hingegen schon. Somit sind bei einem pH-Wert von 0.3 (mit Salzsäure eingestellt) und einem zur Stabilisierung notwendigen Tensid zu Monomerverhältnis von 1:1 die besten Reaktionsbedingungen gegeben. Im Gegensatz zu

den verwendeten bisherigen Eisenverbindungen kann mit dem Einsatz von Meerrettich-Peroxidase Typ II auch ein Enzym, das in seinem aktiven Zentrum ein Eisenion besitzt, eingesetzt werden. Dabei zeigen die Proben, wie hier exemplarisch EDOT150 (siehe Abbildung 66), die charakteristische Absorption im NIR-Bereich, deren Ursprung mit Hilfe des Bändermodells veranschaulicht ist. Die im Fall von organischen Halbleitern mögliche thermische und optische Anregung von Elektronen aus dem vollständig besetzten Valenzband in das leere Leitungsband, die im sichtbaren Bereich auftretende  $\pi$ - $\pi^*$ -Absorption, ist nicht zu beobachten. Die geringe Leitfähigkeit durch die somit entstehenden Elektronen-Loch-Paare wird mittels Dotierung von PEDOT gesteigert, da die so ausgebildeten Midgapbänder in der Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband, die energetische Bandlücke zwischen voll besetztem und leerem Band reduzieren. Die vorliegende Absorption der Probe EDOT150, die mit dem Enzym Meerrettich-Peroxidase II unter Anwesenheit des Radikalüberträgers Acetylacetonat, bei einem pH von 1 hergestellt worden ist, im NIR-Bereich resultiert genau aus der Entstehung dieser Midgapbänder, wobei die dabei als Ladungsträger auftretenden Bipolaronen das entsprechende Synonym zu den geladenen Solitonen des *trans*-Polyacetylens sind. Bei Probe EDOT151 wird auf den Einsatz von Acetylacetonat, welches zur Stabilisierung der entstandenen Radikale eingesetzt wird<sup>241</sup>, verzichtet.

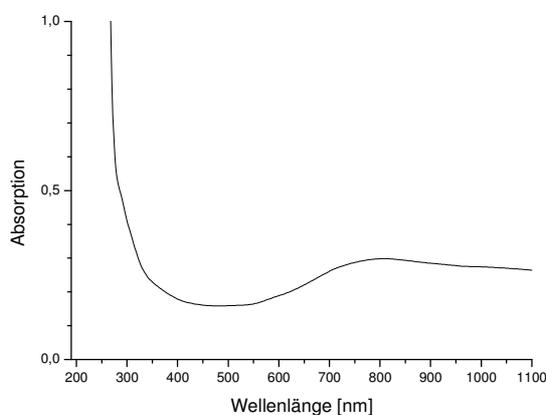


Abbildung 66: UV/Vis-Spektrum von EDOT150.

Das unveränderte Auftreten des Absorptionsbandes beweist, dass mit dem Enzym über die Polymerisation von EDOT zum Polymer hinaus eine weitere Oxidation (Überoxidation nicht bekannt) und somit Dotierung möglich ist. Bei den Proben EDOT152 - 155 wird der pH-Wert weniger stark abgesenkt, was zur Folge hat, dass anhand der schwächer gewordenen oder gar fehlenden Absorption im NIR-Bereich auf eine schlechtere Dotierung geschlossen werden kann. Genau wie bei Einsatz des Eisensalzes als Katalysator wird mit Phosphorsäure auch hier eine nicht oxidierende Säure zum Absenken des pH-Werts verwendet (EDOT159 und

EDOT160, siehe Tabelle 15), doch im Gegensatz zum Eisensalz kommt es beim Einsatz der Peroxidase auch hier zur Ausbildung von Bipolaronen, die anhand ihrer typischen Absorption erkennbar sind. Dies zeigt eindeutig die Aktivität des Enzyms, da die entsprechenden Versuche mit Eisensalz als Katalysator nicht zur Ausbildung von Bipolaronen führen. Die Ausbildung der Bipolaronen ist dabei bei 4 °C aber auch bei RT (EDOT162) erfolgt, allerdings werden bei 4 °C bessere Ergebnisse aufgrund der länger andauernden Aktivität des Enzyms erzielt. Neben BiEDOT kann auch Terthiophen (EDOT156) als Hydrophob eingesetzt werden ohne negative Auswirkungen auf die Polymerisation und Dotierung.

### *Strukturaufklärung mittels Röntgenbeugung*

Mittels Röntgenbeugung kann die Struktur der Polymere in den vorliegenden Partikeln genauer aufgeklärt werden, woraus Folgerungen auf die Leitfähigkeit gezogen werden können. Dazu werden zunächst die Reflexe von reinem PSS sowie von mit Eisen(III)chlorid hergestelltem PEDOT bestimmt (siehe Abbildung 67).

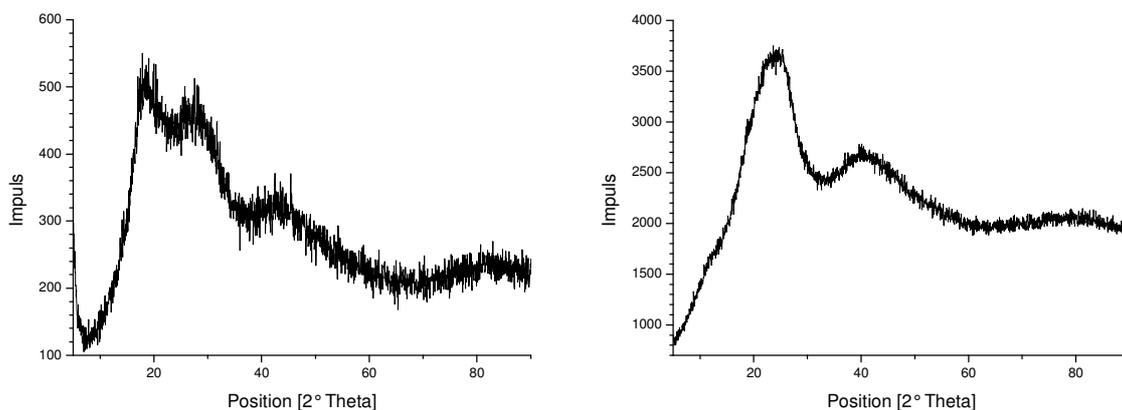


Abbildung 67: Röntgenbeugung von PSS und PEDOT.

Im Fall des Tensids sind Reflexe bei  $2\theta = 19^\circ$ ,  $28^\circ$  und  $42^\circ$  zu erkennen, beim Polymer PEDOT hingegen bei  $24^\circ$  und  $41^\circ$ . Der Reflex bei  $24^\circ$  findet sich nur bei PEDOT und im Vergleich nicht bei dem Tensid PSS, daher ist er signifikant für das Polymer PEDOT. Bei der Analyse einer kommerziellen PEDOT/PSS-Dispersion werden Polymerreflexe bei  $2\theta = 12^\circ$  und  $21^\circ$  erhalten. Die in Abbildung 68 gezeigten Proben, die mit einer unterschiedlichen Menge an  $\text{H}_2\text{O}_2$  polymerisiert worden sind, besitzen überwiegend Reflexe bei  $12^\circ$  und  $23^\circ$  genau wie die restlichen Proben EDOT41, 46 und 47 dieser Reihe. Allerdings fehlt bei EDOT43 und 47 der Reflex bei  $2\theta = 12^\circ$ . Zudem variiert die Intensität des  $12^\circ$ -Reflexes im Vergleich zum Reflex bei  $23^\circ$ , dessen genaue Lage bei den unterschiedlichen Proben leicht abweicht.

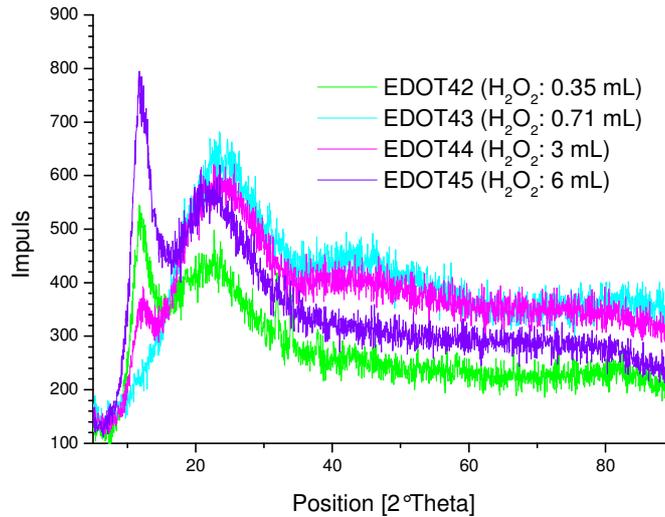


Abbildung 68: Reflexe der Proben mit variierender Wasserstoffperoxidmenge (pH = 5).

In Abbildung 69 ist bei konstantem Katalysatoreinsatz und einem pH = 2 durch Variation der Wasserstoffperoxidmenge die bei der Polymerisation eingesetzte Oxidationsmittelquantität variiert worden, um die Auswirkung der Fentons Reagenz Zusammensetzung bei niedrigerem pH-Wert zu untersuchen.

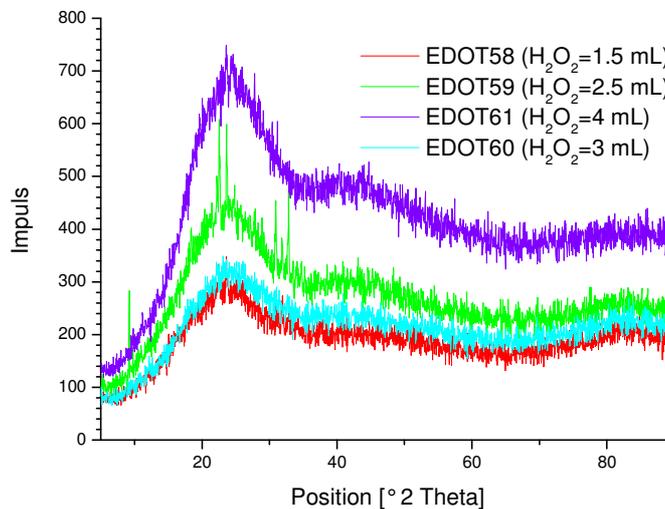


Abbildung 69: Reflexe der Proben mit unterschiedlicher Wasserstoffperoxidmenge bei pH = 2.

Bei allen Proben ist im Gegensatz zu den vorher gezeigten Ansätzen kein Signal bei  $2\theta = 12.5^\circ$  zu erkennen. Der vorher bei  $23^\circ$  zu beobachtende Reflex ist signifikant zu höheren  $2\theta$ -Werten ( $24^\circ$ ) verschoben. Die erhaltenen zwei Reflexe bei EDOT41,42 und 44 - 47 zeigen das Vorhandensein einer kristallinen Phase an<sup>124</sup>, wobei es sich dabei um die (200)- und

(020)-Reflexe handelt. Besondere Bedeutung kommt dabei dem (020)-Reflex bei  $2\theta = 23\text{-}24^\circ$  zu, da die daraus zu schließende Gitterkonstante über die Hälfte ihres Wertes den Abstand zwischen den Kettenstapeln angibt. Die Abnahme dieses Abstandes führt zu einer Verschiebung des (020)-Reflexes zu höheren Werten<sup>242</sup>. Die Variation der eingesetzten Eisenkatalysatormenge ergibt bei einem pH = 5 ebenfalls die gleichen Reflexe wie in Abbildung 68 zu sehen, wobei bei einer minimal verwendeten Eisenmenge von 4 mg der (200)-Reflex sehr schwach ist. Weiter fehlt bei den restlichen Proben mit variierender Katalysatormenge mit pH = 2 analog zu vorhin der Reflex bei  $12^\circ$ , mit Ausnahme von EDOT55, und zudem findet eine leichte Verschiebung des (020)-Reflexes zu höheren  $2\theta$ -Werten gegenüber den Proben bei pH = 5 statt. Bei der Variation des Tensidgehalts bei pH = 2 (EDOT68 - 71 sowie 76, 77) kann nur der (020)-Reflex beobachtet werden (siehe Abbildung 70). Analog ist das Ergebnis bei den Proben mit unterschiedlichem Gehalt an DBSA. Da in den UV/Vis-Spektren bei den bisherigen Proben keine Absorption im NIR-Bereich zu beobachten ist, hat man es auch nicht mit einem hoch dotierten Polymer zu tun. Deshalb wird bei weiteren Proben der pH weiter abgesenkt, um durch Erhöhung des Oxidationspotentials eine gute Dotierung zu erreichen.

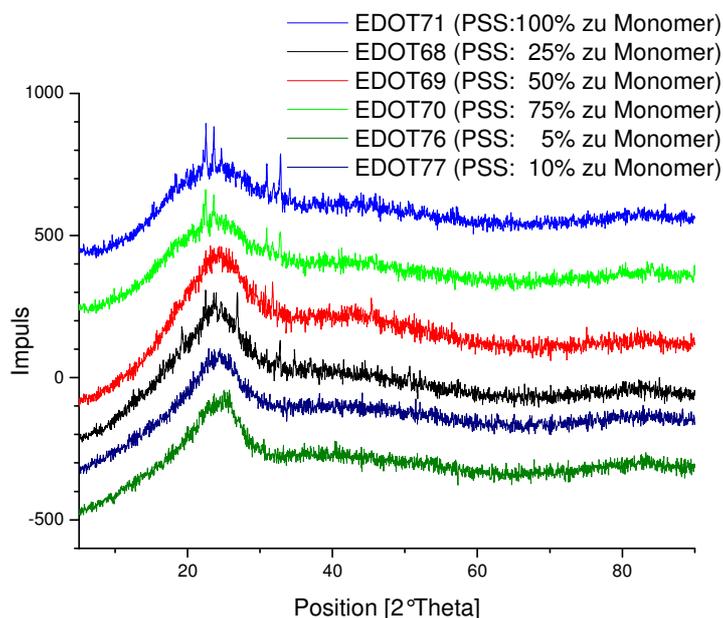


Abbildung 70: Röntgenbeugung der Proben mit unterschiedlichem Tensidgehalt bei pH = 2.

Wie bei der UV/Vis-Analyse zu sehen ist, bewirkt die Absenkung des pH-Werts die Ausbildung von Bipolaronen auf dem Polymerrückgrat und somit von Ladungsträgern. Beispielhaft für die Proben mit niedrigem pH-Wert, bei denen mittels UV/Vis-Spektroskopie Dotierung beobachtet werden konnte, ist in Abbildung 71 die Röntgenbeugung für die Probe ED-

OT127A, die ein Monomer zu Tensidverhältnis von 1 zu 1 besitzt, aufgeführt. Hier sind Reflexe bei  $2\theta = 6.5^\circ$ ,  $12.8^\circ$ ,  $18.9^\circ$  und  $26.1^\circ$  zu erkennen. Dabei handelt es sich bei ersterem um den (100)-Reflex des Polymerrückgrats<sup>117</sup>. Die Werte von  $12.8^\circ$  und  $18.9^\circ$  sind den (200)- bzw. (300)-Reflexen zuzuordnen. Das Beugungssignal beim Winkel von  $26.1^\circ$  entspricht dem (020)-Reflex und spricht für eine hohe Dotierung. Die somit erhaltenen Werte stimmen gut mit den von Aasmundtveit *et al.*<sup>122</sup> experimentell ermittelten und theoretisch berechneten Werten für den PEDOT/Toluolsulfonat-Komplex überein.

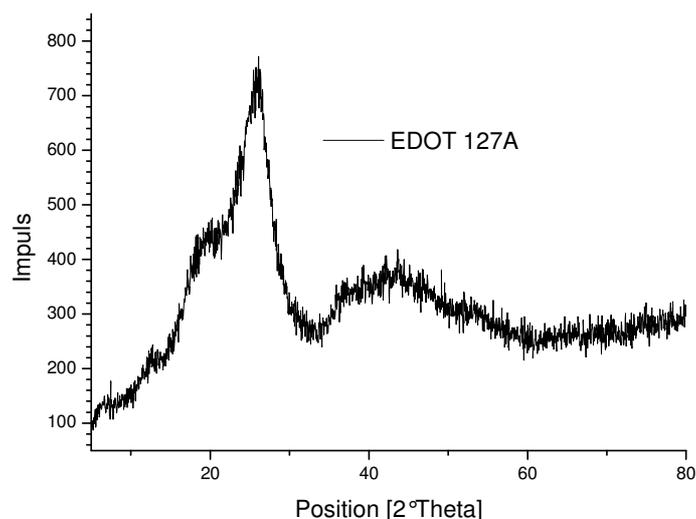


Abbildung 71: Röntgenbeugung der bei  $\text{pH} = 0.25$  hergestellten Probe.

Daraus ergibt sich eine orthorhombische Struktur, wobei die Einheitszelle dabei aus einem Gegenion und vier Monomereinheiten gebildet wird, da dies über XPS als Dotierungsverhältnis bestimmt worden ist. Wichtig ist vor allem der (020)-Reflex, da eine Verschiebung zu höheren Werten ein Absinken des Abstandes zwischen den gestapelten Polymerschichten bedeutet<sup>121</sup>. Da die Beweglichkeit von Polaronen oder geladenen Radikalen zwar von der  $\pi$ -Konjugation entlang des Polymerrückgrats abhängt, aber noch entscheidender von dem Hüpfprozess von Kette zu Kette<sup>243</sup> beeinflusst wird, ist von dem mittels Dotierung erreichten kleineren PEDOT-Schichtabstand eine gute Leitfähigkeit zu erwarten. Entsprechend der Analyse mit UV/Vis-Spektroskopie zeigt sich auch hier, dass die Proben, die bei niedrigem pH-Wert synthetisiert worden sind, dotiert sind und damit als leitfähige Dispersion Anwendung finden können. Dabei ist zu beachten, dass besonders die Proben mit einer der Monomermenge entsprechenden Tensidmenge (z. B.: EDOT127A) geeignet sind, da diese mehrere Tage stabil sind, wohingegen bei dem Einsatz geringerer Tensidmengen eine zeitnahe Verarbeitung der hergestellten Dispersionen nötig ist. Der Gehalt der Dispersionen an PEDOT kann noch ver-

doppelt werden, was eine scheinbar höhere Viskosität der wässrigen Dispersionen zur Folge hat, wobei die Proben noch gutes Fließverhalten zeigen.

#### *Entwicklung von Filmen aus den erhaltenen Dispersionen und Leitfähigkeitsmessung*

Mittels Rasterkraftmikroskop (engl.: atomic force microscope, AFM) besteht die Möglichkeit, Oberflächen mechanisch abzutasten. So können die mittels Spin-coating hergestellten Filme untersucht werden. Die nach dem Spin-coating erhaltenen Filme werden zunächst im Durchlichtmikroskop auf eventuell auftretende makroskopische Löcher im Film analysiert. Dabei ist die Unterscheidung eines makroskopisch durchgehenden Films (links) von einem mit größeren Löchern versehenen Film (rechts) gut möglich, wie in Abbildung 72 zu erkennen.

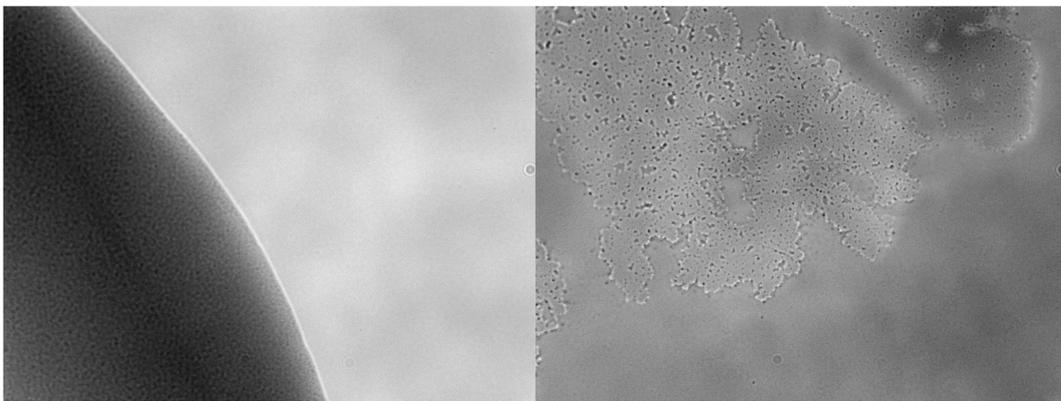


Abbildung 72: Lichtmikroskopaufnahmen von durchgehendem und löchrigem Film.

Für bessere Aussagen über die Beschaffenheit des Films im Mikroskopischen werden die durch Spin-coating beschichteten Substrate mittels AFM-Messungen charakterisiert. Dabei werden auch im AFM die erhaltenen Partikel mit einer Größe unterhalb von 50 nm identifiziert.

In Abbildung 73 ist exemplarisch ein mit 500 rpm erstellter Film zu sehen. Hierbei ist hier zu erkennen, dass es sich nicht um einen vollständig durchgehenden, homogenen Film handelt und somit die Parametereinstellungen im Weiteren zur Produktion eines großflächig einheitlichen Films weiterentwickelt werden müssen.

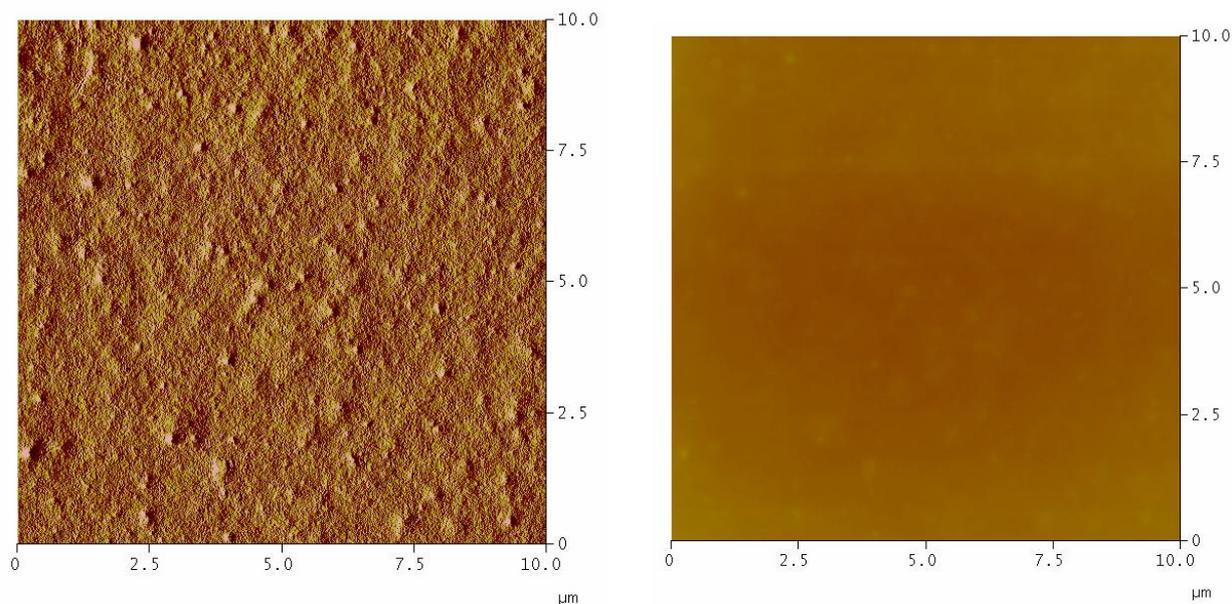


Abbildung 73: AFM-Aufnahme von EDOT23 (Amplitude (links), Höhe (rechts)).

Beim Betrachten der Höhenaufnahme des über Spin-coating erzeugten Films sieht man anhand der geringen Farbunterschiede, dass der Film schon relativ eben ist. Trotz des Erhalts nicht optimaler Filme werden Leitfähigkeitsmessungen versucht. Solche Filme können noch durch Zugabe von Additiven in ihren Eigenschaften modifiziert werden. So berichteten Pettersson *et al.*<sup>244</sup>, dass die Leitfähigkeit von PEDOT/PSS-Filmen durch die Zugabe von Sorbitol sechzigfach wird. Ähnliches berichteten Kim *et al.*<sup>245</sup> beim Zusatz von Lösungsmitteln zur wässrigen PEDOT/PSS-Dispersion, wobei mit THF und DMF eine schwächere Zunahme der Leitfähigkeit verbunden ist, der Einsatz von DMSO diese allerdings im Vergleich zur reinen Dispersion um das Hundertfache steigert. Verbunden mit der Zunahme der Leitfähigkeit ist ebenso eine größere thermische Stabilität, wobei bei PEDOT-PSS-Filmen in Bezug auf die Leitfähigkeit eine längere Stabilität als bei dotiertem PANI zu beobachten ist<sup>246</sup>. Des Weiteren sind mit Sorbitol<sup>244</sup>, *N*-Methylpyrrolidon<sup>247</sup>, Ethylenglycol<sup>248, 249</sup> oder Glycerin<sup>250</sup> weitere Möglichkeiten, die Leitfähigkeit zu erhöhen, bekannt. Analog der Leitfähigkeit von Filmen können allgemein auch deren Bildungseigenschaften durch Additive stark beeinflusst werden. Daraus ist ersichtlich, dass, um für die erhaltenen Dispersionen hinsichtlich verschiedener Materialien eine optimale Filmbildung zu erreichen, die Dispersionen modifiziert werden können. So könnte genauso wie in den meisten kommerziellen Produkten Silquest<sup>®</sup> A 187<sup>™</sup> (Epoxy-funktionales Silan als Adhäsions-Promoter), Dynol<sup>™</sup> 604 (auf Acetylglycol basierendes Tensid) und Isopropanol eingesetzt werden, wodurch eine bessere Benetzung des Substrats und somit eine bessere Filmbildung erreicht wird.

Es wird zunächst versucht, die Leitfähigkeit der präparierten Filme mit einem AFM mit leitfähiger Spitze zu bestimmen. Dazu werden auf ein Glassubstrat 5 nm Titan und 200 nm Goldkontakte präpariert, die dann als leitfähiger Untergrund dienen, auf den dann die Filme der leitfähigen Polymerdispersion aufgebracht werden. Hierzu wird mit Hilfe des Spin-coating-Verfahrens ein dünner Film auf eine Glasplatte, die mit schmalen in der Kammstruktur angebrachten Gold-Kontakten präpariert ist, aufgebracht. Aufgrund der Komplexität des Versuchssetups ist zur Leitfähigkeitsmessung eine Weiterentwicklung der Analysemethode erforderlich. Aus diesem Grund wird zunächst aus einem Glassubstrat und selbstklebender Kupferfolie eine einfache Zwei-Punkt-Messapparatur konstruiert (siehe Abbildung 74).

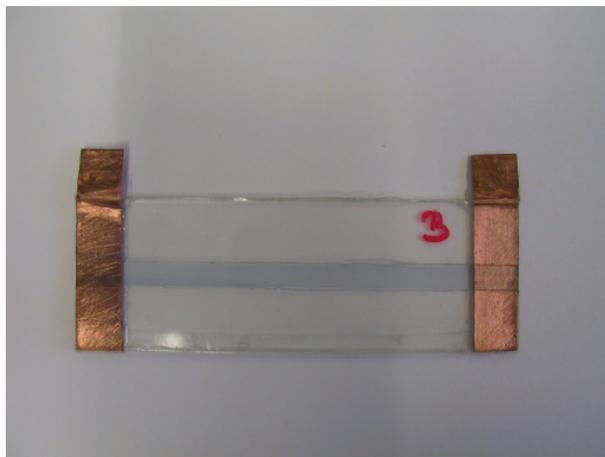


Abbildung 74: Einfache Zwei-Punkt-Messapparatur.

Mit dieser Apparatur kann durch Vorgabe eines schmalen Streifens ein Film mit definierter Länge und Breite hergestellt werden. Bei Messungen mit diesem Setup konnte mit einem Ohmmeter ein Widerstand von etwa 400 k $\Omega$  bestimmt werden, was bei einer durchgehenden Filmdicke von 250 nm einem Gleichstromwiderstand von 8333  $\Omega\text{mm}^2/\text{m}$  entspricht. So ist die gemessene Leitfähigkeit allerdings beeinflusst von kleineren Rissen im Film, die bei der großen Länge (6 cm) auftreten. Zudem ist zu beachten, dass die Kupferkontakte beim Übergang zum Glassubstrat aufgrund ihrer Höhe eine Kante bilden und deshalb nicht den optimalen Fall für die Bestimmung der Leitfähigkeit darstellen. Aus diesem Grund ist zur genauen Bestimmung der Leitfähigkeit eine Vier-Punkt-Messung besser geeignet, wobei die Kontakte auf einen gebildeten Film angebracht werden. Dazu wird auf ein Glassubstrat ein Film der kommerziellen Dispersion Baytron mittels Spin-coating aufgebracht und dann darüber eine Goldmaske angefertigt (siehe Abbildung 75). Dabei kann an zwei Kontakten eine Spannung angelegt werden und an den beiden anderen der Strom abgegriffen werden. Mit der so gewählten Messanordnung konnte die Leitfähigkeit von Baytron bestimmt werden. Um die

hergestellten Miniemulsionen vermessen zu können, muss deren Filmbildungseigenschaften durch den Zusatz von Additiven weiter verbessert werden.

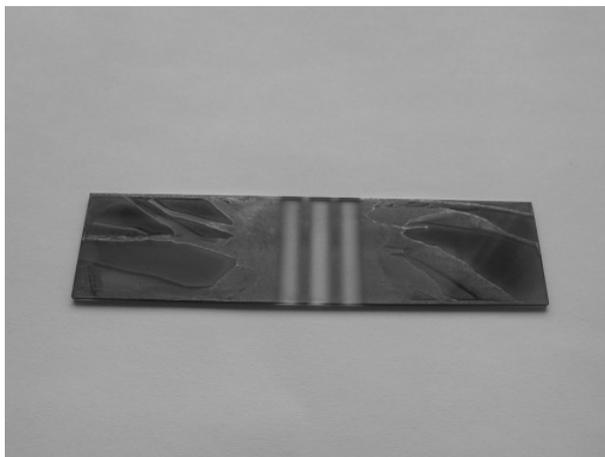


Abbildung 75: Glassubstrat mit Film und Goldmaske.

Die meisten bisherigen in der Literatur beschriebenen PEDOT-Dispersionen müssen aus Stabilitätsgründen im alkoholischen Medium oder Aceton redispergiert werden<sup>117, 121</sup>. Eine Ausnahme bildet das von H.C. Starck vertriebene BAYTRON, welches in wässrigem System allerdings nur einen Feststoffgehalt von 1.2 – 1.4 % besitzt, wobei 2/3 dieses Feststoffs das benötigte Tensid PSS ausmachen. Deshalb ist es von Interesse, eine wässrige Dispersion mit einem höheren Feststoffanteil und gleichzeitig reduziertem Tensidprozentsatz, was der Leitfähigkeit zu Gute kommt, zu erhalten. So konnten mit den Miniemulsionen stabile Heterophasensysteme hergestellt werden, die weniger Tensid enthalten. Bei der Polymerisation von EDOT zu PEDOT in Miniemulsion konnten Feststoffgehalte von fast bis zu 10% erreicht werden, wobei maximal die Hälfte des Feststoffgehalts aus dem Tensid resultiert. Darüber hinaus war durch Modifikation des Initiatorsystems auch die Dotierung des hergestellten neutralen Polymers erfolgreich. Trotz relativ wenig Tensid wird eine über Monate stabile wässrige Dispersion, die im Vergleich zu bisherigen Systemen einen höheren Polymerfeststoffgehalt bei weniger eingesetztem Tensid aufweist, erhalten. Dabei werden in Form des Monomer zu Tensid Verhältnisses von 1:1 durch die deutlich geringere Tensidkonzentration der Widerstand erniedrigt<sup>214</sup>. Mit Hilfe von DLS und REM konnte sowohl die Größe als auch die Morphologie der erhaltenen Polymerpartikel charakterisiert werden. Es handelt sich um sphärische Partikel mit einer Größe von 30 bis 50 nm. Die chemische Struktur des Polymers ist mit IR- und NMR-Spektroskopie untersucht worden, wobei eine Überoxidation des PEDOTs ausgeschlossen werden konnte. Somit werden Polymerdispersionen, die sowohl eine höhere Polymerkonzentration als auch weniger Tensid beinhalten, hergestellt. Des Weiteren konnte sogar mit den neutralen PEDOT enthaltenden Proben begonnen werden, diese gezielt auf Pa-

pier aufzubringen. Dies konnte mit einem handelsüblichen Drucker erreicht werden. Ein ähnliches Verfahren ist auch für die dotierten Proben erstrebenswert. Weiter kann noch der in Miniemulsion erreichte Dotierungsgrad des Polymeren untersucht werden. Dies könnte über XPS erfolgen, da das Schwefelatom des Thiophenrings eine andere chemische Umgebung hat gegenüber dem Sulfonatschwefelatom des Tensids und somit die Schwefel(2p)elektronen eine unterschiedliche Bindungsenergie aufweisen<sup>251</sup>. Letztlich bietet die Miniemulsion einen Prozess der eine tiefe Polymerisationstemperatur, niedrige Tensidkonzentrationen sowie einen hohen Polymeranteil in Dispersionen ermöglicht, und somit eine verbesserte Herstellung des Polymers ermöglicht.

### 5.2.2. Verkapselung von Nanotubes mit PEDOT in Heterophase

Aufgrund ihrer Eigenschaft, elektrischen Strom zu leiten, wird den Kohlenstoff-Nanoröhrchen (CNTs) sowohl in der Forschung als auch in der Entwicklung großes Interesse entgegengebracht. Um eine höhere Stabilität der CNTs zu erreichen, werden diese bisher mit Polystyrol verkapselt. Aufgrund des leitfähigen Charakters der CNTs ist in Zukunft eine Verkapselung mit einem leitfähigen Polymer sinnvoll. Da die CNTs mit Hilfe von PSS in Wasser dispergiert werden, kann man sie ideal mit einer wässrigen Miniemulsion, in der EDOT mit Hilfe von PSS dispergiert wird, durch einen Co-Sonifizierungsprozess kombinieren. Demzufolge wird eine separat hergestellte Miniemulsion mit einer CNT-Dispersion vereinigt und anschließend das Monomer polymerisiert. Die im vorigen Kapitel beschriebene Polymerisation von EDOT kann zu unterschiedlichen Ergebnissen führen. Bei der Polymerisation des Monomers sind drei verschiedene Morphologien denkbar (siehe Abbildung 76). Idealerweise wird die zu verkapselnde Substanz, in diesem Fall die Nanotubes, von der gebildeten Polymerhülle durch Bildung einer Kapsel vollständig umschlossen. Allerdings besteht auch die Möglichkeit, dass bei Umwandlung des Monomers zum Polymer die Nanotubes auf der Oberfläche des Polymers abgelagert sind. Außerdem kann eine vollständige Separation von CNTs und PEDOT erfolgen, was ein Gemisch der beiden Stoffe zur Folge hat. In diesem Fall würden nach Polymerisation des Monomers sowohl die CNTs als auch PEDOT mittels PSS in Wasser dispergiert vorliegen. So können abhängig von der Grenzflächenspannung der eingesetzten Komponenten untereinander im Zuge der Oberflächenenergieminimierung unterschiedliche Resultate erhalten werden.

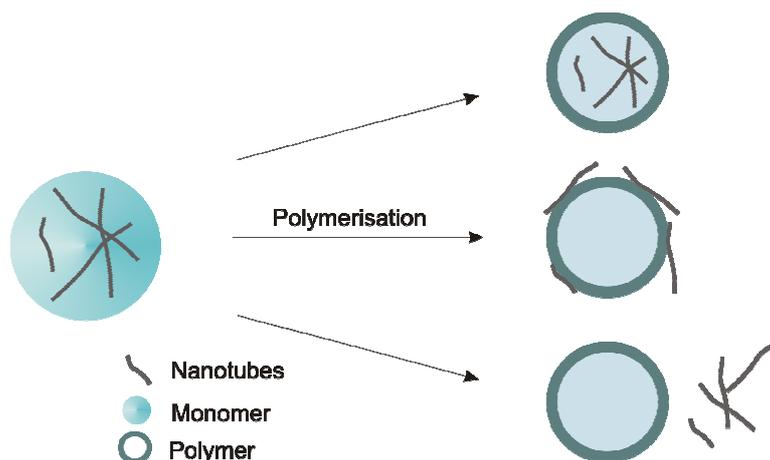


Abbildung 76: Mögliche Morphologien bei der Verkapselung.

Durch Bestimmung des Feststoffgehalts der eingesetzten reinen CNT-Dispersion und den nach Co-Sonifikationprozess sowie Polymerisation erhaltenen Dispersionen kann eine erfolgreiche Bildung des Makromoleküls verfolgt werden. Die eingesetzte CNT-Dispersion hat nach Herstellung einen 2%igen Gehalt an NTs und 0.5% an PSS. Da sich aber aufgrund der Instabilität der Dispersion ein Teil des Feststoffs absetzt, beträgt der gemessene Feststoffgehalt der eingesetzten reinen CNT-Dispersionen 1.14%. In Tabelle 28 sind die Feststoffgehalte der letztlich erhaltenen CNT-PEDOT-Dispersionen aufgeführt. Der nach Polymerisation erhaltene Feststoffgehalt der CNT-PEDOT-Dispersionen ist deutlich höher als die 1.14% der reinen CNT-Dispersion. Diese Zunahme resultiert von dem mit der Miniemulsion ins System kommenden zusätzlichen PSS, sowie dem nach Polymerisation erhaltenen PEDOT.

Tabelle 28: Feststoffgehalt der CNT-PEDOT-Dispersionen.

Probenname	Tensidgehalt in ME: PSS <sup>a</sup>	Eingesetzte ME in CNT-Dispersion	Feststoffgehalt
	[mg]		
NTEDOT3	1000	2.5	2.40
NTEDOT4	1000	5	2.67
NTEDOT5	1000	7.5	2.78
NTEDOT6	250	2.5	1.85
NTEDOT7	250	5	2.23
NTEDOT8	250	7.5	2.68
NTEDOT9	100	2.5	2.04
NTEDOT10	100	5	3.12
NTEDOT11	100	7.5	2.65
EDOT 71	1000		
EDOT 68	250		
EDOT 77	100		

<sup>a</sup>: bezogen auf Monomerkonzentration [Gew.-%].

Allerdings kann dabei keine Aussage über die Morphologie der vorliegenden Partikel gemacht werden. Um genauere Aussagen über eine erfolgte erfolgreiche Verkapselung zu machen, werden die Dispersionen mit Hilfe des TEM und der Ultrazentrifuge genauer untersucht. Anhand von TEM-Aufnahmen kann die ausgebildete Partikelmorphologie näher untersucht werden. So sind in Abbildung 77 TEM-Bilder der reinen CNTs dargestellt. Dabei kann man eindeutig die langen Kohlenstoffröhren erkennen und außer den dunkleren Stellen, die aufgrund von Nanotubesknäulen entstehen, können keine weiteren Beobachtungen gemacht werden. Zum Vergleich werden in Abbildung 78 die nach dem Co-Sonifizierungsprozess erhaltenen CNT-PEDOT-Dispersionen gezeigt. Dabei ist eindeutig eine Veränderung zu den in Abbildung 77 zu sehenden reinen CNTs zu erkennen. So können die helleren um die CNTs zu erkennenden Bereiche, dem zur Verkapselung hergestellten Polymer zugeordnet werden. Die Analyse der Proben mittels TEM lässt allerdings keine eindeutige Aussage über die Verkapselung zu, da nicht unterschieden werden kann, ob Polymerpartikel die Nanotubes verkapseln oder durch die Lage auf bzw. unter den Nanotubes eine vermeintlich erfolgreiche Verkapselung nur vorgetäuscht wird.

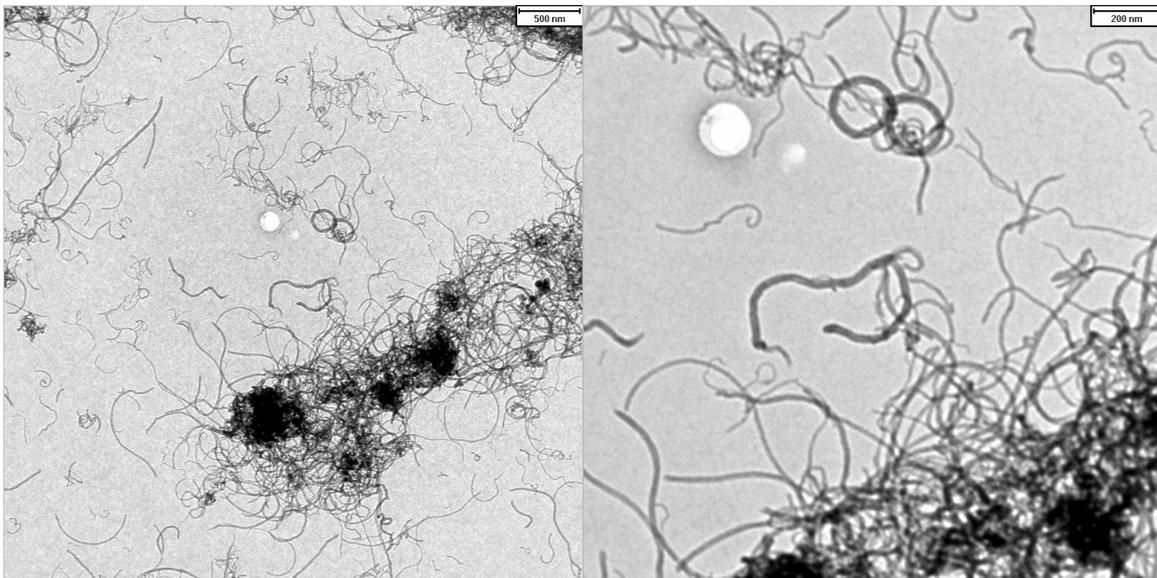


Abbildung 77: TEM-Bilder der reinen CNT-Dispersion.

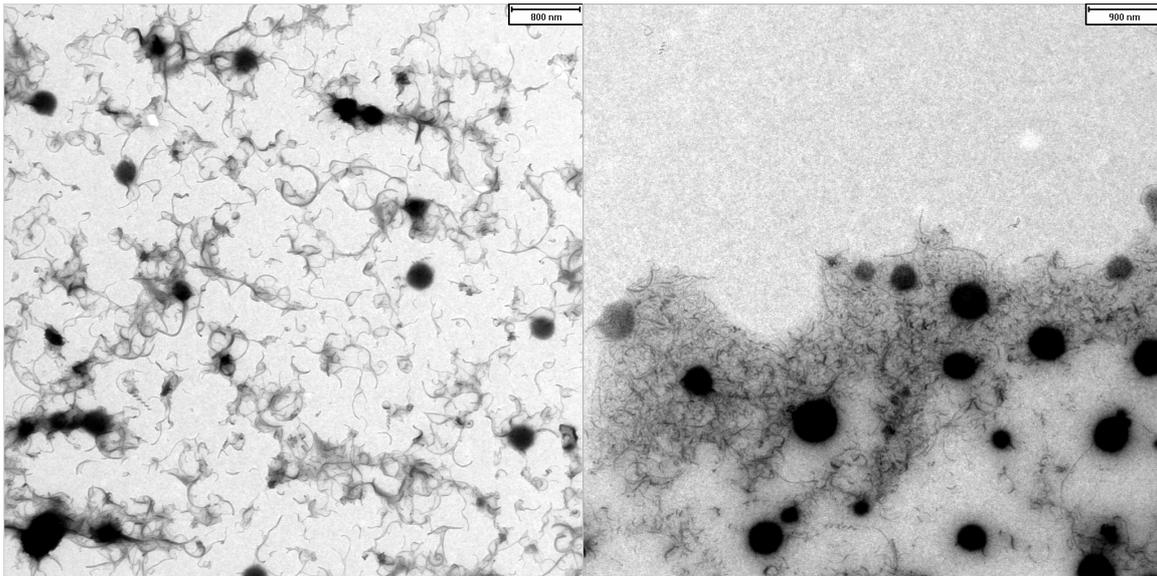


Abbildung 78: Nanotubes nach Co-Sonifizierungsprozess unter dem TEM.

#### *Nachweis der Verkapselung mit Ultrazentrifugation*

Die Ultrazentrifugation bietet durch die Anwendung eines Dichtegradienten in Form von unterschiedlich konzentrierten Zuckerlösungen die Möglichkeit, auf indirektem Wege eine Verkapselung der CNTs mit dem Polymer zu beweisen. Dazu werden in den Ultrazentrifugenröhrchen 70%ige und 80%ige Zuckerlösungen übereinander geschichtet. Auf die obere 70%ige wässrige Zuckerlösung werden dann die erhaltenen CNT-Polymer-Dispersionen gegeben. Durch die dann erfolgenden starken Zentrifugalkräfte befinden sich die Bestandteile der Dispersion je nach ihrer Dichte in unterschiedlichen Zuckerlösungen (siehe Abbildung 79 bis Abbildung 81).

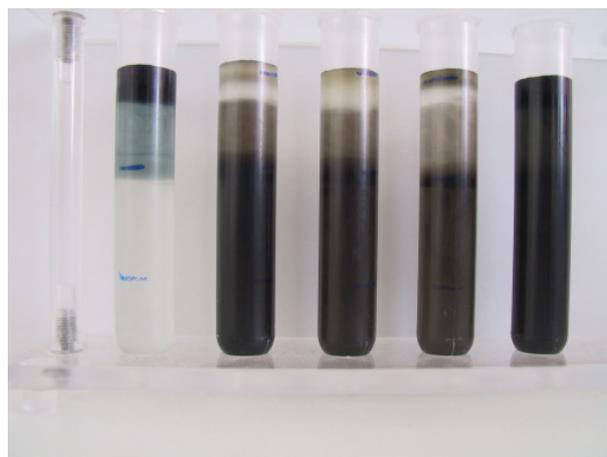


Abbildung 79: Ultrazentrifugation von EDOT71, NTEDOT3, NTEDOT4, NTEDOT5 und NTEDOT3+EDOT71 (von links nach rechts) mit unterschiedlicher Menge an einer mit 1 g PSS hergestellten Miniemulsion.

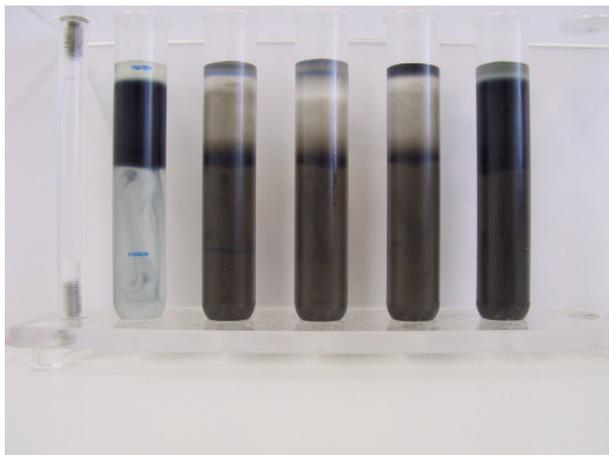


Abbildung 80: EDOT68, NTEDOT6, NTEDOT7, NTEDOT8 und NTEDOT6+EDOT68 nach Ultrazentrifugation (von links nach rechts) mit unterschiedlicher Menge an einer mit 0.25 g PSS hergestellten Miniemulsion.

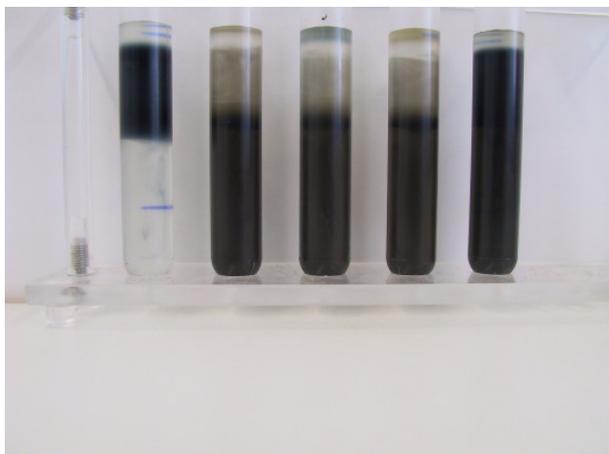


Abbildung 81: Ultrazentrifugation von EDOT68, NTEDOT9, NTEDOT10, NTEDOT11 und NTEDOT9+EDOT68 (von links nach rechts) mit unterschiedlicher Menge an einer mit 0.1 g PSS hergestellten Miniemulsion.

In allen 3 aufgeführten Abbildungen ist jeweils ganz links die Referenzprobe zu sehen, bei der es sich um reine PEDOT/PSS-Komplex-Miniemulsionen handelt. Dabei unterscheiden sich diese im Tensidgehalt, wobei die Probe EDOT71 ein 1:1 und die Probe 68 ein 4:1 Verhältnis von Monomer zu Tensid besitzt. Dabei ist klar zu erkennen, dass beide Reinproben jeweils in der 70%igen Zuckerlösung nach der Ultrazentrifugation verbleiben. Die mit unterschiedlichen Mengen einer EDOT-Miniemulsion versetzten CNT-Dispersionen zeigen nach der Polymerisation alle ein Absinken in die 80%ige Zuckerlösung nach der Ultrazentrifugation. Dies ermöglicht durch den Dichtegradienten die CNT-PEDOT-Hybridpartikel von reinen Polymerpartikeln zu unterscheiden. Da bei keiner der eingesetzten NTEDOT-Dispersionen die für die reinen PEDOT-Partikel typische blau gefärbte Bande in der 70%igen Zuckerlösung zu sehen ist, kann bei allen Ansätzen von einer vollständigen Hybridbildung des her-

gestellten Polymers ausgegangen werden. Zur Kontrolle werden ganz rechts zu den jeweils fertiggestellten NTEDOT-Dispersionen vor dem Zentrifugieren reine Polymerpartikel aus den Dispersionen EDOT68 und 71 gegeben. Anhand von Abbildung 79 bis Abbildung 81 ist deutlich eine blau gefärbte Bande im Bereich der 70%igen Zuckerlösung und eine schwarze im Bereich der 80%igen zu sehen. Die blaue Bande entspricht wie bei den reinen Polymer-Dispersionen (jeweils ganz links) den gebildeten PEDOT-Partikeln und die schwarze Banden den gezeigten NTEDOT-Dispersionen. Somit ist zu folgern, dass das gebildete Polymer aufgrund der fehlenden blauen Bande mit den CNTs als Hybridmaterial auftritt und freie Polymerpartikel nicht sichtbar sind. Der zur Bildung der Polymer-CNT-Hybriden führende Co-Sonifikationsprozess ist erfolgreich auf größere Ansätze im Liter-Maßstab übertragen worden, bei denen zur Bildung der Heterophasensysteme, die analog den kleineren Systemen zusammengesetzt sind, anstatt des Ultraschallstabs ein Hochdruckhomogenisator zum Einsatz kommt. Die Verkapselung der CNTs kann ebenso wie bei den kleineren Ansätzen mittels der Ultrazentrifugation nachgewiesen werden.

Die Miniemulsionstechnik bietet so nicht nur die Möglichkeit PEDOT-Dispersionen mit einem geringen Anteil an Tensid zu synthetisieren, sondern auch die Möglichkeit verschiedenste Materialien mit dem leitfähigen Material zu verkapseln. So kann man über diesen Co-Sonifizierungsprozess effektiv hydrophobe Materialien mit dem in den wässrigen PEDOT-Dispersionen enthaltenen Polymer zu Hybridmaterialien kombinieren.

## 6. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit konnten zwei neuartige Wege der Polymerisation in Miniemulsion aufgezeigt werden. Als erstes System wurden Nanopartikel aus bioabbaubaren sowie biokompatiblen Polyestern hergestellt. Hierbei sollte mittels anionischer Ringöffnungspolymerisation eine Alternative zur bekannten Herstellung von Polyestern in Form von Polykondensation mit leichter zu erreichenden hohen Umsätzen und somit auch höheren Molekulargewichten in Miniemulsion entwickelt werden. Über den Einsatz von DMSO als Lösungsmittel und als hydrophiles Reagenz konnten in Isopar M erstmals aus Poly( $\epsilon$ -caprolacton) bestehende Nanopartikel synthetisiert werden. Der Partikeldurchmesser der Nanopartikel liegt zwischen 50 und 200 nm, wobei er mittels Tensid variiert werden kann. Die anionische Polymerisation ermöglicht hohe Molekulargewichte des teilkristallinen Polymers von bis zu 35 000 g/mol. Durch Variation sowohl der dispersen als auch der kontinuierlichen Phase konnte die Flexibilität des verwendeten Systems gezeigt werden. Da die Anwendung von Poly( $\epsilon$ -caprolacton) in Zellversuchen schon erfolgreich getestet worden ist, könnten über die angewendete Synthesestrategie Wirkstoffe in Heterophase verkapselt werden.

Neben der Herstellung reiner Polymerpartikeln aus  $\epsilon$ -Caprolacton wurde auch dessen Copolymerisation mit dem industriell bedeutsamen  $\epsilon$ -Caprolactam, um ein Polymer mit besseren mechanischen Eigenschaften zu entwickeln, untersucht. Bei dem bisher nicht in Heterophase hergestellten Copolymer bewährte sich die Miniemulsion als besonders geeignete Methode zur Herstellung von Nanopartikeln. Die hierbei hergestellten Nanopartikel sind hinsichtlich ihres Partikeldurchmessers etwas größer als die reinen Polyesterpartikel und das Polymer besitzt ein Molekulargewicht von bis zu ca. 25 000 g/mol. Durch die gezielte Variation der Monomereinwaage war es möglich, Poly(esteramide) definierter Zusammensetzung herzustellen. Dabei war die komplette Bandbreite an verschiedenen Copolymerzusammensetzungen in Miniemulsion herstellbar. Der bei der anionischen Polymerisation von  $\epsilon$ -Caprolactam benötigte externe Aktivator *N*-Acetyl- $\epsilon$ -caprolactam ist hierbei nicht notwendig, da eine analoge Spezies *in situ* aus dem cyclischen Ester und Amid gebildet wird. Durch Wechsel der kontinuierlichen Phase war es möglich, die erhaltenen Polymerpartikel in wässrigem Medium zu redispersieren. Neben der industriellen Verwendung können die hergestellten Copolymere auch im medizinischen Sektor Anwendung finden, da sie bioabbaubar sind. Dabei wäre die veränderte Abbauzeit gegenüber den reinen Poly( $\epsilon$ -caprolacton)partikeln sowie die Aufnahme der Partikel in Zellen interessant.

Letztlich wurden auch Nanopartikel von dem bekanntesten bioabbaubaren Polyester, nämlich durch Polymerisation von L-Lactid entwickelt. Zur Erzeugung dieser Polymerpartikel wurden sowohl die „Mikroemulsions“- als auch die Miniemulsionstechnik verwendet. Dabei sind im Fall der Miniemulsion zur Herstellung eines stabilen Heterophasensystems niedrigere Tensidkonzentrationen möglich. Es wurde eine 1:1-Mischung aus Lactid und DMSO als disperse Phase in Isopar M eingesetzt, und die nach Polymerisation erhaltenen Partikel haben eine Größe um 500 nm. Das bei der „Mikroemulsionspolymerisation“ erreichte Molekulargewicht von bis zu 23 000 g/mol ist höher als das des in Miniemulsion hergestellten Polymers, aufgrund dessen, dass mit dem bei der „Mikroemulsionspolymerisation“ verwendbaren Initiator höhere Umsätze möglich sind. Durch das entsprechende Vorgehen wie bei den Poly(esteramiden) konnten auch die Poly(L-lactid)partikel in wässrigem Medium redispersiert werden. Bei Poly(L-lactid) handelt es sich um ein in der Medizin bereits alltäglich eingesetztes bioabbaubares sowie biokompatibles Polymer, wobei neben dem Einsatz als Nahtmaterial oder zur chirurgischen Fixierung mit der Miniemulsionstechnik effektiv unterschiedlichste Materialien verkapselt werden können.

Bei dem zweiten neuartigen Reaktionstyp in Miniemulsion handelte es sich um die oxidative Polymerisation. Dabei erfolgte die Herstellung einer Makrokette aus dem Monomer EDOT in einem mit Tensid stabilisierten wässrigen Heterophasensystem. Ziel war die Herstellung von leitfähigen Polymerpartikel beinhaltenden Dispersionen mit einem möglichst hohen Polymergehalt und relativ geringen Mengen an oberflächenaktiven Substanzen, die darüber hinaus als Dotierungsmittel dienen. Dies ist besonders von Interesse, da große Mengen an Tensid sich negativ auf die Leitfähigkeit der erstellten Polymerpartikel auswirken. Die zunächst mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  und einem Eisensalz als Katalysator hergestellten Dispersionen mit PEDOT-Partikeln enthielten einen sehr hohen Feststoffgehalt von ca. 9%, wobei die verwendete Tensidmenge mit der zum Monomer identischen Einwaage relativ gering war. Allerdings war es möglich, auch bei einem Viertel der eingesetzten Tensidmenge noch stabile Dispersionen zu erhalten.

Bei den so erhaltenen Polymerpartikeln lag keine starke Dotierung vor, weswegen durch Variation des pH-Wertes das Oxidationspotential des Initiatorsystems erhöht wurde. Dabei war bei ausreichendem Oxidationspotential die erfolgreiche Polymerisation des Monomers zu PEDOT und dessen Dotierung beobachtbar. In Form von Meerrettich-Peroxidase Typ II konnten auch durch den Einsatz eines Enzyms dotierte PEDOT-Partikel in Heterophase hergestellt werden. Aufgrund der Tatsache, dass es sich bei den dotierten Polymerpartikeln um Gelpartikel handelt, konnten die hohen Feststoffgehalte wie bei neutralen oder leicht dotierten PEDOT-Partikeln nicht erreicht werden. Dennoch konnte ein höherer Polymerpartikelanteil in

der Dispersion gegenüber vergleichbaren Systemen erreicht werden, wobei gegenüber diesen die eingesetzte Tensidkonzentration verringert werden konnte. Im Weiteren muss durch Zusatz von Additiven die Filmbildungseigenschaften verbessert und somit Vier-Punkt-Messungen zur Bestimmung der Leitfähigkeit ermöglicht werden.

Ein weiteres Ziel war die Verkapselung von CNTs mit leitfähigem Polymer, da dieses neben der Stabilisierung der Kohlenstoffröhren den Vorteil hat, dass die Leitfähigkeit der CNTs nicht durch ein isolierendes Polymer eingeschränkt wird. Dabei war darauf zu achten, dass die durchzuführende Synthese auch problemlos im industriellen Maßstab durchführbar ist. Demzufolge wurden die in Wasser dispergierten CNTs erfolgreich über einen Co-Sonifikationsprozess mit einer EDOT-Miniemulsion nach Polymerisation in PEDOT-Hüllen verkapselt. Durch die Stabilisierung mit dem Tensid PSS und der Reaktionsdurchführung in wässrigem Medium konnte bei überaus industriefreundlichen Bedingungen gearbeitet werden. Mittels Variation der eingesetzten Menge an EDOT ist es möglich Einfluss auf den Verkapselungsgrad zu nehmen. Die hierbei entwickelte Technik kann auch auf andere zu verkapselnde hydrophobe Systeme angewendet werden.

Insgesamt wurden in dieser Arbeit zwei neuartige Reaktionstypen zur Herstellung von Nanopartikeln in Miniemulsion untersucht. Die gezeigten Ergebnisse legen, neben einem hohen Nutzen für die Industrie und dem Medizinsektor, auch die Grundlage für weitere Forschungsarbeiten zur Entwicklung hochspezifischer wirkstoffbeladener Nanocontainer sowie Innovationen bei der Synthese leitfähiger Polymerdispersionen.

## 7. Summary

This work presents two novel ways of polymerization in miniemulsion. In the first part the synthesis of biocompatible as well as biodegradable polyester nanoparticles was established. For this purpose an alternative route for the fabrication of polyesters by polycondensation using anionic ring-opening polymerization in miniemulsion should be developed. This is necessary to have easily achievable higher conversion rates and higher molecular weights. By using DMSO as the solvent and the hydrophilic agent poly( $\epsilon$ -caprolactone) nanoparticles have been synthesized for the first time. By changing the amount of the surfactant the nanoparticle diameter could be varied between 50 and 200 nm. The anionic polymerization yielded high molecular weights of partially crystalline polymers up to 35 000 g/mol. The flexibility of the applied system has been shown by variation of the dispersed as well as of the continuous phase. Because the application of poly( $\epsilon$ -caprolactone) was successfully tested in cell experiments, the present synthesis is suitable for the encapsulation of drugs in heterophase.

In order to improve the mechanical properties of the polymer the copolymerization of  $\epsilon$ -caprolactone with the industrial important  $\epsilon$ -caprolactam has been investigated, additionally. The miniemulsion technique proved to be an especially appropriate method for the synthesis of such a copolymer which has never been synthesized in heterophase before. These nanoparticles exhibit slightly larger particle diameters compared to the pure polyester and the polymer has an average molecular weight about 25 000 g/mol. By targeted variation of monomer distribution in miniemulsion it was possible to synthesize poly(esteramides) of defined composition within the complete range of different ratios. The external activator *N*-Acetyl- $\epsilon$ -caprolactam required for anionic polymerization of  $\epsilon$ -caprolactam was not necessary because an analog species was formed *in situ* by the cyclic ester and amide. It was possible to redisperse the obtained polymer particles in aqueous medium by the variation of the continuous phase. Because of the biodegradability the copolymer can be used for industrial applications as well as for the medical sector. Therefore, the investigation of the degradation time as well as the cell uptake compared to pure poly( $\epsilon$ -caprolactone) particles would be interesting.

Finally, nanoparticles of the best known biodegradable polyester were developed by polymerization of L-lactide. For the fabrication of these polymer particles “microemulsion”- as well as miniemulsion-techniques were used. In case of miniemulsion it is possible to use lower surfactant concentrations to create stable heterophase systems. Though a one to one mixture

of L-lactide and DMSO as dispersed phase was applied in Isopar M and particles obtained after polymerization have a size of about 500 nm. Due to higher conversion rates caused by the initiator used in emulsion polymerization the achieved molecular weights (23 000 g/mol) were higher than the ones of the polymer particles obtained by miniemulsion technique. By an analogous approach to the poly(esteramides) poly(L-lactide) particles could also be redispersed in aqueous medium. The biodegradable and biocompatible poly(L-lactide) which can effectively be polymerized by miniemulsion technique is used in every day medicine, whereas beside the application as suture material or surgical fixation, it is possible to encapsulate materials with miniemulsion technique.

In a second part the oxidative polymerization in miniemulsion was investigated. The formation of macro chains from the monomer EDOT has been performed in an aqueous heterophase system which was stabilized by surfactants. The aim was the production of dispersions including conductive polymer particles with polymer content as high as possible and a relatively small amount of surface active substances which also act in lower concentrations as doping agents. However, a large amount of surfactant has a negative effect on the conductivity of obtained polymer particles. The PEDOT particle dispersions produced initially with  $H_2O_2$  and an iron salt as catalyst contain a high amount of solid of about 9%, thereby the used surfactant amount is relatively low as it is as high as the monomer weight. It was also possible to get stable dispersions with a quarter of the mentioned surfactant concentration. The obtained polymer particles exhibit no high doping, why through the variation of pH-value the oxidation potential was increased. Hence, for a sufficiently high oxidation potential the successful polymerisation of the monomer to PEDOT and its doping was observed. Doped polymer particles could be also achieved by using the enzyme Horseradish Peroxidase type II. Based on the fact, that the doped polymer particles are gel particles, the high solid content of the neutral or slightly doped PEDOT-dispersions could not be obtained. Nevertheless, a higher polymer particle content as in comparable systems could be achieved, whereas the surfactant concentration could even be reduced. Furthermore, the film formation properties have to be improved by additives and therefore four point measurements to determine conductivities have to be established.

A further aim was the encapsulation of carbon nanotubes with a conductive polymer, which has the advantage of stabilizing the tubes and not limiting the conductivity as in case of isolating polymers. It was important, that the performed synthesis is also possible in an industrial scale. Therefore, the carbon nanotubes dispersed in water were encapsulated in PEDOT wraps by a co-sonification process with an EDOT miniemulsion after polymerisation. The stabiliza-

tion with PSS as surfactant as well as the reaction performance in water are industry friendly conditions. By variation of EDOT amount the encapsulation degree can be varied. The developed technique can be transferred to encapsulation of other hydrophobic substances.

Altogether in this work two novel reactions types for the production of nanoparticles in miniemulsion were investigated. Besides application in industry and medicine, the presented results are the basis for fundamental research in the field of highly specific nanocontainers for drug delivery as well as innovations concerning conductive polymer dispersions.

## 8. Anhang

### A. Abkürzungen, allgemein

cmc	kritische Mizellkonzentration (engl.: critical micell concentration)
DLS	Dynamische Lichtstreuung (engl.: dynamic light scattering)
DSC	Differential-Thermoanalyse (engl.: differential scanning calorimetry)
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie
NMR	Kernmagnetresonanz(spektroskopie) (engl.: nuclear magnetic resonance spectroscopy)
SEM	Raster-Elektronenmikroskopie (engl.: scanning electron microscope)
TEM	Transmissions-Elektronenmikroskop (engl.: transmission electron microscope)
TGA	Thermogravimetrische Analyse
UV/Vis	Ultraviolett/sichtbar (engl.: ultraviolette/visible)
XRD	Röntgenbeugung (engl.: X-Ray Diffraction)

### B. Symbole

$D$	hydrodynamischer Radius [nm]
$D_T$	Translationsdiffusionskoeffizient [-]
$\delta$	chemische Verschiebung [ppm]
$\eta$	dynamische Viskosität [mPa*s]
$\Phi$	Gesamtpotential [J]
$\gamma$	Grenzflächenspannung [mN*m <sup>-1</sup> ]
$k_B$	Boltzmann-Konstante [1.38066*10 <sup>-23</sup> J*K <sup>-1</sup> ]
$M_n$	Zahlenmittel der Molekulargewichtsverteilung [g*mol <sup>-1</sup> ]
$M_w$	Gewichtsmittel der Molekulargewichtsverteilung [g*mol <sup>-1</sup> ]
$N_A$	Avogadro-Zahl [6.022*10 <sup>23</sup> mol <sup>-1</sup> ]
$n$	Stoffmenge [mol]
$p$	Druck [Pa]
$p_L$	Laplace-Druck [Pa]
$\Pi_0$	Osmotischer Druck [Pa]
$Q$	Wärmemenge [J, W*s]
$R_H$	hydrodynamischer Radius [m]

$R$	allgemeine Gaskonstante [ $8.314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]
$r$	Abstand [m]
$\rho$	Dichte [ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ]
$\sigma$	Leitfähigkeit [ $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ]
$T$	Temperatur [ $^{\circ}\text{C}$ , K]
$T_g$	Glastemperatur [ $^{\circ}\text{C}$ ]
$T_m$	Schmelztemperatur [ $^{\circ}\text{C}$ ]
$t$	Zeit [h, min, s]
$V$	Volumen [L, mL, $\text{cm}^3$ ]

## C. Chemikalienverzeichnis

Chemische Bezeichnung	Summenformel nach Hill	Abkürzung	Herkunft	Reinheit
Calciumhydrid	$\text{H}_2\text{Ca}$	-	Fluka	>95%
$\epsilon$ -Caprolacton	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$	-	Aldrich	99%
$\epsilon$ -Caprolactam	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$	-	Aldrich	99+%
Chloroform- $d_1$	$\text{CDCl}_3$	-	Deutero	99.9%
Cyclohexan	$\text{C}_6\text{H}_{12}$	-	VWR	-
Dimethylsulfoxid	$\text{C}_2\text{H}_6\text{OS}$	DMSO	Merck	-
Dodecylbenzolsulfonat	$\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_3\text{S}$	DBSA	Fluka	90%
Eisen(II)sulfat	$\text{FeO}_4\text{S}$	-	Merck	f. Analyse
Eisen(III)sulfat	$\text{Fe}_2\text{O}_{12}\text{S}_3$	-	Fluka	>76%
Ethylendioxythiophen	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2\text{S}$	EDOT	Aldrich	-
Ethylmagnesiumbromid	$\text{C}_2\text{H}_5\text{BrMg}$	EtMgBr	Acros	1 M in Tetrahydrofuran
Hexadecan	$\text{C}_{16}\text{H}_{34}$	HD	Aldrich	>99%
Horseradish peroxidase	-	-	Sigma	224 Purpurogallin Einheiten/mg
Isopar M	-	-	Caltic	-
Methanol	$\text{CH}_4\text{O}$	-	VWR	-
Natriumdodecylsulfat	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NaO}_4\text{S}$	SDS	Fluka	96%
Natriumpolystyrolsulfonat	$(\text{C}_8\text{H}_7\text{NaSO}_3)_n$	PSS	Aldrich	-
N-isopropylacrylamid	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$	NIPAM	Aldrich	97%
L-Lactid	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$	-	Aldrich	98%
Phosphorsäure	$\text{H}_3\text{O}_4\text{P}$	-	VWR	85%
Salzsäure	$\text{HCl}$	-	VWR	-
Salpetersäure	$\text{HNO}_3$	-	VWR	65%
Titanbutylat	$\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$	-	Aldrich	97%
Titanpropylat	$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$	-	Aldrich	98%

Wasserstoffperoxid	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-	VWR	33%
--------------------	-------------------------------	---	-----	-----

## D. Geräteverzeichnis

<i>Art des Gerätes</i>	<i>Hersteller</i>	<i>Bezeichnung</i>
<b>Differential Scanning Calorimeter DSC</b>	Perkin Elmer	<b>DSC7</b>
<b>Dynamische Lichtstreuung DLS</b>	Malvern	<b>Zetasizer Nano ZS</b>
<b>Feststoffgehalt Messgerät</b>	Kern	<b>RH120-3</b>
<b>Gelpermeationschromatograph GPC</b>	Pumpe: Spectra Systems Säule: 3xPSS  Säulenofen: Waters RI-Detektor: Waters UV-Detektor: Knauer	<b>P2000</b>  <b>SDV, 5 µm Partikelgröße; 10<sup>3</sup> Å, 10<sup>5</sup> Å, 10<sup>6</sup> Å</b> <b>CHM1</b>  <b>RI 2410</b>  <b>Variable Wavelength Detector</b>
<b>Kernmagnetresonanzspektrometer NMR</b>	Bruker	<b>Avance400</b>
<b>Raster-Elektronenmikroskop SEM</b>	Hitachi	<b>S-5200 FE-SEM</b>
<b>Thermogravimetrie</b>	Mettler-Toledo	<b>TGA/SDTA851e</b>
<b>Transmissions-Elektronenmikroskop TEM</b>	Philips	<b>EM400</b>
<b>Ultraschallapparatur</b>	Branson Digital sonifier	<b>450-D</b>
	½“ Spitze 12.7 mm ¼“ Spitze 6.4 mm	
<b>UV/VIS Spektrometer</b>	Perkin Elmer	<b>Lambda 16</b>
<b>Ultrazentrifuge</b>	<b>Beckmann</b>	<b>L8-55 SW4/Ti Rotor</b>

## 9. Literatur

1. El-Aasser, M. S.; Sudol, E. D. *JCT Research* **2004**, 1, (1), 21-31.
2. Pitt, C. G.; Gratzl, M. M.; Jeffcoat, A. R.; Zweidinger, R.; Schindler, A. *Journal of Pharmaceutical Sciences* **1979**, 68, (12), 1534-1538.
3. Crespy, D. Tuning polymeric latex functionality via the miniemulsion technique. University of Ulm, Dissertation: Ulm, 2006.
4. Weiss, A. Kristallisationsphänomene in Miniemulsion und Bildung anorganischer Filme aus Nanopartikeln. Universität Ulm, Dissertation: Ulm, 2006.
5. Taden, A.; Antonietti, M.; Landfester, K. *Macromolecular Rapid Communications* **2003**, 24, (8), 512-516.
6. Crespy, D.; Landfester, K. *Macromolecules* **2005**, 38, (16), 6882-6887.
7. Shirakawa, H.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Chiang, C. K.; Heeger, A. J. *Journal of the Chemical Society - Chemical Communications* **1977**, (16), 578-580.
8. Hager, M.; Currie, F.; Holmberg, K. *Colloid Chemistry II* **2003**, 227, 53-74.
9. Sjöblom, J.; Lindberg, R.; Friberg, S. E. *Advances in Colloid and Interface Science* **1996**, 65, 125-287.
10. Derjaguin, B. V.; Landau, L. *Acta Physicochimica* **1941**, 14, 633-662.
11. Verwey, E. J.; Overbeek, J. T. G., *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*. Elsevier: Amsterdam, 1948.
12. Christenson, H. K. *Journal of the Chemical Society - Faraday Transactions* **1984**, 80, (7), 1933-1946.
13. Gilbert, R. G., *Emulsion polymerization: a mechanistic approach*. Academic Press: London, 1995.
14. Vivaldo-Lima, E.; Wood, P. E.; Hamielec, A. E.; Penlidis, A. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1997**, 36, (4), 939-965.
15. Smith, W. V.; Ewart, R. H. *The Journal of Chemical Physics* **1948**, 16, (6), 592-599.
16. Ugelstad, J.; El-Aasser, M. S.; Vanderhoff, J. W. *Journal of Polymer Science Part C - Polymer Letters* **1973**, 11, (8), 503-513.
17. Wood, R. W.; Loomis, A. L. *London, Edinburgh and Dublin Philosoph Mag and Jour SCI* **1927**, 4, (3), 417-436.
18. Brösel, S.; Schubert, H. *Chemical Engineering and Processing* **1999**, 38, (4-6), 533-540.
19. Choi, Y. T.; El-Aasser, M. S.; Sudol, E. D.; Vanderhoff, J. W. *Journal of Polymer Science Part A - Polymer Chemistry* **1985**, 23, (12), 2973-2987.
20. Landfester, K.; Bechthold, N.; Förster, S.; Antonietti, M. *Macromolecular Rapid Communications* **1999**, 20, (2), 81-84.
21. Fontenot, K.; Schork, F. J. *Journal of Applied Polymer Science* **1993**, 49, (4), 633-655.
22. Reimers, J.; Schork, F. J. *Polymer Reaction Engineering* **1996**, 4, (2-3), 135-152.
23. Chern, C. S.; Chen, T. J. *Colloids and Surfaces A - Physicochemical and Engineering Aspects* **1998**, 138, (1), 65-74.
24. Landfester, K.; Willert, M.; Antonietti, M. *Macromolecules* **2000**, 33, (7), 2370-2376.
25. Bondy, C.; Söllner, K. *Transactions of the Faraday Society* **1935**, 31, (1), 835-842.
26. Mason, T. J. *Ultrasonics Sonochemistry* **1992**, 30, 192-196.
27. Mason, T. G.; Bibette, J. *Langmuir* **1997**, 13, (17), 4600-4613.
28. Taleyarkhan, R. P.; West, C. D.; Cho, J. S.; Lahey, R. T.; Nigmatulin, R. I.; Block, R. C. *Science* **2002**, 295, (5561), 1868-1873.
29. Landfester, K. *Macromolecular Symposia* **2000**, 150, (1), 171-178.

30. Landfester, K.; Bechthold, N.; Tiarks, F.; Antonietti, M. *Macromolecules* **1999**, *32*, (16), 5222-5228.
31. Guo, J. S.; El-Aasser, M. S.; Vanderhoff, J. *Journal of Polymer Science Part A - Polymer Chemistry* **1989**, *27*, (2), 691-710.
32. Bechthold, N.; Tiarks, F.; Willert, M.; Landfester, K.; Antonietti, M. *Macromolecular Symposia* **2000**, *151*, (1), 549-555.
33. Landfester, K.; Bechthold, N.; Tiarks, F.; Antonietti, M. *Macromolecules* **1999**, *32*, (8), 2679-2683.
34. Hunkeler, D.; Candau, F.; Pichot, C.; Hemielec, A. E.; Xie, T. Y.; Barton, J.; Vaskova, V.; Guillot, J.; Dimonie, M. V.; Reichert, K. H., *Heterophase polymerizations: A physical and kinetic comparison and categorization*. Springer: Berlin / Heidelberg, 1994.
35. Ostwald, W. Z. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1901**, *37*, 385.
36. Mishchuk, N. A.; Verbich, S. V.; Dukhin, S. S.; Holt, O.; Sjöblom, J. *Journal of Dispersion Science and Technology* **1997**, *18*, (5), 517-537.
37. Higuchi, W. I.; Misra, J. J. *Journal of Pharmaceutical Sciences* **1962**, *51*, (5), 459-466.
38. Webster, A. J.; Cates, M. E. *Langmuir* **1998**, *14*, (8), 2068-2079.
39. Kricheldorf, H. R.; Jonte, J. M. *Polymer Bulletin* **1983**, *9*, (6-7), 276-283.
40. Ajioka, M. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1995**, *68*, (8), 2125-2131.
41. Tokiwa, Y.; Suzuki, T. *Nature* **1977**, *270*, (5632), 76-78.
42. Fields, R. D.; Rodriguez, F.; Finn, R. K. *Journal of Applied Polymer Science* **1974**, *18*, (12), 3571-3579.
43. Benedict, C. V.; Cameron, J. A.; Huang, S. J. *Journal of Applied Polymer Science* **1983**, *28*, (1), 335-342.
44. Jaffe, H.; Giang, P. A.; Hayes, D. K.; Miller, J. A.; Stroud, B. H., *Controlled Release of Pesticides and Pharmaceuticals*. Plenum: New York, 1981
45. Doi, Y., *Microbial polyesters*. VCH: New York, 1990.
46. Müller, R.-J. *Biologie in unserer Zeit* **2000**, *30*, (4), 218-225.
47. Bailey, W. J.; Okamoto, Y.; Kuo, W.-C.; Narita, T., *Third International Biodegradation Symposium*. Applied Science: London, 1976.
48. Tokiwa, Y.; Suzuki, T. *Agricultural and Biological Chemistry* **1977**, *41*, (2), 265-274.
49. Dwyer, D. F.; Tiedje, J. M. *Applied and Environmental Microbiology* **1986**, *52*, (4), 852-856.
50. William, D. F., *Definitions in Biomaterials*. Elsevier: Amsterdam, 1987.
51. Nakamura, T.; Hitomi, S.; Shimamoto, T.; Hyon, S. H.; Ikada, Y.; Watanabe, S.; Shimizu, Y., *Biomaterials and Clinical Applications*. Elsevier: Amsterdam, 1987.
52. Nakamura, T.; Shimizu, Y.; Matsui, T.; Okumura, N.; Hyon, S. H.; Nishiya, K., *Degradation phenomena on polymeric biomaterials*. Springer: Berlin, 1992.
53. Höcker, H.; Klee, D. *Macromolecular Symposia* **1996**, *102*, 421-427.
54. Hauptmann, S.; Klosterhalfen, B.; Mittermayer, C.; Rühlmann, K. U.; Kaufmann, R.; Höcker, H. *Journal of Materials Science - Materials in Medicine* **1996**, *7*, (6), 345-348.
55. Benoit, F. M. *Journal of Biomedical Materials Research* **1993**, *27*, (10), 1341-1348.
56. Ito, N.; Hiasa, Y.; Konishi, Y.; Marugami, M. *Cancer Research* **1969**, *29*, (5), 1137-1145.
57. Chan, S. C.; Birdsell, D. C.; Gradeen, C. Y. *Clinical Chemistry* **1991**, *37*, (12), 2143 - 2145.
58. Rehm, K. E., *Fourth International Conference on Biomaterials*. Denkendorf, 1992.
59. Gebelein, C. G.; Carraher, C. E., *Polymeric Materials in Medication*. Plenum Press: New York, 1985.

60. Ensuminger, W. D.; Selam, J. L., *Infusion Systems in Medicine*. Futura: New York, 1987.
61. Duncan, R.; Kopecek, J., *Soluble synthetic polymers as potential drug carriers*. Springer: Berlin / Heidelberg, 1984.
62. Potts, J. E.; Cleudinning, R. A.; Ackart, W. B.; Niegich, W. D., *Polymer and Ecological Problems*. Plenum Press: New York, 1973.
63. Dubois, P., *Plastics in Agriculture*. Applied Science: London, 1978.
64. Potts, J. E., *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. Wiley-Interscience: New York, 1984.
65. Maquin, M. *Plasticulture* **1973**, 18, 38.
66. Buttrey, D. *Plastics & Polymers* **1969**, 37, (127), 65.
67. Buttrey, D. *Modern Plastics International* **1972**, 2, (2), 9.
68. Stout, E. L.; Shasha, B. S.; Doane, W. M. *Journal of Applied Polymer Science* **1979**, 24, (1), 153-159.
69. McCormick, C. L.; Lichatowich, D. K. *Journal of Polymer Science Part C - Polymer Letters* **1979**, 17, (8), 479-484.
70. Cormik, C. L. M., *Controlled Release of Pesticides and Pharmaceuticals*. Plenum Press: New York, 1981.
71. Kemp, M. V.; Wrightman, J. P. *The Virginia Journal of Science* **1981**, 32, (2), 34-37.
72. Kydonieus, A. F., *Controlled Release Technologies: Methods, Theory and Applications*. CRC Press: Boca Raton, 1980.
73. Baumley, J. J.; Vitolo, D.; Ilnicki, R. D. *Proceedings of the Northeastern Weed Science Society* **1981**, 35, 52-55.
74. Gage, P. *Tappi Journal* **1990**, 73, (10), 161-169.
75. Sosnowski, S.; Gadzinowski, M.; Slomkowski, S.; Penczek, S. *Journal of Bioactive and Compatible Polymers* **1994**, 9, (4), 345-366.
76. Sosnowski, S.; Gadzinowski, M.; Slomkowski, S. *Macromolecules* **1996**, 29, 4556-4564.
77. Slomkowski, S.; Gadzinowski, M.; Sosnowski, S. *Macromolecular Symposia* **1998**, 132, 451-462.
78. Sosnowski, S.; Slomkowski, S.; Lorenc, A.; Kricheldorf, H. R. *Colloid & Polymer Science* **2002**, 280, (2), 107-115.
79. Kricheldorf, H. R.; Kreiser-Saunders, I.; Stricker, A. *Macromolecules* **2000**, 33, (3), 702-709.
80. Duda, A.; Kowalski, A.; Penczek, S.; Uyama, H.; Kobayashi, S. *Macromolecules* **2002**, 35, (11), 4266-4270.
81. Storey, R. F.; Sherman, J. W. *Macromolecules* **2002**, 35, (5), 1504-1512.
82. Cayuela, J.; Bounor-Legare, V.-.; Cassagnau, P.; Michel, A. *Macromolecules* **2006**, 39, (4), 1338-1346.
83. Duda, A.; Penczek, S. *Macromolecules* **1990**, 23, (6), 1636-1639.
84. Kowalski, A.; Duda, A.; Penczek, S. *Macromolecules* **2000**, 33, (20), 7359-7370.
85. Ropson, N.; Dubois, P.; Jérôme, R.; Teyssié, P. *Macromolecules* **1995**, 28, (23), 7589-7598.
86. Martin, E.; Dubois, P.; Jérôme, R. *Macromolecules* **2003**, 36, (16), 5934-5941.
87. Ouhadi, T.; Stevens, C.; Teyssié, P. *Die Makromolekulare Chemie* **1975**, 1, 191-201.
88. Connor, E. F.; Nyce, G. W.; Myers, M.; Möck, A.; Hedrick, J. L. *Journal of American Chemical Society* **2002**, 124, (6), 914-915.
89. Kowalski, A.; Duda, A.; Penczek, S. *Macromolecular Rapid Communications* **1998**, 19, (11), 567-572.
90. Takeuchi, D.; Nakamura, T.; Aida, T. *Macromolecules* **2000**, 33, (3), 725-729.

91. Yuan, M.; Xiong, C.; Deng, X. *Journal of Applied Polymer Science* **1998**, 67, (7), 1273-1276.
92. Shen, Y.; Shen, Z.; Zhang, Y. *Polymer Bulletin* **1996**, 37, (1), 21-28.
93. Shen, Y.; Shen, Z.; Zhang, Y.; Yao, K. *Macromolecules* **1996**, 29, (26), 8289-8295.
94. Stevels, W. M.; Ankoné, M. J. K.; Dijkstra, P. J.; Feijen, J. *Macromolecules* **1996**, 29, (26), 8296-8303.
95. Yu, Z. J.; Liu, L. J.; Zhuo, R. X. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* **2003**, 41, (1), 13-21.
96. Kricheldorf, H. R.; Jonté, J. M.; Dunsing, R. *Die Makromolekulare Chemie* **1986**, 187, (4), 771-785.
97. Hofman, A.; Szymanski, R.; Slomkowski, S.; Penczek, S. *Die Makromolekulare Chemie* **1984**, 185, (4), 655-667.
98. Yoon, K. R.; Lee, K.-B.; Chi, Y. S.; Yun, W. S.; Joo, S.-W.; Choi, I. S. *Advanced Materials* **2003**, 15, (24), 2063-2066.
99. Gonsalves, K. E.; Chen, X.; Cameron, J. A. *Macromolecules* **1992**, 25, (12), 3309-3312.
100. Komoto, H. *Die Makromolekulare Chemie* **1968**, 115, (1), 33-42
101. Bernàsková, A.; Chromcovà, D.; Brozek, J.; Roda, J. *Polymer* **2004**, 45, (7), 2141-2148.
102. Natta, G.; Mazzanti, G.; Corradini, P. *Atti della Accademia Nazionale dei Lincei* **1958**, 25, 3-12.
103. Curran, S.; Starck-Hauser, A.; Roth, S., "Polyacetylene", *Organic Conductive Molecules and Polymers, conductive Polymers: Synthesis and Electrical Properties*. Wiley & Sons: Chichester, 1997.
104. Ito, T.; Shirakawa, H.; Ikeda, S. *Journal of Polymer Science Part A - Polymer Chemistry* **1974**, 12, (1), 11-20.
105. Alder, A. D.; Sklar, L.; Longo, F. R.; Finarelli, J. D.; Finarelli, M. G. *Journal of Heterocyclic Chemistry* **1968**, 5, (5), 669-678.
106. Tomozawa, H.; Braun, D.; Philips, S.; Heeger, A. J.; Kroemer, H. *Synthetic Metals* **1987**, 22, (1), 63-69.
107. Burroughes, J. H.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Marks, R. N.; Friend, R. H.; Burns, P. L.; Holmes, A. B. *Nature* **1990**, 347, (6293), 539-541.
108. Tsumura, A.; Koezuka, H.; Ando, T. *Applied Physics Letters* **1986**, 49, (18), 1210-1212.
109. Sondheimer, F.; Ben-Efraim, D. A.; Wolovsky, R. *Journal of the Chemical Society* **1961**, 83, (7), 1675-1681.
110. Kuhn, R. *Angewandte Chemie* **1937**, 50, (34), 703-708.
111. Knoll, K.; Schrock, R. R. *Journal of the American Chemical Society* **1989**, 111, (20), 7989-8004.
112. Peierls, R. E., *Quantum Theory of Solids*. University Press: Oxford, 1955.
113. Devreese, J. T.; Evrard, R. P.; Doren, V. E. v., *Highly Conducting One-Dimensional Solids*. Plenum Press: New York, 1978.
114. Chiang, C. K.; Gau, S. C.; Fincher, C. R.; Park, Y. W.; MacDiarmid, A. G.; Heeger, A. J. *Applied Physics Letters* **1978**, 33, (1), 18-20.
115. Rehahn, M. *Chemie in unserer Zeit* **2003**, 37, (1), 18-30.
116. Kivelson, H. *Physical Review Letters* **1981**, 46, (20), 1344-1348.
117. Choi, J. W.; Han, M. G.; Kim, S. Y.; Oh, S. G.; Im, S. S. *Synthetic Metals* **2004**, 141, (3), 293-299.
118. Oh, S. G.; Im, S. S. *Current Applied Physics* **2002**, 2, (4), 273-277.
119. Han, M. G.; Cho, S. K.; Oh, S. G.; Im, S. S. *Synthetic Metals* **2002**, 126, (1), 53-60.

120. Han, M.; Chu, Y.; Han, D.; Liu, Y. *Journal of Colloid and Interface Science* **2006**, 296, (1), 110-117.
121. Lei, Y.; Oohata, H.; Kuroda, S.; Sasaki, S.; Yamamoto, T. *Synthetic Metals* **2005**, 149, (2-3), 211-217.
122. Aasmundtveit, K. E.; Samuelsen, E. J.; Pettersson, L. A. A.; Inganäs, O.; Johansson, T.; Feidenhans, R. *Synthetic Metals* **1999**, 101, (1-3), 561-564.
123. Hohnholz, D.; MacDiarmid, A. G.; Sarno, D. M.; Jones, W. E. *Chemical Communications* **2001**, (23), 2444-2445.
124. Kim, T. Y.; Kim, J. E.; Suh, K. S. *Polymer International* **2006**, 55, (1), 80-86.
125. Dai, C.-A.; Chang, C.-J.; Chi, H.-Y.; Chien, H.-T.; Su, W.-F.; Chiu, W.-Y. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* **2008**, 46, (7), 2536-2548.
126. Ahonen, H. J.; Lukkari, J.; Kankare, J. *Macromolecules* **2000**, 33, (18), 6787-6793.
127. Garreau, S.; Louarn, G.; Buisson, J. P.; Froyer, G.; Lefrant, S. *Macromolecules* **1999**, 32, (20), 6807-6812.
128. Hulst, H. C. v. d., *Light Scattering by small particles*. Dover Publications: New York, 1981.
129. Berne, B. J.; Pecora, R., *Dynamic Light Scattering*. Dover Publications: New York, 2000.
130. Elias, H.-G., *Makromoleküle: Physikalische Strukturen und Eigenschaften*. Wiley-VCH: Weinheim, 2001; Vol. Band 2.
131. Sawyer, L. C.; Grubb, D. T., *Polymer Microscopy*. Chapman and Hall: London, 1987.
132. Allmann, R., *Röntgenpulverdiffraktometrie*. Springer: Berlin / Heidelberg, 2003.
133. Veeman, W. S. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* **1984**, 16, 193-235.
134. Andrew, E. R.; Bradbury, A.; Eades, R. G. *Nature* **1958**, 182, (4650), 1659-1659.
135. Andrew, E. R.; Bradbury, A.; Eades, R. G. *Nature* **1959**, 183, (4678), 1802-1803.
136. Lowe, I. J. *Physical Review Letters* **1959**, 2, (7), 285-287.
137. Pines, A.; Gibby, M. G.; Waugh, J. S. *Journal of Chemical Physics* **1972**, 56, (4), 1776-1777.
138. Gibby, M. G.; Pines, A.; Waugh, J. S. *Journal of the American Chemical Society* **1972**, 94, (17), 6231-6232.
139. Sotzing, G. A.; Reynolds, J. R.; Steel, P. J. *Advanced Materials* **1997**, 9, (10), 795-798.
140. Granström, M.; Inganäs, O. *Advanced Materials* **1995**, 7, (12), 1012-1015.
141. Jonas, F.; Kraft, W.; Muys, B. *Macromolecular Symposia* **1995**, 100, 169.
142. Pierre, S. T.; Chiellini, E. *Journal of Bioactive and Compatible Polymers* **1987**, 2, (1), 4-30.
143. Olabisi, O.; Robeson, L. E.; Shaw, M. T., *Polymer-Polymer Miscibility*. Academic Press: New York, 1979.
144. Slomkowski, S.; Sosnowski, S.; Gadzinowski, M. *Polymer Degradation and Stability* **1998**, 59, (1-3), 153-160.
145. Landfester, K.; Tiarks, F.; Hentze, H.-P.; Antonietti, M. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2000**, 201, (1), 1-5.
146. Tiarks, F.; Landfester, K.; Antonietti, M. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* **2001**, 39, (14), 2520-2524.
147. Woodward, R. B. *Angewandte Chemie* **1957**, 69, (1-2), 50-58.
148. Baden, W., *Chemikalien Reagenzien*. Merck KGaA: Darmstadt, 2002.
149. Duda, A.; Penczek, S. *Macromolecular Rapid Communications* **1995**, 16, (1), 67-76.
150. Zhong, Z.; Ankoné, M. J. K.; Dijkstra, P. J.; Birg, C.; Westerhausen, M.; Feijen, J. *Polymer Bulletin* **2001**, 46, (1), 51-57.
151. Autran, C.; Cal, J. C. d. l.; Asua, J. M. *Macromolecules* **2007**, 40, (17), 6233-6238.

152. Slomkowski, S.; Sosnowski, S.; Gadzinowski, M. *Colloids and Surfaces A - Physicochemical and Engineering Aspects* **1999**, 153, (1-3), 111-118.
153. Stere, C.; Iovu, M.-C.; Iovu, H.; Boborodea, A.; Vasilescu, D. S.; Read, S. J. *Polymers for Advanced Technologies* **2001**, 12, (5), 300-305.
154. Kobayashi, S.; Takeya, K.; Suda, S.; Uyama, H. *Macromolecular Chemistry and Physics* **1998**, 199, (8), 1729-1736.
155. Thomas, A.; Schlaad, H.; Smarsly, B.; Antonietti, M. *Langmuir* **2003**, 19, (10), 4455-4459.
156. Touchard, V.; Graillat, C.; Boisson, C.; D'Agosto, F.; Spitz, R. *Macromolecules* **2004**, 37, (9), 3136-3142.
157. Duda, A.; Florjanczyk, Z.; Hofman, A.; Slomkowski, S.; Penczek, S. *Macromolecules* **1990**, 23, (6), 1640-1646.
158. Gadzinowski, M.; Sosnowski, S.; Slomkowski, S. *Macromolecules* **1996**, 29, (20), 6404-6407.
159. Slomkowski, S.; Sosnowski, S.; Gadzinowski, M. *Macromolecular Symposia* **1997**, 123, 45-60.
160. Bordwell, F. G. *Accounts of Chemical Research* **1988**, 21, (12), 456-463.
161. Kennedy, J. P.; Otsu, T. *Journal of Macromolecular Science-Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics* **1972**, 6, (2), 237-283.
162. Kitayama, T.; Shibuya, W.; Katsukawa, K. *Polymer Journal* **2002**, 34, (5), 405-409.
163. Ishizone, T.; Ito, M. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2002**, 40, (23), 4328-4332.
164. Sah, H. K.; Toddywala, R.; Chien, Y. W. *Journal of Microencapsulation* **1996**, 12, (1), 59-69.
165. Ghaderi, R.; Stureson, C.; Carlfors, J. *International Journal of Pharmaceutics* **1996**, 141, (1-2), 205-216.
166. Nihant, N.; Schugens, C.; Grandfils, C.; Jerome, R.; Teyssie, P. *Journal of Colloid Interface Science* **1995**, 173, (1), 55-65.
167. Slomkowski, S. *Macromolecular Symposia* **1996**, 103, 213-228.
168. Musyanovych, A.; Schmitz-Wienke, J.; Mailänder, V.; Walther, P.; Landfester, K. *Macromolecular Bioscience* **2008**, 8, (2), 127-139.
169. Hanford, W. E.; Joyce, R. M. *Journal of Polymer Science* **1948**, 3, (2), 167-172.
170. Nakayama, A.; Higashi, T.; Iyoda, J.; Ukita, M.; Hayashi, K.; Yamamoto, N. *Chemistry Express* **1993**, 8, (3), 181-184.
171. Tokiwa, Y.; Suzuki, T.; Ando, T. *Journal of Applied Polymer Science* **1979**, 24, (7), 1701-1711.
172. Tokiwa, Y.; Suzuki, T. *Journal of Applied Polymer Science* **1981**, 26, (2), 441-448.
173. Pitt, C. G.; Chasalow, F. I.; Hibionada, Y. M.; Klimas, D. M.; Schindler, A. J. *Journal of Applied Polymer Science* **1981**, 26, (11), 3779-3787.
174. Huang, S. J., *Biodegradable Polymers, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. Wiley & Sons: New York, 1985; Vol. 2.
175. Pitt, C. G., *Poly(epsilon-Caprolactone) and its Copolymers, Biodegradable Polymers as Drug Delivery Systems*. Dekker: New York, 1990.
176. Field, R. D.; Rodriguez, F.; Finn, R. K. *Journal of Applied Polymer Science* **1974**, 18, (12), 3571-3579.
177. Mathisen, T.; Lewis, M.; Albertsson, A. C. *Journal of Applied Polymer Science* **1991**, 42, (8), 2365-2370.
178. Helder, J.; Dijkstra, D. J.; Feijen, J. *Journal of Biomedical Materials Research* **1990**, 24, (8), 1005-1020.
179. Goodman, I.; Vachon, R. N. *European Polymer Journal* **1984**, 20, (6), 529-537.
180. Udipi, K.; Stebbins, L. R. US Patent No. 5,200,498. 1993.

181. Lide, D. R., *In Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press: Boca Raton, 1991-1992; Vol. 72 ed.
182. Ouhadi, T.; Stevens, C.; Teyssié, P. *Die Makromolekulare Chemie* **1975**, 1, (S19751), 191-201.
183. Sebenda, J.; Puffr, R.; Kubanek, V., *Lactam-Based Polyamide*. CRC Press: Boca Raton, 1991.
184. Landfester, K. *Macromolecular Rapid Communication* **2001**, 22, (12), 896-936.
185. Hurworth, N. R. UK Patent 1 15 512. 1968.
186. Goodman, I.; Valavanidis, A. *European Polymer Journal* **1984**, 20, (3), 241-247.
187. Goodman, I.; Vachon, R. N. *European Polymer Journal* **1984**, 20, (6), 529-537.
188. Goodman, I. *European Polymer Journal* **1984**, 20, (6), 549-557.
189. Thompson, W. K.; Hall, D. G. *Transactions of the Faraday Society* **1967**, 63, 1553.
190. Senich, G. A.; MacKnight, W. J. *Macromolecules* **1980**, 13, (1), 106-110.
191. Sung, C. S. P.; Schneider, N. S. *Macromolecules* **1975**, 8, (1), 68-73.
192. Brandrup, J.; Immergut, E. H., *Polymer Handbook* Wiley & Sons: New York, 1989; Vol. 3. ed
193. Fang, X.; Hutcheon, R.; Scola, D. A. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* **2000**, 38, 1379-1390.
194. Ricco, L.; Russo, S.; Orefice, G.; Riva, F. *Macromolecules* **1999**, 32, (23), 7726-7731.
195. Merna, J.; Chromcovà, D.; Brozek, J.; Roda, J. *European Polymer Journal* **2006**, 42, (7), 1569-1580.
196. Nijenhuis, A. J.; Grijpma, D. W.; Pennings, A. J. *Polymer Bulletin* **1991**, 26, (1), 71-77.
197. Kricheldorf, H. R.; Kreiser-Saunders, I.; Boettcher, C. *Polymer* **1995**, 36, (6), 1253-1259.
198. Hyon, S.-H.; Jamshidi, K.; Ikada, Y. *Biomaterials* **1997**, 18, (22), 1503-1508.
199. Lewis, D. H., *Biodegradable Polymers as Drug Delivery Systems*. New York: Marcel Dekker: 1990.
200. Sosnowski, S.; Gadzinowski, M.; Slomkowski, S. *Macromolecules* **1996**, 29, (13), 4556-4564.
201. Zhong, Z.; Dijkstra, P. J.; Birg, C.; Westerhausen, M.; Feijen, J. *Macromolecules* **2001**, 34, (12), 3863-3868.
202. Li, H.; Wang, C.; Bai, F.; Yue, J.; Woo, H.-G. *Organometallics* **2004**, 23, (6), 1411-1415.
203. Liu, Y.-C.; Ko, B.-T.; Lin, C.-C. *Macromolecules* **2001**, 34, (18), 6196-6201.
204. Wise, D. L.; Fellmann, T. D.; Sanderson, J. E.; Wentworth, R. L., *Drug Carriers in Biology and Medicine*. London, New York: academic Press: 1979.
205. Ikada, Y.; Yamaoka, Y., *Tissue Engineering for Therapeutic Use 1*. Elsevier: Amstersam, 1998.
206. Ikada, Y.; Tsuji, H. *Macromolecular Rapid Communications* **2000**, 21, (3), 117-132.
207. Tsuji, H.; Ikada, Y. *Journal of Applied Polymer Science* **1994**, 53, (8), 1061-1071.
208. Kim, C.-H.; Cho, K. Y.; Choi, E.-J.; Park, J.-K. *Journal of Applied Polymer Science* **2000**, 77, (1), 226-231.
209. Hu, L.-C.; Shinoda, H.; Yoshida, E.; Kitada, T. *Japanese Journal of Polymer Science and Technology* **1995**, 52, 114-120.
210. Chiang, C. K.; Fincher, C. R.; Park, Y. W.; Heeger, A. J.; Shirakawa, H.; Louis, E. J.; Gau, S. C.; MacDiarmid, A. G. *Physical Review Letters* **1977**, 39, (17), 1098-1101.
211. Ellinger, S.; Ziener, U.; Thewalt, U.; Landfester, K.; Möller, M. *Chemistry of Materials* **2007**, 19, (5), 1070-1075.
212. Corradi, R.; Armes, S. P. *Synthetic Metals* **1997**, 84, (1-3), 453-454.
213. Yamamoto, T.; Abla, M. *Synthetic Metals* **1999**, 100, (2), 237-239.

214. Petrosino, M.; Vacca, P.; Miscioscia, R.; Nenna, G.; Minarini, C.; Rubino, A. *Photonic Materials, Devices, and Applications II* **2007**, 6593, 1-9.
215. Ghosh, S.; Inganäs, O. *Synthetic Metals* **1999**, 101, (1-3), 413-416.
216. Simpson, J.; Kirchmeyer, S.; Reuter, K., *AIMCAL Fall Technical Conference and 19th International Vacuum Web Coating Conference*. Myrtle Beach: 2005.
217. Gustafsson, J. C.; Liedberg, B.; Inganäs, O. *Solid State Ionics* **1994**, 69, (2), 145-152.
218. Reuter, K.; Karbach, A.; Ritter, H.; Wrubbel, N. EP Nr. 1 440 974 A2. 2003.
219. Yang, J. C.; Jablonsky, M. J.; Mays, J. W. *Polymer* **2002**, 43, (19), 5125-5132.
220. Zundel, G., *Hydration and intermolecular interaction*. Academic Press: New York, 1969.
221. Chu, H.-H.; Yeo, Y.-S.; Chuang, K. S. *Polymer* **2007**, 48, (8), 2298-2305.
222. Kiebooms, R.; Aleshin, A.; Hutchison, K.; Wudl, F.; Heeger, A. *Synthetic Metals* **1999**, 101, (1-3), 436-437.
223. Rumbau, V.; Pomposo, J. A.; Eleta, A.; Rodriguez, J.; Grande, H.; Mecerreyes, D.; Ochoteco, E. *BioMacromolecules* **2007**, 8, (2), 315-317.
224. Wakizaka, D.; Fushimi, T.; H. Ohkita; Ito, S. *Polymer* **2004**, 45, (25), 8561-8565.
225. Kok, M. M. d.; Buechel, M.; Vulto, S. I. E.; Weijer, P. v. d.; Meulenkamp, E. A.; Winter, S. H. P. M. d.; Mank, A. J. G.; Vorstenbosch, H. J. M.; Weijtens, C. H. L.; Elsbergen, V. v. *Physica Status Solidi (a)* **2004**, 201, (6), 1342-1359.
226. Meskers, S. C. J.; Duren, J. K. J. v.; Janssen, R. A. J. *Advanced Functional Materials* **2003**, 13, (10), 805-810.
227. Chang, Y.; Lee, K.; Kiebooms, R.; Aleshin, A.; Heeger, A. J. *Synthetic Metals* **1999**, 105, (3), 203-206.
228. Groenendaal, L.; Jonas, F.; Freitag, D.; Pielartzik, H.; Reynolds, J. R. *Advanced Materials* **2000**, 12, (7), 481-494.
229. Heuer, H. W.; Wehrmann, R.; Kirchmeyer, S. *Advanced Functional Materials* **2002**, 12, (2), 89-94.
230. Baba, A.; Lübben, J.; Tamada, K.; Knoll, W. *Langmuir* **2003**, 19, (21), 9058-9064.
231. Chen, X.; Inganäs, O. *The Journal of Physical Chemistry* **1996**, 100, (37), 15202-15206.
232. Sato, M.; Tanaka, S.; Kaeriyama, K. *Synthetic Metals* **1986**, 14, (4), 279-288.
233. Kaneto, K.; Hayashi, S.; Ura, S.; Yoshino, K. *Journal of the Physical Society of Japan* **1985**, 54, (3), 1146-1153.
234. Jönsson, S. K. M.; Birgerson, J.; Crispin, X.; Greczynski, G.; Osikowicz, W.; Gon, A. W. D. v. d.; Salaneck, W. R.; Fahlman, M. *Synthetic Metals* **2003**, 139, (1), 1-10.
235. US Peroxide Reference Library Peroxide Applications: Fenton's Reagent - iron-catalyzed hydrogen peroxide.
236. Hartinger, L., *Handbuch der Abwasser und Recyclingtechnik für die metallverarbeitende Industrie*. Hanser: 2007.
237. Seo, K. I.; Chung, I. J. *Polymer* **2000**, 41, (12), 4491-4499.
238. Walling, C. *Accounts of Chemical Research* **1975**, 8, (4), 125-131.
239. Zotti, G.; Zecchin, S.; Schiavon, G.; Louwet, F.; Groenendaal, L.; Crispin, X.; Osikowicz, W.; Salaneck, W.; Fahlman, M. *Macromolecules* **2003**, 36, (9), 3337-3344.
240. Reuter, K.; Nikanorov, V. A.; Bazhenov, V. M. EP Nr. 1 375 560. 2002.
241. Shan, J.; Kitamura, Y.; Yoshizawa, H. *Colloid and Polymer Science* **2005**, 284, (1), 108-111.
242. Kawai, T.; Nakazono, M.; Yoshino, K. *Journal of materials Chemistry* **1992**, 2, (9), 903-906.
243. Harima, Y.; Jiang, X.; Kunugi, Y.; Yamashita, K.; Naka, A.; Lee, K. K.; Ishikawa, M. *Journal of Materials Chemistry* **2003**, 13, (6), 1298-1305.

244. Pettersson, L. A. A.; Ghosh, S.; Inganäs, O. *Organic Electronics* **2002**, 3, (3-4), 143-148.
245. Kim, J. Y.; Jung, J. H.; Lee, D. E.; Joo, J. *Synthetic Metals* **2002**, 126, (2-3), 311-316.
246. Touwslager, F. J.; Willard, N. P.; Leeuw, D. M. d. *Synthetic Metals* **2003**, 135-136, 53-54.
247. Louwet, F.; Groenendaal, L.; Dhaen, J.; Manca, J.; van Luppen, J.; Verdonck, E.; Leenders, L. *Synthetic Metals* **2003**, 135-136, 115-117.
248. Ashizawa, S.; Horikawa, R.; Okuzaki, H. *Synthetic Metals* **2005**, 153, (1-3), 5-8.
249. Ouyang, J.; Xu, Q.; Chu, C.-W.; Yang, Y.; Li, G.; Shinar, J. *Polymer* **2004**, 45, (25), 8443-8450.
250. Huang, J.; Miller, P. F.; Wilson, J. S.; Mello, A. J. d.; Mello, J. C. d.; Bradly, D. C. *Advanced Functional Materials* **2005**, 15, (2), 290-296.
251. Greczynski, G.; Kugler, T.; Keil, M.; Osikowicz, W.; Fahlman, M.; Salaneck, W. R. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **2001**, 121, (1-3), 1-17.

## Danksagung

Mein Dank gilt allen, die auf jegliche denkbare Weise zur Entstehung und Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Insbesondere möchte ich mich bei *Frau Prof. Dr. Katharina Landfester* für die anspruchsvolle und interessante Aufgabenstellung, sowie für die hervorragende und freundliche Betreuung bedanken.

Außerdem danke ich

*Herrn Prof. Dr. Gerhard Taubmann* (Institut für Theoretische Chemie) für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens.

*Herrn Dr. Ulrich Ziener* für die freundliche Unterstützung und hervorragende Betreuung.

*Frau Dr. Anna Musyanovych* für die tollen gemeinsamen drei Bürojahre, das Korrekturlesen und Deine überwältigende Hilfsbereitschaft. Ich bin mir sicher, Du bist eine tolle Mama und weiterhin viel Erfolg bei deiner Habilitation.

*Frau Marlies Fritz* und *Frau Elvira Kaltenecker-Zeisberger* für zahlreiche TGA- und DSC-Messungen, *Herrn Mike Wendel* für die GPC-Messungen, *Samuel Blessing* für die WAXS-Messungen, *Günther Weber* sowie *Andreas Kreyes* für die Synthese von Hilfschemikalien sowie *Frau Magdalene Zimmermann* für die vielen Bestellungen.

*Herrn Prof. Dr. Paul Walther*, *Herrn Eberhard Schmid* und *Herrn Reinhold Weih* (Zentrale Einrichtung Elektronenmikroskopie) für ihre Zeit und freundliche Unterstützung in allen technischen TEM- und REM-Fragen, sowie *Herrn Karl-Heinz Spohn* für die Festkörper-NMR-Messungen.

Meinen Mitarbeiterpraktikanten *Tobias Müller*, *Christos Triantafillidis*, *Christian Wohnhaas* und *Walther Lauko* für ihr Engagement und ihre zahlreichen Ergebnisse, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben

*Frau Christine Urban* für die gute Organisation und die Unterstützung in Organisationsfragen.

Allen Angehörigen des Instituts für Organische Chemie III danke ich für ein angenehmes Arbeitsklima.

Dabei herausheben möchte ich meine Bürokollegen *Hendrik Frank*, *Eyk Schreiber* und *Daniel Caterbow*.

Ganz besonders lieber Dank geht an meine Freundin *Anja*, auf deren liebevolle und tatkräftige Unterstützung ich jederzeit zählen konnte.

Meiner Schwester *Nicole* für ihre schwesterliche Motivation und sonstige Unterstützung.

Ein besonderer Dank gilt meinen Eltern, die mich stets motiviert und mich in allen meinen Plänen unterstützt haben.

## Lebenslauf

**Marcel Hermann Sebastian Ruppert**

**Am Sportplatz 8**

**89250 Senden**

**geboren am 19. Dezember 1979**

**in Ulm**



### Hochschule

12/2005-05/2009

**Promotion an der Universität Ulm**

Institut für Organische Chemie III, Prof. Dr. Katharina Landfester  
*Thema der Dissertation:* „Synthese bioabbaubarer Polymerpartikel  
sowie Herstellung von Dispersionen mit leitfähigem Polymer in Mi-  
niemulsion“

04/2003-09/2005

**Chemie-Studium an der Universität Ulm**

*Diplom:* 10/2005

*Thema der Diplomarbeit:* Enantioselektive Kristallisation von DL-  
Threonin und Verkapselung von Vitamin C und E

10/2000-03/2003

**Chemie-Studium an der Universität Ulm**

Vordiplom

### Zivildienst

09/1999-07/2000

Lebenshilfe Ulm/Neu-Ulm e.V.

### Schule

06/1999

Allgemeine Hochschulreife

09/1990-06/1999

Illertal-Gymnasium Vöhringen (Bayern)

09/1986-07/1990

Volksschule in Ay (Bayern)

## Wissenschaftliche Publikationen

### Publikationen

1. M. Ruppert, A. Musyanovych, C. Weiss, U. Ziener, K. Landfester, Encapsulation of  $\alpha$ -Toco-pherol via miniemulsion technique, in preparation.
2. M. Ruppert, U. Ziener, K. Landfester, Fabrication of biocompatible and biodegradable nanoparticles in miniemulsion, in preparation.
3. M. Ruppert, U. Ziener, K. Landfester, Synthesis of doped poly-(ethylenedioxythiophene) particles in aqueous miniemulsion, in preparation.

### Poster

1. Polymerization of ethylenedioxythiophene (EDOT) via Fenton's reagent in miniemulsion  
  
M. Ruppert, U. Ziener, K. Landfester, SFB-Meeting "Trends in Nanoscience"; Kloster Irsee, 24/07/2007-28/07/2007.
2. Polymerization of 3,4-ethylenedioxythiophene in miniemulsion with Fenton's reagent  
  
M. Ruppert, U. Ziener, K. Landfester, Particles 2008: Particle Synthesis, Characterization and Particle-Based Advanced Materials; Orlando/Florida, 10/05/2008 – 13/05/2008.

## Erklärung

Diese Dissertation wurde in der Zeit von Dezember 2005 bis Mai 2009 am Institut für Organische Chemie III - Makromolekulare Chemie und Organische Materialien der Universität Ulm erstellt.

Hiermit erkläre ich, dass ich diese Arbeit selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe. Alle Stellen, die dem Wortlaut oder dem Sinn gemäß anderen Arbeiten entnommen wurden, sind durch Angabe der Quellen kenntlich gemacht.

Ulm, den 25.05.2009

---

Marcel Ruppert