
Funktionalisierte, superparamagnetische Magnetit-Nanopartikel zum Einsatz in polymeren Kompositmaterialien

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover
zur Erlangung des Grades

DOKTOR DER NATURWISSENSCHAFTEN

Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Chem. Timo Steinke

geboren am 29.03.1982 in Hannover

2013

Referent:	Prof. Dr. Robert H. Schuster
Korreferent:	Prof. Dr. Peter Behrens
Tag der Promotion:	11.02.2013

Erklärung zur Dissertation

Hierdurch erkläre ich, dass ich meine Dissertation mit dem Titel „**Funktionalisierte, superparamagnetische Magnetit-Nanopartikel zum Einsatz in polymeren Kompositmaterialien**“ als Mitarbeiter des Deutschen Instituts für Kautschuktechnologie e.V. in Hannover selbstständig verfasst und alle benutzten Hilfsmittel und Quellen sowie gegebenenfalls zur Hilfeleistung herangezogene Institutionen vollständig angegeben habe.

Die Dissertation wurde nicht schon als Masterarbeit, Diplomarbeit oder andere Prüfungsarbeit verwendet.

Hannover, 15.10.2012

Dipl.-Chem. Timo Steinke

Kurzzusammenfassung

Um dem gesteigerten Interesse nach Energieeffizienz, neuen Technologien, Down-Sizing und Erhöhung von Komfort und Qualität zu begegnen, sind herkömmliche Materialien nur noch bedingt geeignet. Aus diesem Grund liegt ein Hauptaugenmerk der modernen Wissenschaft auf der Entwicklung und Herstellung von Smart-Materials. Diese neuen Materialien bestehen aus einer Kombination von Nanotechnologie mit bekannten Materialien und vereinigen mehrere chemische und physikalische Eigenschaften ineinander, wodurch neue Funktionalitäten oder sogar völlig neue Eigenschaften geschaffen werden. Ein breites Feld belegen hierbei schaltbare Materialien, die eine oder mehrere physikalische Eigenschaften bei Energiezufuhr reversibel variieren können, wie zum Beispiel ihre spektrale Absorption, ihre Lichtbrechung, ihre Leitfähigkeit oder auch ihre Härte und Dämpfungseigenschaften.

In dieser Arbeit wurden durch die Kombination von superparamagnetischen Magnetit-Nanopartikel mit verschiedenen Polymeren magnetisch aktive Elastomere (MAEs) hergestellt, die unter dem Einfluss eines externen Magnetfeldes ihre viskoelastischen Eigenschaften spontan, stufenlos und reversibel ändern.

Um die eingesetzten Magnetit-Nanopartikel, welche durch eine Kopräzipitation von Eisenchloriden mittels Natronlauge hergestellt wurden, für ihren Einsatz zu optimieren, wurde zunächst eine Studie zu einigen Reaktionsparametern und ihrem Einfluss auf die Partikelgröße und deren Verteilungsfunktion angefertigt. Aufgrund der erhaltenen Erkenntnisse wurde anschließend ein Reaktor zur kontinuierlichen Herstellung der Partikel gebaut und in Betrieb genommen.

Da Nanomaterialien im Allgemeinen stark zu Agglomeration neigen, wurden verschiedene chemische Funktionalisierungen der Partikel durchgeführt, welche die Agglomerationsneigung verringern und zudem zu einer besseren Dispergierbarkeit und Anbindung der Partikel in den Polymeren beitragen. Hierbei wurden verschiedene Organosilane und Ölsäure verwendet, von denen ein besonderes Augenmerk auf die Funktionalisierung mit n-Octyltriethoxysilan (Si-208) gelegt wurde.

Aus den funktionalisierten Magnetit-Nanopartikeln wurden polymere Kompositmaterialien auf Basis von Polymethylmethacrylat (PMMA), Silikonkautschuk und Naturkautschuk hergestellt, welche verschiedene magnetische Eigenschaften aufweisen und sich in ihren viskoelastischen Eigenschaften reversibel variieren lassen. Weiterhin wurden Untersuchungen zu der Vorausrichtung der Partikel in den Elastomeren durch ein externes Magnetfeld während der Vernetzung durchgeführt, und der Effekt dieser Vorausrichtung auf die Eigenschaften der MAEs untersucht.

SCHLAGWÖRTER: Smart-Materials, Magnetit-Nanopartikel, magneto-rheologische Elastomere

Abstract

For the general economic interests in energy efficiency, new technologies, down-sizing and advancement of comfort and quality, conventional materials are of limited suitability. For this reason one main aspect of new technology is development and production of smart materials, which combine nanotechnology with common materials. These materials realize a combination of different chemical and physical properties whereby new functionalities and properties occur. Especially materials with switchable properties under supply of energy, which can vary reversible one or more physical characteristics like spectral absorption, refraction, conductivity, hardness or damping properties, are of important interest.

In this work a combination of superparamagnetic magnetite-nanoparticles with different polymers was realized to create magneto active elastomers (MAEs), which vary their viscoelastic properties spontaneous, continuous and reversible influenced by an external magnetic field.

The inserted magnetite-nanoparticles were synthesized by a coprecipitation method, using ferrous and ferric chloride precipitated by sodium hydroxide solutions. For the optimization of the particles a study of the reaction parameters and their influence on size and size-distribution of the nanoparticles was made. Based on the received data a reactor for continuous production of the material was developed and commissioned.

Because of the high tendency to agglomerate which nanomaterials show, different chemical functionalizations of the particle surface were accomplished and analyzed to lower the agglomeration and improve the dispersability and the matrix-bonding of the particles. Different silanes and oleic acid were used with a special concern on n-octyltriethoxysilane (Si-208).

The functionalized magnetite-nanoparticles were used to produce polymeric composites based on polymethyl methacrylate (PMMA), silicon rubber and natural rubber. These composites show different magnetic and variable viscoelastic properties. During further research the effects of prealignment of the particles by a magnetic field while cross linking of the polymer and the importance on the switchable properties were investigated.

KEY WORDS: smart materials, magnetite-nanoparticles, magneto-rheological elastomers

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mich auf meinem Weg begleitet und unterstützt haben.

Ich danke zuerst Prof. Dr. Robert H. Schuster für die Betreuung meiner Arbeit, die Möglichkeit diese am Deutschen Institut für Kautschuktechnologie anzufertigen, die angeregten und lehrreichen Diskussionen, sowie die schöne Zeit.

Im Weiteren möchte ich Prof. Dr. Peter Behrens für die Übernahme des Korreferats und meine Diplomzeit in seinem Arbeitskreis danken.

Ebenso möchte ich Prof. Dr. Jürgen Caro danken für die Übernahme des Amtes als Drittprüfer und Prüfungsleiter.

Ich möchte zudem Prof. Dr. Ulrich Giese danken für die Chancen und die viele Hilfe die er mir zunächst als mein Abteilungsleiter und später als Institutsleiter zuteilwerden ließ.

Meinen Projektpartnern danke ich für die Unterstützung und die konstruktive Kritik, die mich auf viele neue Ideen brachte, und ab und zu auch wieder auf den richtigen Weg.

Besonderer Dank gilt hierbei Dr. Thomas Alshuth, der nicht nur das Projekt am Laufen hielt, sondern auch mit viel Rat und Tat einen wesentlichen Beitrag zum Gelingen meiner Arbeit leistete.

Ebenso gilt ein großer Dank Piotr, Jenny und Peter, mit denen zusammen es eine Freude war ein Team zu bilden, die mich in Vielem tatkräftig unterstützt haben, aber besonders Piotr danke ich für die tolle Zeit im Labor und Büro.

Ich danke ebenso allen, die mich bei den vielseitigen Messungen unterstützt haben:

Gabi, die mir das TEM näher brachte und mir bei den vielen Widrigkeiten half,

Dr. Dirk Menzel von der TU Braunschweig, der die SQUID-Messungen für mich anfertigte,

Dr. Christine Menneking aus der anorganischen Chemie, die mir die DLS-Messungen anfertigte,

Prof. Dr. V. Šepelák von der TU Braunschweig, der mir die Mössbauer-Spektren erstellte und erläuterte,

Markus der das Rheometer nicht nur einmal für mich umbaute,

Stefan mit seinem CT, auch wenn mich die Probenpräparation fast in den Wahnsinn trieb,

Ulli die mittels Elektrosinning für kleine Fasern sorgte,

Bärbel und Silvia die mir bei TGA und DSC halfen,
und natürlich allen anderen fleißigen und geduldigen Helfern vom DIK, nicht die zu vergessen, die im Hintergrund immer alles am Laufen hielten, besonders Karin.
Ein großer Dank geht vor allem an das Kultbüro und Nachbarn. Ohne Euch hätte ich das Niveau nie halten können.

Ich möchte meinen Eltern danken, die mich auf meinem langen und anstrengenden Weg immer voll unterstützt haben und mir dies alles erst ermöglicht haben.

Abschließend möchte ich meiner Freundin Britta danken, dass sie immer für mich da war, egal wie es mir ging und diesen Weg mit mir gemeinsam gegangen ist. Sie trägt einen großen Anteil daran, dass ich diese Arbeit fertiggestellt habe!

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung.....	1
1.1.	Motivation und Zielsetzung	3
2.	Stand des Wissens.....	4
2.1.	Nanomaterialien	5
2.1.1.	Theorie der Partikelbildung	7
2.2.	Magnetismus	10
2.2.1.	Superparamagnetismus	13
2.3.	Magnetit	15
2.4.	Magnetische Nanopartikel	16
2.4.1.	Anwendungen von magnetischen Nanopartikeln	18
2.4.2.	Herstellung von Magnetit-Nanopartikeln	19
2.5.	Oberflächenfunktionalisierung.....	20
2.5.1.	Funktionalisierung von Magnetit.....	21
2.6.	Polymere	22
2.6.1.	Kautschuke.....	24
2.6.2.	Elastomere	25
2.6.3.	Füllstoffe.....	26
2.7.	Magnetorheologischer Effekt.....	26
2.7.1.	Magnetorheologische Flüssigkeiten	27
2.7.2.	Magnetisch-Aktive Elastomere.....	28
2.7.3.	Stand der Forschung: Magnetisch aktive Elastomere.....	29
2.8.	Elektrospinning	30
3.	Analytische Methoden	31
3.1.	Mössbauer Spektroskopie	31
3.2.	SQUID.....	32
3.3.	Röntgen-Pulverdiffraktometrie	33
3.4.	Transmissionselektronenmikroskopie.....	35
3.5.	Rasterelektronenmikroskopie.....	36
3.6.	Dynamische Licht Streuung.....	36
3.7.	Rheometermessungen	38
3.8.	Infrarotspektroskopie	39

3.9.	Thermoanalyse.....	40
3.9.1.	Thermogravimetrie.....	40
3.9.2.	Differentielle Leistungs Kalorimetrie	41
3.10.	Computertomographische Untersuchungen.....	42
4.	Präparative Methoden	44
4.1.	Magnetit-Nanopartikel.....	44
4.1.1.	Synthese von Magnetit-Nanopartikeln.....	44
4.1.2.	Variation der Reaktionsparameter.....	45
4.1.3.	Synthese von Magnetit-Nanopartikeln im kontinuierlichen Reaktor.....	46
4.2.	Funktionalisierung von Magnetit-Nanopartikeln	48
4.2.1.	Funktionalisierung mit Dynasylan MEMO.....	48
4.2.2.	Funktionalisierung mit TEOS	49
4.2.3.	Funktionalisierung mit Si-208.....	49
4.2.4.	Funktionalisierung mit Ölsäure	50
4.3.	Herstellung der Kompositmaterialien.....	50
4.3.1.	Polymerisation von PMMA mit Magnetit-Nanopartikeln.....	51
4.3.2.	Hybridfasern aus PMMA-Magnetit Hybridmaterial	51
4.3.3.	Magnetit-Nanopartikel Aufschlämmungen mit Silikonöl.....	51
4.3.4.	Magnetit-Nanopartikel mit Si-208 in Silikonkautschuk	52
4.3.5.	Magnetit-Nanopartikel mit Si-208 in Naturkautschuk.....	53
5.	Ergebnisse und Diskussion.....	55
5.1.	Charakterisierung der Magnetit-Nanopartikel.....	55
5.1.1.	Analytik von Magnetit-Nanopartikeln	56
5.1.2.	Variation der Syntheseparameter	65
5.1.3.	Zusammenfassung der Parameterstudie	84
5.1.4.	Kontinuierliche Partikelherstellung.....	85
5.2.	Funktionalisierung von Magnetit.....	88
5.2.1.	Funktionalisierung mit Dynasylan [®] MEMO.....	88
5.2.2.	Funktionalisierung mit TEOS	89
5.2.3.	Funktionalisierung mit Ölsäure	91
5.2.4.	Funktionalisierung mit Si-208.....	91
5.2.5.	Einfluss der Funktionalisierung auf die Phasenumwandlung	94
5.3.	Einarbeiten in PMMA	94

5.3.1.	Elektrogesponnene Magnetit-PMMA-Hybridfasern	96
5.4.	Untersuchungen zum Einmischen von Magnetit in Silikonöl.....	98
5.4.1.	Herstellung von Magnetit-Silikonöl-Suspensionen	99
5.4.2.	Vergleich der Systeme	100
5.4.3.	Zusammenfassung der Ergebnisse.....	102
5.5.	Untersuchungen zu Magnetit in Silikonkautschuk	102
5.5.1.	Vergleich der unausgerichteten Proben	103
5.5.2.	Untersuchung der ausgerichteten Proben	104
5.5.3.	Magnetische Eigenschaften der Probe mit 100 phr Füllgrad.....	108
5.5.4.	Zusammenfassung	110
5.6.	Untersuchungen zum Einarbeiten in Naturkautschuk.....	111
5.6.1.	Untersuchung der Härte von NR-Kompositen.....	111
5.6.2.	Untersuchung der magnetorheologischen Eigenschaften	113
5.6.3.	Zusammenfassung	117
6.	Zusammenfassung und Ausblick	118
7.	Literaturverzeichnis.....	122
8.	Anhang.....	133
8.1.	Zusammengefasste Mittelwerte der Magnetitherstellung	133
8.2.	IR-Spektrum von PMMA mit Dynasylan [®] MEMO-Magnetit.....	134
8.3.	IR-Spektrum von Magnetit mit Dynasylan [®] MEMO.....	134
8.4.	Abkürzungsverzeichnis	135
8.5.	Verwendete Formelzeichen.....	136
8.6.	Magnetische Einheiten und Umrechnungsfaktoren	139
9.	Lebenslauf.....	140
10.	Liste der wissenschaftlichen Veröffentlichungen.....	141
10.1.	Texte	141
10.2.	Posterbeiträge	141
10.3.	Vorträge	142

1. Einleitung

Nanostrukturierte Materialien sind nicht nur ein wesentlicher Teil der Natur, wo sie funktionell in verschiedensten Teilen von Organismen zu finden sind (1) (2) (3) (4) (5) wie auch als Schwebstoffe in Luft und Wasser, (6) sie haben sich in den letzten Jahrzehnten besonders als ein wesentlicher Teil der Nanotechnologie etabliert. So wurden durch den Einsatz von Stoffen, die in einer oder mehreren Dimensionen einen nanoskaligen Maßstab besitzen, viele große Fortschritte im High-Tech-Bereich erzielt, da diese Materialien besondere physikalische und chemische Eigenschaften aufweisen, die sie auf makroskopischer Ebene so nicht zeigen. (7) Zum Beispiel können optische, elektrische, thermische und magnetische Eigenschaften sich nicht nur verändern lassen, sondern über die Größe der Materialien in weiten Bereichen einstellen lassen. (8) Eine weitere Möglichkeit, die Nanomaterialien bieten ist ihr Einsatz in verschiedenen Matrices als Nanokomposite, welche bereits durch relativ geringe Volumenanteile von zugesetzten Nanomaterialien charakteristisch veränderte Eigenschaften zeigen. Zum Beispiel die Verstärkung der mechanischen Eigenschaften von Polymeren durch Nanopartikel wie Ruß oder Kieselsäure, die Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit durch Zusatz von Carbon-Nanotubes oder die Reduzierung des Transports von Gasen und Flüssigkeiten in Polymeren durch Nanoplättchen.

Ein erst kürzlich eröffnetes Forschungsfeld stellt die Wechselwirkungen von Nanopartikeln mit magnetischen Eigenschaften in Elastomeren in den Vordergrund, wie zum Beispiel das in dieser Arbeit behandelte Thema der magnetisch aktiven Elastomere, welche einer neuen Klasse von Materialien mit schaltbaren mechanischen Eigenschaften angehören. Hierzu wurde schon länger an superparamagnetischen Nanopartikeln besonders auf Basis von Eisenoxiden, wie zum Beispiel Magnetit, Maghämite aber auch verschiedensten Ferriten, mit großem Interesse geforscht. Diese sind nicht nur von grundlegendem wissenschaftlichem Interesse, sondern auch für Massenspeichermedien, (9) medizinische Anwendungen wie Drug-Delivery, (10) (11) Krebstherapie (12) oder als Kontrastmittel für magnetische Resonanz Tomographie (MRT), (13) (14) (15) als magnetische Tinten für Drucker, (16) für die Katalyse, (17) (18) in magnetorheologischen Flüssigkeiten und Elastomeren, (19) aber auch zum Einsatz in Sensoren und Aktuatoren geeignet.

Um das gesamte Potential von Nanomaterialien auszuschöpfen und größtmögliche Effekte zu erhalten, ist es wichtig die Form und Größe der Nanomaterialien gezielt einstellen zu können und durch Struktur-Eigenschaftsbeziehungen zu verbinden. Im Falle von Nanokompositen ist zudem eine möglichst einheitliche Verteilung der Partikel wichtig, da die Wirkung von Nanomaterialien vom Grad der Dispersion und Distribution abhängen. Im Weiteren sind zum genauen Verständnis der Eigenschaften magnetischer Nanomaterialien Studien zu ihrer Stabilität in verschiedenen Medien, ihrer physikalischen Eigenschaften und einer möglichen Funktionalisierung der Oberfläche notwendig, um sie letztendlich zu hochwertigen Kompositmaterialien verarbeiten zu können.

Da die Dispergierung und Ausrichtung der Partikel in polymeren Werkstoffen, aufgrund der starken Neigung der Partikel zur Agglomeration, eine große Herausforderung darstellt, ist eine Funktionalisierung der Partikel mit auf die Matrix zugeschnittenen funktionellen Gruppen, erforderlich. So können funktionalisierte Magnetit-Nanopartikel mittels Klick-Chemie als Enzymträger für die Biotechnologie und Medizin sowie mit diversen organischen oder metallorganischen Molekülen als Katalysatoren dienen, (20) wobei der Einsatz magnetischer Nanopartikel als Trägermaterialien zum einen eine hohe aktive Oberfläche bietet, und zum anderen eine effektive Möglichkeit der Rückgewinnung durch magnetische Separation ermöglicht.

Durch die Herstellung von Kompositmaterialien aus funktionalisierten Nanopartikeln und einer geeigneten flüssigen oder festen Matrix können neue funktionelle Materialeigenschaften erhalten werden. So fungieren die Nanopartikel zum einen als verstärkende Füllstoffe wie Ruß oder Kieselsäure, können aber auch neue Eigenschaften wie zum Beispiel eine antibakterielle Wirkung oder magnetische Eigenschaften integrieren.

Im Fall von magnetischen Nanopartikeln wird meist von magnetorheologischen Elastomeren (MREs) gesprochen, was sich terminologisch auf die zuvor entwickelten magnetorheologischen Flüssigkeiten bezieht, (21) bei denen es sich um stabile Suspensionen von funktionalisierten magnetischen Nanopartikeln in zumeist organischen Lösungsmitteln oder Ölen handelt. Da sich das Verhalten der Nanopartikel in elastomeren Netzwerken jedoch von dem in Flüssigkeiten unterscheidet, und besonders Polymer-Partikel-Wechselwirkungen, sowie der Einfluss der Viskosität und des Vernetzungsgrads des Polymeren gegenüber Partikel-Partikel-Wechselwirkungen stark in den Vordergrund treten, ist für diese Materialien der Begriff Magnetisch-Aktive-Elastomere (MAEs) treffender. Die aus diesem noch wenig erforschten Gebiet entstehenden Materialien könnten zum Bau von Aktuatoren, also Bauteilen, die Energieflüsse, Massen- oder Volumenströme zielgerichtet einstellen, eingesetzt werden. (22) Besonders Bauteile wie semiaktive Lagerelemente, Buchsen oder Aufhängungen mit variabler Steifigkeit, die zum Beispiel im Automobilbau eingesetzt werden, könnten durch den Einsatz von funktionellen Nanokompositen verbessert werden. (23) (24) Zudem können mit MAEs variable Dämpfungselemente gebaut werden, deren Funktion auf einer Verschiebung der Überhöhungsfunktion im Material durch das angelegte Magnetfeld, und somit der gedämpften Frequenz, beruht.

Es sind zwar einige Studien und Veröffentlichungen zu verschiedenen Anwendungen von MAEs angefertigt worden, jedoch sind zum Zeitpunkt dieser Arbeit keine marktreifen Produkte bekannt. Im Weiteren sind die bisher zur Herstellung von MAEs verwendeten magnetischen Partikel hauptsächlich Reineisenpartikel im Mikrometer-Maßstab, welche wiederum als Fehlstellen wirken können, wodurch die Lebensdauer von Elastomerbauteilen verringert wird, und Remanenz zeigen, was die Schalteigenschaften verschlechtert. Aus diesen Gründen ist eine Erforschung von MAEs, beruhend auf alternativen nanopartikulären Stoffen und eine Optimierung dieser Systeme für den Einsatz erforderlich.

1.1.Motivation und Zielsetzung

Der aktuelle Stand der Technik zeigt, dass ein großes Potential für reversibel schaltbare Dämpfungselemente, Aktuatoren und diverse andere Anwendungen auf Basis von magnetisch-aktiven Elastomeren besteht, jedoch kein praktikables und wirtschaftlich rentables Material auf dem Markt vorhanden ist, um diese zu produzieren.

Um großtechnisch einsetzbare MAEs zu entwickeln, sollen in dieser Arbeit superparamagnetische Magnetit-Nanopartikel hergestellt werden, welche aufgrund der Synthesebedingungen, sowie der kostengünstigen Ausgangsmaterialien das Potential für eine wirtschaftliche Herstellung von MAEs haben. Die Herstellungsverfahren für die Nanopartikel sollen bezüglich der Partikelgröße optimiert werden, welche einen direkten Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften dieser hat. Um die magnetischen Eigenschaften für den Einsatz in MAEs bestmöglich wählen zu können, soll eine ausgedehnte Parameterstudie zu den Synthesebedingungen bei der Magnetit-Synthese durchgeführt werden. Diese soll den Einfluss der Syntheseparameter, wie Konzentration, Temperatur, pH-Wert und Alterung auf den Partikeldurchmesser und die Breite und Lage der Größenverteilung aufzeigen. Die so erhaltenen Werte werden benötigt, um für ein potentiell Up-Scaling des Herstellungsprozesses die idealen Bedingungen zu nutzen und somit Partikel mit optimalen Eigenschaften einzusetzen. Ebenfalls soll zur Verbesserung der Synthesebedingungen ein kontinuierlicher Herstellungsprozess für die Magnetit-Nanopartikel entwickelt werden, welcher es ermöglicht für technische Produkte ausreichende Mengen der Partikel zur Verfügung zu stellen.

Eine große Hürde beim Einsatz jeglicher Nanomaterialien ist ihre starke Agglomerationsneigung, welche eine Dispersion und Distribution der Materialien stark erschwert. Um die Magnetit-Nanopartikel besser verarbeitbar zu machen, sollen Oberflächenfunktionalisierungen mit unterschiedlichen Silanen und Fettsäuren durchgeführt werden. Hierdurch sollen die Partikel zum Einen vor äußeren Einflüssen geschützt werden und zum Anderen die Agglomerationsneigung sterisch oder physikalisch verringert werden, wodurch sie einfacher in Polymeren dispergiert werden können. Im Weiteren soll durch die Funktionalisierung eine möglichst gute Anbindung der Partikel an die Matrix gewährleistet werden, um eine ungewollte Freisetzung der Partikel zu verhindern.

Als Polymere für die Herstellung von MAEs kommen bei dieser Arbeit Polymethylmethacrylat (PMMA), Naturkautschuk, sowie flüssiger zwei-Komponenten Silikonkautschuk zum Einsatz, um einen weiten Bereich möglicher Polymere abzudecken und somit potentielle Einsatzbereiche zu analysieren.

Die hergestellten magnetischen Kompositmaterialien sollen auf ihre physikalischen und speziell auf magnetorheologische Eigenschaften untersucht werden, um im Anschluss mögliche Anwendungsgebiete für diese neuen Materialien zu finden.

2. Stand des Wissens

In diesem Abschnitt wird eine Einführung in die theoretischen Grundlagen der durchgeführten Arbeiten gegeben, und der aktuelle Stand der Forschung dargelegt. Besonders wird hierbei auf Nanomaterialien eingegangen, von der Herstellung von Nanopartikeln über deren Funktionalisierung bis hin zu den verschiedenen Arten von Nanokompositen und deren Einsatzgebiete.

Es werden zunächst die Grundlagen für Nanomaterialien und besonders die Theorie zur Entstehung und zum Wachstum von Nanopartikeln betrachtet. Da es aus dem breiten Feld der möglichen Materialien und Eigenschaften für Nanomaterialien hier im Speziellen um magnetische Nanopartikel gehen soll, welche sich nicht nur für den Einsatz in Speichermedien eignen, sondern auch in der Medizintechnik und bei der Herstellung von aktiven Materialien wie magnetorheologischen Flüssigkeiten oder Elastomeren Anwendung finden, wird zu deren Verständnis im Anschluss daran eine Einführung in den Magnetismus gegeben. Diese beschäftigt sich im Speziellen mit dem für Nanopartikel wichtigen Superparamagnetismus. Nach einer Zusammenfassung der chemischen, physikalischen und kristallographischen Eigenschaften von Magnetit, welches das Hauptmaterial für die hergestellten Nanopartikel darstellt, werden auf dieser Grundlagen die magnetischen Nanopartikel genauer betrachtet, und im Zuge dessen auch der aktuelle Stand der Forschung für deren Herstellung, sowie speziell die Herstellung von Magnetit-Nanopartikeln, zusammengefasst.

Da alle Nanopartikel aufgrund ihres hohen Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnisses zum einen viel reaktiver sind als ihre analogen makroskopischen Festkörper, und zum anderen zu Agglomeration neigen, ist für einen Einsatz der Partikel eine Modifizierung, oder auch Funktionalisierung ihrer Oberfläche meist unabdingbar. Aus diesem Grund wird im nächsten Teil des Kapitels genauer auf die Methoden und Grundlagen der Funktionalisierung von Nanomaterialien eingegangen, und der Stand der Forschung in Bezug auf die Funktionalisierung von Magnetit-Nanopartikeln betrachtet.

Um die magnetischen Nanopartikel technisch einsetzen zu können, müssen sie zum einen gegen eine ungewollte Exposition geschützt werden, und zum anderen in verarbeitbare Formen gebracht werden. Hierzu eignet sich besonders die Dispersion der Partikel in einem Matrixmaterial, welches zum Beispiel eine Flüssigkeit oder ein Feststoff sein kann. Durch diese Kombination von zwei Materialien entsteht ein Kompositmaterial mit neuen Eigenschaften, welches zum einen additive Eigenschaften der Grundbestandteile zeigen kann, aber auch völlig neue Eigenschaften aufweisen kann, wie zum Beispiel die schaltbaren rheologischen Eigenschaften der in dieser Arbeit hergestellten Kompositmaterialien. Zur diesen Kompositmaterialien wird nach einer Einführung über Polymerer mit besonderem Augenmerk auf die Elastomer, sowie einer Erläuterung des magnetorheologischen Effektes, der aktuelle Stand bezüglich magnetisch-aktiven Elastomeren zusammengefasst.

2.1. Nanomaterialien

In diesem Abschnitt werden zunächst die Begrifflichkeiten geklärt, was Nanomaterialien sind, und wie sie hergestellt werden können. Anschließend wird genauer auf die, zum Verständnis der in dieser Arbeit durchgeführten Partikelsynthese wichtigen, theoretischen Betrachtungen zur Entstehung von Nanopartikeln eingegangen.

Unter dem Begriff Nanomaterialien werden im Allgemeinen mehratomige Systeme mit einer räumlichen Ausdehnung in einer oder mehreren Dimensionen unter 100 nm zusammengefasst. (25) (7) (26) Es stehen unter diesem Begriff ein breites Spektrum an unterschiedlichsten Materialien zur Verfügung, wovon einige beispielhaft im Folgenden erwähnt werden, die unterschieden werden können aufgrund ihrer räumlichen Ausdehnung in:

- 0-dimensionale oder auch iso-dimensionale Strukturen:
 - Anorganische oder organische Nanopartikel, aus z.B. Metallen, Oxiden oder Polymeren, (27) (28)
 - Ruße sowie gefällte und pyrogene Kieselsäuren als Elastomerfüllstoffe, (29)
 - Quantenpunkte, sehr kleine Partikel aus ca. 10^4 Atomen, die aufgrund ihrer Größe nur noch diskrete Energieniveaus annehmen können, (30)
 - Fullerene, sphärische Kohlenstoffmodifikationen ohne ungesättigte Valenzen. (31) (32)
- 1-dimensionale Strukturen:
 - Nanofasern, z.B. aus Zelluloseacetat (33) oder Elektrospinning, (34) (35)
 - Nanodrähte und Nanoröhren, die mittels Coelektrospinning hergestellt werden können, (36) (37) (38)
 - Carbon-Nano-Tubes (CNTs), (39)
- 2-dimensionale Strukturen
 - Graphen, (40) (41)
 - exfolierte Schichtsilikate, (42)
- 3-dimensionale Strukturen
 - Zeolite, (43)
 - Partikelnetzwerke, z.B. Rußnetzwerke in Elastomeren, (29)
 - Aerogele. (44)

All diese Materialien haben, trotz ihrer sehr unterschiedlichen chemischen, kristallographischen und physikalischen Eigenschaften, einige wichtige Gemeinsamkeiten, welche somit das Herzstück der Nanotechnologie ausmachen. Auf der Nanoskala verändert sich, da die Dimensionen der Materialien immer kleiner werden, das Verhältnisses von Volumen zu Oberfläche dahingehend, dass die spezifische Oberfläche der Materialien um einige Größenordnungen zunimmt. Daraus

resultieren Grenzflächeneffekte, die intrinsischen Materialeigenschaften wie Schmelzpunkt, Leitfähigkeit, Härte oder auch die magnetischen Eigenschaften teilweise in hohem Maße beeinflussen. Mit der Änderung der Koordinationszahl der Oberflächenatome gegenüber denen des inneren Kristallgitters, ändert sich die Symmetrie des Kristallgitters. Damit ändern sich die Zustandsdichte der Materialien und somit ihre Eigenschaften, wie zum Beispiel magnetische Eigenschaften, Leitfähigkeit der Partikeloberfläche oder das elektromagnetische Absorptionsspektrum. Ebenfalls zeigen in einer Matrix dispergierte Nanomaterialien viel höhere Wechselwirkungen als makroskopische Materialien, da die Kontaktfläche zwischen Material und Matrix stark ansteigt. So können in solchen Nanokompositen höhere, die Matriceigenschaften beeinflussende Effekte bei gleichem Füllgrad erzielt werden, oder auch gleiche Effekte bei geringerem Füllgrad, was wiederum Material spart.

Zur Herstellung von nanostrukturierten Materialien eignen sich verschiedenste chemische und physikalische Wege, die in zwei Gruppen unterteilt werden können. Dies sind zum einen die Top-Down Methoden, bei denen ein makroskopischer Festkörper durch meist mechanische Bearbeitung in nanoskalige Strukturen überführt wird. Hierzu zählen das Mahlen mit Planetenmühlen (45) (46), die Laserablation (47), die Lithographie (48), sowie das Schleifen oder Schneiden zu wenige Nanometer dicken Schichten (49). In neueren Forschungsarbeiten wurden Graphene, also eine Atomlage dicke Graphitplättchen, durch auseinanderziehen der Schichten hergestellt, (40) (41) oder Schichtsilikate durch chemisches Aufweiten der Schichten und anschließende mechanische Bearbeitung exfoliert. (42) Zum anderen können Nanomaterialien mittels Bottom-Up Methoden hergestellt werden, wobei die Strukturen aus Atomen oder kleinen Untereinheiten aufgebaut werden. Diese meist chemischen Prozesse sind zum Beispiel das Fällern von Salzen aus Lösung, (8) zu dem auch das in dieser Arbeit verwendete Verfahren der Kopräzipitation, der Mitfällung von zwei unterschiedlichen Salzen aus Lösung zählt. (27) (50) Im Weiteren zählen die Flammpyrolyse, bei der Verbindungen unter hohen Temperaturen zerlegt werden, und sich anschließend zu Partikeln neu anordnen, (51) die Reduktion von Metallsalzen und -verbindungen zu Reinmetallpartikeln, (52) (53) (54) aber auch die Herstellung von Industrieruß zu den Bottom-Up Methoden. Industrieruß wird durch Verbrennung von Erdöl in Sauerstoffunterschuss oder Thermolyse, bzw. Lichtbogensynthese organischer Substanzen wie Acetylen in Inertgasatmosphäre hergestellt, (55) was je nach Reaktionsführung auch zur Ausbildung von Fullerenen (31) oder CNTs (39) führen kann. Ebenfalls gehört die Sol-Gel-Synthese zu den Bottom-Up Methoden, bei der zunächst ein Nano-Sol in Lösung gebildet wird, welches anschließen zur Agglomeration gebracht wird bis die gewünschte Gelierung eingetreten ist. So lassen sich Partikel, Fasern oder auch dreidimensionale Netzwerke (Aerogele) aus Nanopartikel herstellen. (56) (57) Eines der wichtigsten technischen Produkte aus Sol-Gel Synthesen ist gefällte Kieselsäure, welche in vielen industriellen Bereichen Anwendung findet. (44)

2.1.1. Theorie der Partikelbildung

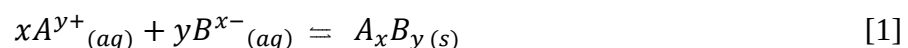
Alle Bottom-Up Methoden zur Herstellung von Nanopartikeln laufen nach einem ähnlichen Mechanismus ab, welcher anhand der, in dieser Arbeit angewendeten, Koprezipitation exemplarisch behandelt wird. Zunächst steht zu Beginn des Prozesses eine Keimbildung, welche gefolgt wird von einem Wachstum der Partikel aus freiem, nicht abreagiertem Material und einer anschließenden Reifung sowie Agglomeration der Partikel bis zu einem Abbruch der Reaktion und einer Stabilisierung der Partikel. (27) (58) (59) (60) (61)

Da bei der Koprezipitation im Allgemeinen alle oben erwähnten Prozesse nahezu gleichzeitig ablaufen, ist es schwierig diese in Untersuchungen getrennt voneinander zu betrachten. Deswegen konnten die grundlegenden Mechanismen der Koprezipitation bis heute nicht vollständig aufgeklärt werden. Im Folgenden werden somit die Theorien und bisher verstandenen Prozesse kurz erläutert.

2.1.1.1. Keimbildung

Die Grundlage der Keimbildung besteht darin, dass durch eine chemische Reaktion ein neuer Stoff entsteht, welcher nur eine sehr geringe Löslichkeit in dem Reaktionsmedium aufweist. Dadurch entsteht innerhalb kürzester Zeit eine stark übersättigte Lösung des Produkts im Reaktionsmedium, was eine Grundvoraussetzung für die spontane Bildung von kleinen Kristalliten, den Keimen darstellt. Diese Keimbildung ist maßgeblich für die Startgeschwindigkeit der Partikelbildung und auch die Anzahl der entstehenden Partikel verantwortlich. Hierbei gilt, umso höher die Übersättigung der Lösung ist, desto mehr Keime können innerhalb eines Zeitraums entstehen. Alle Prozesse, die in die globale und lokale Durchmischung der Reaktionslösung eingreifen, haben einen Einfluss auf die Übersättigung der Lösung, so zum Beispiel die Rührgeschwindigkeit und Rührergeometrie aber auch die Geschwindigkeit mit der die Reaktanten zusammengegeben werden, die Mischzeit und deren Konzentrationen. (27)

Für die Koprezipitation eignet sich eine Vielzahl von chemischen Reaktionen, hier soll als Beispiel die Addition zweier Salze (Gleichung 1) veranschaulichen, wie die aktuellen Vorstellungen zur Keimbildung sind.



Für die Reaktion wird die Gleichgewichtskonstante K_{AB} über die Aktivitäten der Ionen in der Lösung ausgedrückt:

$$K_{AB} = (a_A)^x (a_B)^y \quad [2]$$

Mit den Aktivitäten der Edukte und der Gleichgewichtskonstante wird der Grad der Übersättigung der Reaktionslösung S berechnet, der auch durch das Verhältnis von Konzentration der Lösung C zur Gleichgewichtskonzentration C_{eq} ausgedrückt werden kann:

$$S = \frac{a_A a_B}{K_{AB}} = \frac{C}{C_{eq}} \quad [3]$$

Die Differenz zwischen der Gleichgewichtskonzentration und der vorherrschenden Konzentration:

$$\Delta C = C - C_{eq} \quad [4]$$

wird als treibende Kraft für die Keimbildung angesehen, da mit steigendem ΔC die Übersättigung der Lösung ansteigt, und somit auch die Neigung zur spontanen Keimbildung. (62)

Aus der übersättigten Lösung entstehen bei der Keimbildung zunächst kleine nur aus wenigen Atomen bestehende Kristallite, welche ab einer bestimmten Mindestgröße ($R_{kritisch}$) anfangen durch Anlagerung weiterer Atome zu wachsen. (63) Unterhalb dieser Mindestgröße können sich die Keime spontan wieder auflösen, was daran liegt, dass zuerst Arbeit aufgebracht werden muss, um die stark gekrümmte Oberfläche des Keims zu bilden und stabil zu erhalten. Für viele Stoffe ist diese Oberflächenarbeit, oder auch Grenzflächenspannung, größer als der Energiegewinn durch den Übergang in die neue Phase, mit der Folge, dass die sehr kleinen Partikel sich spontan auflösen. Dieses Phänomen ist bekannt als Gibbs-Thompson-Effekt, und wird beschrieben durch die Gibbs-Thomson-Gleichung: (64)

$$\frac{p}{p_{Sättigung}} = \exp\left(\frac{R_{kritisch}}{R}\right) \quad [5]$$

Der kritische Radius, $R_{kritisch}$, ab dem ein Teilchen des Radius R stabil ist, kann mit Hilfe von Gleichung 5 über den Partialdruck der keimbildenden Substanz p , und den Sättigungsdruck der keimbildenden Substanz $p_{Sättigung}$ bestimmt werden. Ebenfalls kann $R_{kritisch}$ mit Gleichung 6:

$$R_{kritisch} = \frac{\alpha}{\Delta C} \quad [6]$$

aus der übersättigten Konzentration ΔC und dem Term α berechnet werden, der mittels der Oberflächenenergie des Teilchens σ , dem Volumen eines Atoms im Tropfen V , der Boltzmannkonstante k_B und der Temperatur beschrieben wird:

$$\alpha = \frac{2 \cdot \sigma \cdot V \cdot C_{\infty}}{k_B \cdot T \cdot \ln S} \quad [7]$$

Der kritische Radius ist auch der Grund dafür, dass es je nach chemischer und physikalischer Zusammensetzung eines Nanopartikels, eine Minimalgröße gibt, die nicht unterschritten werden kann, da sich Partikel mit $R < R_{kritisch}$ spontan wieder auflösen.

Die Aktivierungsenergie ΔG für die Bildung von Keimen kann mit Hilfe des kritischen Radius berechnet werden über (65):

$$\Delta G = \frac{4\pi\sigma R_{kritisch}^2}{3} \quad [8]$$

Woraus wiederum die Keimbildungsgeschwindigkeit R_N , also die Anzahl N der gebildeten Keime pro Volumen (V) und Zeit (t) berechnet werden kann, mittels der Formel:

$$R_N = \left(\frac{dN}{dt}\right) \frac{1}{V} = A \exp\left[\frac{-(\Delta G)}{kT}\right] = A \exp\left(\frac{-16\pi\sigma^3 V^2}{3k^3 T^3 \ln^2 S}\right) \quad [9]$$

Hierbei ist A ein Vorfaktor, der einen typischen Wert zwischen 10^{25} und $10^{56} \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-3}$ hat. Im Weiteren kann aus Gleichung 9 geschlossen werden, dass R_N vernachlässigbar klein bleibt bis eine kritische Übersättigung erreicht ist, da ein exponentieller Zusammenhang zwischen beiden besteht. (27)

2.1.1.2. Partikelreifung

Die Partikelreifung, oder auch das Partikelwachstum, schließt sich an die Keimbildung an. Hierbei wachsen die entstandenen Keime, welche die notwendige Mindestgröße erreicht haben über die Zeit an, bis das Wachstum aktiv abgebrochen wird, zum Beispiel durch eine Veränderung der Reaktionsbedingungen, wie pH-Wert oder Temperatur. Darüber hinaus beschränkt auch eine geringe Konzentration der Edukte bei hohen Umsätzen das Wachstum der Kristallite. Die Geschwindigkeit mit der das Partikelwachstum abläuft, kann hierbei entweder diffusions- oder reaktionskontrolliert sein, wobei die meisten Fällungsreaktionen diffusionskontrolliert ablaufen. Dies bedeutet, dass nicht die eigentliche Reaktionsgeschwindigkeit die Wachstumsgeschwindigkeit begrenzt, sondern die Geschwindigkeit, mit der die Edukte zu den Keimen hin diffundieren können. Somit sind bei diesen Reaktionen lokale Konzentrationsgradienten und vor allem die Temperatur entscheidend für die Wachstumsgeschwindigkeit.

Wie oft ein Edukatatom auf einen Kristalliten trifft, und somit sich die Möglichkeit für ein Wachstum bietet, kann mit Gleichung 10 beschrieben werden:

$$\frac{dr}{dt} = D\Omega \left(\frac{1}{\delta} + \frac{1}{r}\right) (C_b - C_i) \quad [10]$$

Hierbei ist r der Kristallitradius, t die Zeit, D der Diffusionskoeffizient des Eduktes, Ω das molare Volumen und δ die Schichtdicke, in der sich die Konzentration der Lösung C_b zur Konzentration über der Partikeloberfläche C_i verringert. (66) (67)

Die Wachstumsrate G der Partikel hängt mit der Übersättigung der Lösung S zusammen, hierbei gilt:

$$G = k_G S^g \quad [11]$$

Mit k_G als Geschwindigkeitskonstante für die Wachstumsrate und g als Reaktionsordnung.

Nachdem die Edukte aufgebraucht sind, beginnen die größeren Partikel auf Kosten der kleineren Partikel zu wachsen. Dieser als Ostwald-Reifung bezeichnete Prozess wird auf den Grundlagen des Gibbs-Thompson-Effektes beschrieben. (64) (68) (67) Hierbei kommt zum Tragen, dass die Grenzflächenspannung mit abnehmender Größe der Partikel zunimmt, wodurch kleine Partikel sich schneller auflösen als größere und ihr Material wiederum zum Wachstum anderer Partikel bereitstellen. Zudem herrscht zwar im Durchschnitt für alle Partikel ein Gleichgewicht zwischen Wachstum und Abbau an ihrer Oberfläche, bei den kleineren Partikeln jedoch, da sie eine höhere spezifische

Oberfläche besitzen, ist dies zum Abbau hin verschoben, und bei den großen Partikeln zum Wachstum hin, was auch aus Gleichung 10 berechnet werden kann.

2.1.1.3. Agglomeration und Stabilisierung der Partikel

Die Oberflächenenergie der Partikel hat weitere Einflüsse auf die Tendenz der Nanopartikel größere Cluster zu bilden. So ist die Oberflächenenergie, besonders aber deren elektrostatischer Anteil, dafür verantwortlich, dass sich Partikel während der Entstehung aneinander lagern und Agglomerate, chemisch verbundene Einheiten, bilden. Diese Agglomerate bilden nach den Primärpartikeln die kleinsten dispergierbaren Einheiten eines Nanomaterials, wobei für die Zerteilung der Agglomerate oft sehr große Energien aufgebracht werden müssen, weswegen die Dispergierung eines Nanomaterials meist bei den Agglomeraten endet. Durch das Bestreben der Nanomaterialien die Oberflächenenergie weiter zu verringern, bilden sich nach der Herstellung, meist bei Trocknung und/oder Lagerung der Stoffe, Zusammenschlüsse der Agglomerate, so genannte Aggregate, die mittels Van-der-Waals-Kräften, Wasserstoffbrückenbindungen und anderen physikalischen Interpartikel-Wechselwirkungen zusammengehalten werden. (69)

Um der Agglomeration der Partikel entgegen zu wirken, und somit die Dispergierbarkeit der Partikel zu verbessern, kann die Art und Verteilung der energetisch aktiven Plätze auf der Oberfläche durch eine geeignete physikalische oder chemische Funktionalisierung verändert werden. Hierbei kann eine sterische Abschirmung der Partikel voneinander durch größere Moleküle auf der Partikeloberfläche und/oder eine elektrostatische Abstoßung der Partikel untereinander durch geladene Oberflächengruppen erzeugt werden. Beide Methoden werden in Abschnitt 2.5 genauer behandelt. (50)

2.2.Magnetismus

Da sich diese Arbeit mit Nanopartikeln mit magnetischen Eigenschaften beschäftigt, und diese Eigenschaften den Kernpunkt zur Herstellung magnetisch aktiver Kompositmaterialien ausmachen, ist ein genaueres Verständnis des Magnetismus wichtig um die ablaufenden Prozesse genauer zu verstehen. Deshalb werden im folgenden Abschnitt die Grundlagen des Magnetismus, und des nur bei Nanomaterialien auftretenden Superparamagnetismus behandelt.

Der Begriff Magnetismus bezeichnet eine Kraftwirkung zwischen Magneten, also magnetisierten oder magnetisierbaren Stoffen und bewegten elektrischen Ladungen, die über magnetische Felder miteinander wechselwirken. Diese magnetischen Felder können durch geschlossene Feldlinien beschrieben werden, welche sich zwischen dem magnetischen Nord- und Südpol des Magneten erstrecken. (70) (71) (72) (8)

Festkörper reagieren auf Magnetfelder, indem die von den Elektronen der Atome erzeugten Magnetfelder sich an dem angelegten äußeren Magnetfeld ausrichten,

wodurch das gesamte Material polarisiert wird. Daher entsteht im Volumen V des magnetisierten Körpers ein magnetisches Dipolmoment m_d :

$$m_d = \int_V J dV \quad [12]$$

Die so erzeugte magnetische Polarisation J wechselwirkt nun wiederum mit dem äußeren Magnetfeld nach der Lenzschen Regel. So wird ein Magnetfeld, welches dem äußeren Magnetfeld entgegengesetzt ist, erzeugt und die magnetische Flussdichte B in dem Material verändert. Es gilt:

$$B = \mu_0 H + J \quad [13]$$

Mit der magnetischen Feldstärke H und der magnetischen Feldkonstanten μ_0 . Ebenso gilt mit der relativen Permeabilität μ_r :

$$B = \mu_r \mu_0 H \quad [14]$$

Bei magnetischen Festkörpern, deren Magnetismus nicht von elektrischem Strom erzeugt wird, wird die magnetische Kraft durch Zentren mit ungepaarten Elektronen erzeugt. Diese Elektronen stellen jedes für sich einen Elementarmagneten mit eigenem magnetischem Feld dar, welches sich im feldfreien Raum statistisch ausrichtet. Im Festkörper bilden diese Elementarmagnete begrenzte Bezirke mit gleicher Ausrichtung ihrer magnetischen Momente, die sogenannten Weisschen Bezirke, welche wiederum statistisch so verteilt sind, dass sich ihre magnetischen Momente gegenseitig aufheben, wodurch der Gesamtkörper unmagnetisch erscheint. Bei Permanentmagneten sind die Weisschen Bezirke gleich ausgerichtet und das gesamte magnetische Feld des Festkörpers entsteht durch die Kopplung aller magnetischen Momente der Elementarmagneten. Je nachdem wie diese magnetischen Momente zueinander ausgerichtet sind (Abbildung 1) werden fünf verschiedene Formen von Magnetismus unterschieden, die unter Anderem anhand der Suszeptibilität χ , einem Maß für die Wechselwirkung des Stoffes mit äußeren Magnetfeldern, und der relativen Permeabilität unterteilt werden.

In jedem Stoff sind gepaarte Elektronen vorhanden, welche nach der Lenzschen Regel ein dem äußeren Magnetfeld entgegen gerichtetes Magnetfeld erzeugen, das die magnetische Flussdichte im Material verringert. Dieses Verhalten wird jedoch aufgrund seiner schwachen Ausprägung in Anwesenheit von ungepaarten Elektronen überlagert. Sind nur gepaarte Elektronen in einem Stoff vorhanden, wird dieser als diamagnetischer Stoffe bezeichnet (Abbildung 2a) und zeigt eine negative Suszeptibilität im Normalfall zwischen -10^{-4} und -10^{-6} , sowie eine relative Permeabilität kleiner eins.

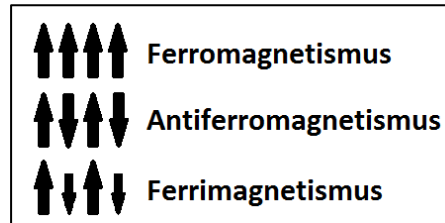


Abbildung 1: Ausrichtung der magnetischen Momente bei verschiedenen Klassen des Magnetismus.

Stoffe in denen alle ungepaarten Elektronen statistisch verteilt sind und sich die magnetischen Momente durch ein äußeres Magnetfeld gleich ausrichten lassen werden als paramagnetische Stoffe bezeichnet. Diese Stoffe verstärken (bündeln) ein äußeres Magnetfeld in ihrem Inneren (Abbildung 2b) und haben somit eine positive Suszeptibilität von 10^{-2} bis 10^{-5} und eine relative Permeabilität zwischen eins und zwei. In einem idealen Paramagneten sind die einzelnen magnetischen Momente voneinander isoliert und ein, durch ein äußeres Magnetfeld bewirktes, inneres Magnetfeld bricht durch Wärmebewegung zusammen sobald das äußere Magnetfeld entfernt wird. Aufgrund dieses Effektes nimmt der Paramagnetismus eines Stoffes mit steigender Temperatur ab. Hierbei sind verschiedene Fälle zu unterscheiden. Zum einen der Curie-Paramagnetismus, bei dem zum Beispiel d- oder f-Element-Verbindungen, aufgrund von ungepaarten Elektronen auf den ungefüllten Unterschalen, ein permanentes magnetisches Moment besitzen. Zum anderen der Pauli-Paramagnetismus der von Leitungselektronen hervorgerufen wird und der temperaturunabhängige Paramagnetismus (TUP), auch Van Vleck-Paramagnetismus.

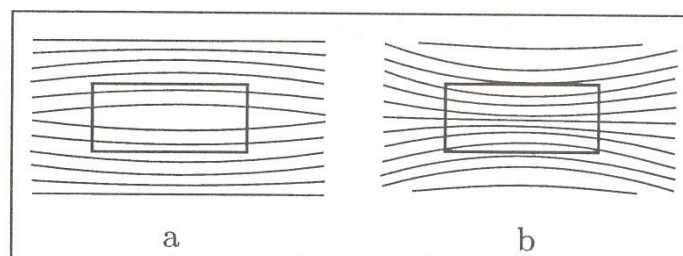


Abbildung 2: Änderung der Kraftflussdichte in Gegenwart von Materie; [a] diamagnetischer und [b] paramagnetischer Stoff. (70)

Sind die magnetischen Momente in einem Kristallgitter gleich ausgerichtet und miteinander gekoppelt, wird von einem ferromagnetischen Material gesprochen, welches im Allgemeinen eine sehr hohe Suszeptibilität und relative Permeabilität aufweist. Die Kopplung der magnetischen Momente erstreckt sich im Normalfall nicht über das gesamte Material, sondern nur über die Weiss'schen Bezirke, die sich im unmagnetisierten Zustand des Stoffes gegenseitig aufheben, wodurch das Material makroskopisch unmagnetisch scheint. Die Größe dieser Bezirke erstreckt sich von etwa $10\ \mu\text{m}$ bis $1\ \text{mm}$ linearer Ausdehnung, je nach Material und Vorbehandlung. (73) Durch

Anlegen eines äußeren Magnetfeldes können die Weisschen Bezirke gleich ausgerichtet werden, und bei Stoffen mit einer hohen Remanenz, also einer hohen Restmagnetisierung (Abbildung 4), bleibt die Magnetisierung auch nach Entfernen des äußeren Magnetfeldes erhalten. Um solch einen Stoff wieder zu entmagnetisieren, muss ein dem inneren Magnetfeld entgegen gerichtetes äußeres Magnetfeld, welches genau die Koerzitivfeldstärke besitzt, angelegt werden. Solche Stoffe, die eine große Hysterese zeigen, eignen sich besonders gut als Permanentmagnete. Wird ein ferromagnetischer Stoff über seine Curie-Temperatur erhitzt, also die Temperatur bei der die Wärmebewegung der einzelnen magnetischen Momente größer ist als ihre gegenseitige Wechselwirkung, wird dieser Stoff zu einem Paramagneten. Das in dieser Arbeit verwendete Magnetit hat zum Beispiel als Festkörper eine Curie-Temperatur von 851 K, Kobalt 1394 K, Eisen 1041 K, Nickel 633 K (74) und Gadolinium 292,5 K (19,3 °C). (75) Oberhalb der Curie-Temperatur lässt sich das magnetische Verhalten der Materialien durch das Curie-Weiss-Gesetz beschreiben. Die paramagnetische, bzw. dielektrische Suszeptibilität χ folgt in guter Näherung der Relation:

$$\chi = \frac{C}{T - T_C} \quad [15]$$

mit der Curie-Konstanten C , der Temperatur T und der stoffspezifischen Curie-Temperatur T_C .

Bei antiferromagnetischen Materialien richten sich alle magnetischen Momente spontan antiparallel zueinander aus, wodurch sie kein magnetisches Verhalten zeigen. Dieser Effekt nimmt mit steigender Temperatur durch die Wärmebewegung der magnetischen Momente ab und die Materialien zeigen zunehmend Ferrimagnetismus. Antiferromagnete gehen ab einer materialspezifischen Temperatur, der Neel-Temperatur, in einen paramagnetischen Zustand über.

Bei ferrimagnetischen Materialien, wie zum Beispiel Magnetit, sind mehrere verschiedene Zentren mit unterschiedlichen magnetischen Momenten im Material vorhanden. Gleichartige Zentren richten sich spontan parallel zueinander aus während sich die unterschiedlichen Zentren spontan antiparallel zueinander ausrichten (Siehe Abbildung 1). Somit zeigt ein ferrimagnetisches Material die gleichen Eigenschaften wie ein Ferromagnet, jedoch mit einer absoluten Magnetisierung die nicht gleich der Summe der einzelnen magnetischen Momente ist.

2.2.1. Superparamagnetismus

Ein besonderer Effekt, der durch die Partikelgröße des magnetischen Materials bestimmt wird und somit nur bei Nanomaterialien auftritt, ist der Superparamagnetismus. Dieser tritt auf, wenn die einzelnen Partikel eines ferro- oder ferrimagnetischen Materials so klein werden, dass jeder Partikel nur noch aus einer einzigen magnetischen Domäne, einem Weisschen Bezirk, besteht. Ab dieser Größe geht das Material in einen superparamagnetischen Zustand über, wie zum Beispiel Magnetit unter 6 nm. (76) Dieser Effekt, der umso eher auftritt, je geringer die magnetische Anisotropie, das Vorliegen einer magnetischen Vorzugsrichtung oder –

ebene, eines magnetischen Materials ist, zeigt sich makroskopisch in einem paramagnetischen Verhalten schon weit unterhalb der Curie-Temperatur des Materials. Das heißt, ein äußeres Magnetfeld wird von dem Material verstärkt, in Abwesenheit dieses Feldes entmagnetisiert sich das Material jedoch spontan. Dieser Effekt beruht nicht wie bei einem Paramagneten auf der Wärmebewegung der einzelnen magnetischen Momente, sondern auf der Wärmebewegung der Magnetisierungsrichtung der einzelnen Domänen (Partikel). Deren magnetische Ausrichtung im Raum kann sich frei bewegen, ohne dass sich dabei der Partikel an sich bewegt (Abbildung 3).

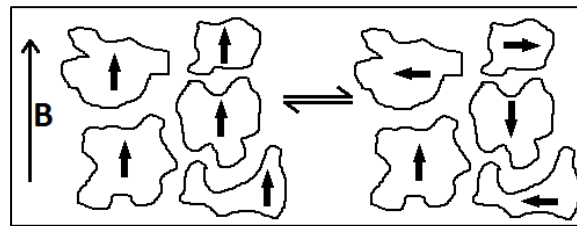


Abbildung 3: Schematische Darstellung des superparamagnetischen Effektes. Links: Ausrichtung der Weisschen Bezirke entlang der Magnetfeldrichtung eines äußeren Magnetfeldes; Rechts: Statistische Verteilung ohne äußeres Magnetfeld.

Die Relaxationszeit τ des Moments eines Partikels kann mittels der Néel-Brown-Gleichung [16] berechnet werden (77):

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{K_{eff}V}{k_B T}\right) \quad [16]$$

mit $\tau_0 \approx 10^{-9}$ s, k_B als Boltzmann-Konstante, T als Temperatur, V als Teilchenvolumen und K_{eff} als Anisotropiekonstante.

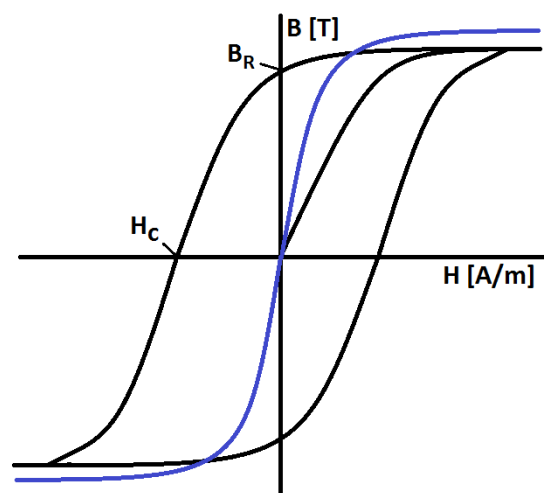


Abbildung 4: Schematische Darstellung einer Magnetisierungskurve eines superparamagnetischen Materials (Blau) und eines ferromagnetischen Materials (Schwarz). Gekennzeichnet sind die Remanenz (B_R) und die Koerzitivfeldstärke (H_C).

Superparamagnetismus entsteht unterhalb der Curie-Temperatur, oberhalb derer das Material in einen echten paramagnetischen Zustand übergeht. Nach Unten ist der superparamagnetische Temperaturbereich durch die sogenannten Blocking-Temperatur begrenzt, unterhalb derer die einzelnen Domänen nicht mehr die thermische Energie besitzen, um spontan ihre Magnetisierungsrichtung zu verändern, was direkt aus der Néel-Brown-Gleichung [4] berechnet werden kann. In diesem Temperaturbereich haben superparamagnetische Materialien keine Remanenz und zeigen auch keine Hysterese in ihren Magnetisierungskurven (Abbildung 4).

Der Superparamagnetismus ist für das magnetische Verhalten der in dieser Arbeit verwendeten Magnetit-Nanopartikel verantwortlich.

2.3.Magnetit

Die in dieser Arbeit hergestellten, funktionalisierten und zu Kompositmaterialien verarbeiteten Partikel bestehen aus Magnetit. Hierbei handelt es sich um eine Form des Eisenoxids mit der stöchiometrischen Zusammensetzung Fe_3O_4 , welche in einer inversen Spinellstruktur kristallisiert. (78) (79) (80) (81) (82) Bei den Spinellen bilden die Sauerstoffatome eine kubisch dichteste Kugelpackung, in der je Formeleinheit acht Tetraederlücken und vier Oktaederlücken vorhanden sind. Die Eisenionen liegen in zwei verschiedenen Oxidationsstufen vor, ein Drittel der Eisenionen besitzt die Oxidationsstufe +2 und belegen ein Viertel der Oktaederlücken, die restlichen zwei Drittel der Eisenionen besitzen die Oxidationsstufe +3 und belegen je zur Hälfte ein Viertel der Oktaederlücken und ein Achtel der Tetraederlücken. Somit ergibt sich die genaue Formel für Magnetit als $\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{2+}]\text{O}_4$ (Abbildung 5).

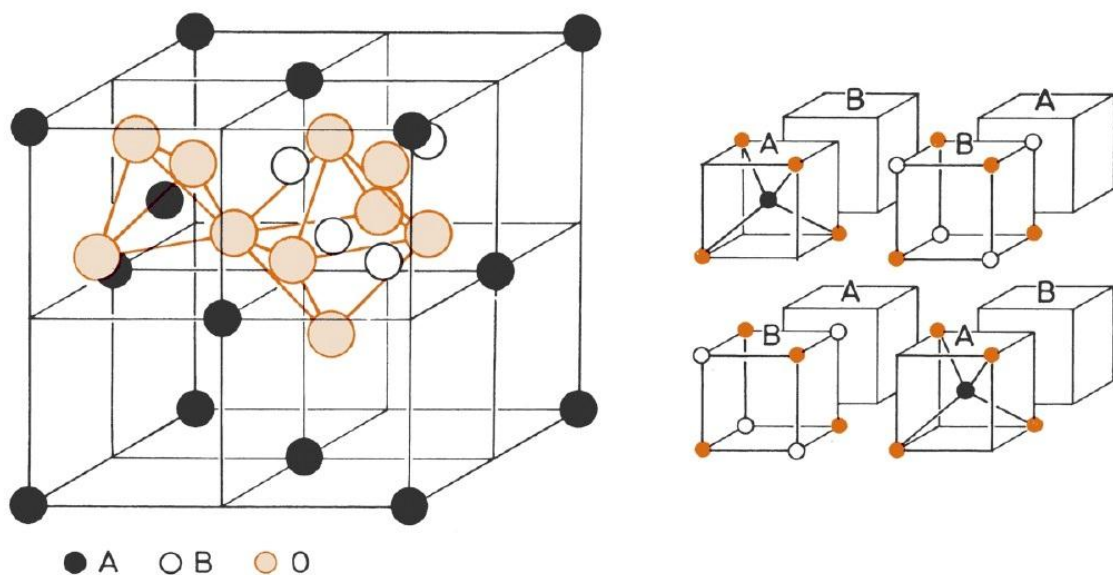


Abbildung 5: Spinell-Typ AB_2O_4 . A ist tetraedrisch, B oktaedrisch von O koordiniert. Die Sauerstoffionen sind in der kubisch-dichtesten Kugelpackung angeordnet. Bei Magnetit sind die A- und B-Plätze mit Eisenatomen besetzt. (83)

Magnetit besitzt eine Hochtemperaturphase und eine Tieftemperaturphase, deren Phasenumwandlungspunkt bei 120 K liegt. (84) Hierbei handelt es sich um einen Isolator-Isolator-Übergang, bei dem sich die Leitfähigkeit um zwei Größenordnungen zu tiefen Temperaturen hin sprunghaft vergrößert. Dieser Effekt wird, seit er 1939 von E. J. W. Verwey systematisch untersucht und erklärt wurde, als Verwey-Übergang bezeichnet. (85) Die Symmetrie der Hochtemperaturphase des Magnetits ist kubisch, genauer handelt es sich um die Raumgruppe $Fd\bar{3}m$ mit einer Gitterkonstante von $a = 8,3985 \text{ \AA}$, woraus sich acht Formeleinheiten pro Elementarzelle und somit 56 Atome pro Elementarzelle ergeben.

In seiner natürlichen Erscheinungsform bildet Magnetit schwarze, oktaedrische Kristalle mit einer Mohs-Härte von 5,5-6,5 und einer Dichte von $5,2 \text{ g/cm}^3$. Diese Kristalle haben eine Curie-Temperatur von 851 K (74) und einen Schmelzpunkt von 1808 K. Bei unterschreiten der Curie-Temperatur zeigt Magnetit einen ausgeprägten Ferrimagnetismus, der auf den magnetischen Momenten der zweiwertigen Eisenionen von ca. $4 \mu_B$ beruht, da sich die magnetischen Momente der dreiwertigen Eisenionen von je ca. $5 \mu_B$ in den Oktaeder- und Tetraederlücken gegenseitig aufheben. Bei natürlichen Magnetitvorkommen richtet sich das magnetische Moment der Kristalle am Erdmagnetfeld während des Entstehens aus, somit kann aus Magnetitkristallen die Ausrichtung des Erdmagnetfeldes zu verschiedensten Zeitpunkten der Erdgeschichte hergeleitet werden. Zudem ist Magnetit eines der stärksten, natürlich vorkommenden magnetischen Materialien, welches auch dem Magnetismus seinen Wortstamm gab.

2.4.Magnetische Nanopartikel

Nanopartikel mit magnetischen Eigenschaften können nach verschiedenen Kriterien unterteilt werden.

Zum einen nach ihrer chemischen Zusammensetzung in Metall-, Legierungs- und Oxidische-Nanopartikel, wobei alle gemein haben, dass sie aus Metallen oder Metallverbindungen bestehen. Da Metalle entweder ungepaarte Elektronen besitzen oder Elektronen in das Leitungsband abgeben können, wo sie delokalisiert vorliegen, werden magnetische Eigenschaften hervorgerufen.

Zum anderen können magnetische Nanopartikel nach der vorliegenden Art ihrer magnetischen Eigenschaften in paramagnetische, ferromagnetische, ferrimagnetische oder superparamagnetische Nanopartikel, unterteilt werden.

Im Folgenden werden einige der am häufigsten eingesetzten magnetischen Nanomaterialien, nach ihrer chemischen Zusammensetzung sortiert, vorgestellt und auf ihre Eigenschaften eingegangen.

Metalle

Eisen ist ein magnetisch weiches, ferromagnetisches Material mit einem hohen magnetischen Moment, welches bei einer Partikelgröße unter 20 nm in einen superparamagnetischen Zustand übergeht. Eisen-Nanopartikel können über

physikalische (86) (87) (88) und chemische (89) Wege hergestellt werden. So kann das reine Metall in Argon-Atmosphäre verdampft werden und durch Abscheidung auf einem Substrat als Nanopartikel gewonnen werden, wie von Gangopadhyay *et al.* beschrieben. (90) Auch durch thermische Zersetzung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ können Eisen-Nanopartikel hergestellt werden, wobei es sich technisch um die am häufigsten angewendete Methode handelt, (91) oder durch die Reduktion von verschiedenen Eisensalzen wie zum Beispiel $\text{Fe}(\text{III})\text{acac}$. (52) Die Schwierigkeit bei allen Methoden liegt besonders in einer Vermeidung von Oxiden, Carbiden oder anderen Verunreinigungen. Ähnliche Synthesewege und Probleme zeigen sich auch für Kobalt- (92) (93) (94) und Nickel-Nanopartikel. (95) (96)

Legierungen

Unter den Legierungen, welche magnetische Eigenschaften zeigen, sind für die Herstellung von Nanopartikeln vor allem Eisenlegierungen interessant, da sie relativ einfach zu handhaben sind und sich bei der Herstellung nicht entmischen. Von diesen Legierungen zeigen die FeCo-Legierungen sehr gute weichmagnetische Eigenschaften, (97) welche sich über das Mischungsverhältniss der Metalle gut einstellen lassen. (98) Ähnliche Eigenschaften weisen auch FeNi-Legierungen auf, welche jedoch eine stark verringerte Sättigungsmagnetisierung gegenüber makroskopischen Festkörpern zeigen, (99) dafür aber einen sehr breiten Temperaturbereich für Superparamagnetismus besitzen. (100) Im weiteren sind Pt-Legierungen wie FePt und CoPt sehr interessant für magnetische Datenspeicher, da beide Materialien auch im nanopartikulären Maßstab sehr hohe uniaxiale magnetokristalline Anisotropien aufweisen, die 6-10 Mal so hoch sind wie die von CoCr-Legierungen, welche bisher als Speichermedien eingesetzt werden. (101) (102) (103) (104) Weitere Legierungspartikel, die sich bei chemischen Methoden nicht bilden würden oder sich entmischen würden, zum Beispiel von Seltenerdverbindungen, sind mittels Laserablation herstellbar, wodurch ein breites Spektrum an neuen Nanomaterialien zur Verfügung steht. (47) (105)

Metalloxide

Unter den Metalloxiden sind vor allem die Oxide von Eisen, Kobalt und Nickel von Interesse für magnetische Anwendungen, wobei die Eisenoxide zusammen mit den Ferriten die größte Gruppe bilden. Eines der für technische und medizinische Anwendungen interessantesten Materialien unter den Oxiden ist Magnetit (siehe Absatz 2.3), welches auch die Grundlage der in dieser Arbeit verwendeten magnetischen Materialien bildet. Magnetit-Nanopartikel können in einem breiten Größenbereich über viele verschiedene Wege hergestellt werden (siehe Absatz 2.4.2), und mit verschiedensten Funktionalisierungen versehen werden (siehe Absatz 2.5.1). Zudem zeigen Magnetit-Nanopartikel bisher nur wenige Nebenwirkungen beim Einsatz im menschlichen Körper, was sie für die Medizintechnik sehr interessant macht. Magnetit-Nanopartikel zeigen unter 858 K ferrimagnetische Eigenschaften, welche unter 10 nm Durchmesser in superparamagnetische Eigenschaften übergehen. Bei Erhitzen unter Sauerstoffatmosphäre oxidiert Magnetit zu Maghämīt ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), welches zusammen mit Hämatit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), (106) (107) der bei Raumtemperatur

thermodynamisch stabilsten Form des Eisenoxys, zwei weitere technisch interessante Materialien bildet. Maghämīt ist bei Raumtemperatur ein Ferromagnet, während Hämatit antiferromagnetische Eigenschaften hat und über 260 K (Morin-Punkt) einen schwachen Ferromagnetismus zeigt. Im Weiteren zeigen viele der Mischferrite wie Manganferrit (MnFe_2O_4), (108) Strontiumferrit (SrFe_2O_4) (109) oder Bariumferrit (BaFe_2O_4) (110) (111) sehr interessante magnetische Eigenschaften, vor allem hartmagnetische Eigenschaften mit hohen Remanenzen.

2.4.1. Anwendungen von magnetischen Nanopartikeln

Nanopartikel mit magnetischen Eigenschaften finden sich in vielen Bereichen der Natur wieder, zum einen als Stäube in Meteoriten und Kometen oder als Einschlüsse in Festkörpern wie vulkanischen Gläsern. Sie finden sich aber auch funktionell zum Beispiel zur Orientierung in Bakterien wie dem *Magnetobacterium bavaricum* oder dem *Magnetospirillum magnetotacticum* (112) sowie in Sinnesorganen von Insekten, Vögeln und Fischen, wo sie ebenfalls der Orientierung dienen. (113) Im weiteren wurde herausgefunden, dass das menschliche Gehirn aus 10^8 Magnetit-Maghemit-Nanopartikeln pro Gramm Masse besteht, wobei die genaue Funktion noch nicht aufgeklärt ist. (2)

Technisch werden magnetische Nanopartikel nach ihren Eigenschaften immer häufiger eingesetzt, wobei die Applikationen, die schon Marktreife erlangt haben, in ihrer Anzahl noch weit hinter den potentiellen oder sich in Erforschung befindlichen Applikationen befinden. So werden verschiedene magnetische Nanopartikel, aber vor allem Magnetit-Nanopartikel als Kontrastierungsmittel in der Kernresonanzspektroskopie eingesetzt, da sie mit verschiedenen Enzymen oberflächenfunktionalisiert werden können, die wiederum selektiv an bestimmte Gewebearten, wie Krebszellen, anbinden können. (114) (115) Aus dieser Anwendung heraus entwickelte sich auch das Feld der Thermo-Radio Therapie, (116) bei der magnetische Nanopartikel in das Tumorgewebe eingebracht werden und dort unter einem magnetischen Wechselfeld in Schwingung versetzt werden. Durch die Anregung der Partikel entsteht eine lokale Erhitzung des Gewebes, wodurch die Krebszellen absterben, umliegendes gesundes Gewebe aber kaum beeinträchtigt wird. (117)

Ein weites Anwendungsfeld mit hohem Potential für magnetische Nanopartikel ist die chemische und biologische Synthese. (118) (119) (120) (121) Hierbei kommen die Partikel als Trägermaterial für Katalysatoren oder Enzyme zum Einsatz, deren großer Vorteil ist, dass sie nach der Reaktion mittels eines Magnetfeldes von der Reaktionslösung separiert werden können und so die oft hochpreisigen oder auch giftigen Katalysatoren und Enzyme nahezu hundertprozentig zurückgewonnen werden können. (20)

Weitere mögliche Applikationen für magnetische Nanopartikel sind unter anderem neue Datenspeicher mit einer erhöhten Speicherdichte, (122) Materialien die

elektromagnetische Strahlung abschirmen, aber auch magnetorheologische Flüssigkeiten und Elastomere, die in späteren Kapiteln genauer behandelt werden.

2.4.2. Herstellung von Magnetit-Nanopartikeln

Um Magnetit-Nanopartikel mit verschiedensten Größen und Größenverteilungsbreiten herzustellen wurden, viele verschiedenen Synthesemethoden entwickelt und durch komplexe Aufarbeitungsschritte, wie Ultrazentrifugation, (123) Größenausschluss-Chromatografie (124) oder magnetische Filtration (125) optimiert. Die auch heute noch am häufigsten eingesetzte Methode ist die klassische Herstellung von Magnetit durch Koprezipitation, also Mitfällung, bei der verschiedene zwei- und dreiwertige Eisensalze mittels einer Base aus flüssigem Medium ausgefällt werden. (28) Hierzu gehört auch die in dieser Arbeit verwendete Synthesemethode, welche sich an der Methode von M. Yamaura *et al.* orientiert, (126) bei der eine wässrige 0,25 molare Eisen(II)-Chlorid-Lösung und eine wässrige 0,5 molare Eisen(III)-Chlorid-Lösung eingesetzt werden und mit 5 molarer Natronlauge bei Raumtemperatur gefällt werden bis der pH-Wert 11 erreicht. Diese Reaktion kann ebenso in Diethylenglycol bei 210 °C statt in Wasser durchgeführt werden, wie Daniela Caruntu *et al.* zeigten, (127) oder mit FeCl₂ und Eisennitrat in einer mit Nitraten gepufferten Lösung, wie Lionel Vayssières *et al.* zeigten. (128) Eine ähnliche Methode verwendete Young Soo Kang *et al.*, (129) wobei hier eine mit Salzsäure stabilisierte, wässrige Eisenchlorid-Mischlösung in Natronlauge eingetropft wird, beruhend auf den Forschungen von S. Mann *et al.*. (130) Vladimir S. Zaitsev *et al.* entwickelten eine Methode bei der in einem Röhren-Reaktor die Reaktion zwischen Eisenchlorid-Mischlösung und Ammoniumhydroxid-Lösung in einem kontinuierlichen Betrieb stattfindet. (131) Die ersten Untersuchungen zum Einfluss verschiedener Parameter auf die Herstellung von Magnetit aus Eisenchloriden mit Tetramethylammoniumhydroxid (TMAOH) machten Lucia Babes *et al.* 1999. (125) Den Einfluss von Druck auf die Synthese von Magnetit-Nanopartikeln untersuchten F. Yazdani und M. Edrissi, (132) den Einfluss von Temperatur und Mikrowellen untersuchten S. Komarneni *et al.* (133) und den Einfluss des pH-Wertes der Eisensalzmischung bei verschiedenen Temperaturen untersuchten G. Gnanaprakash *et al.*. (134)

Eine weitere Möglichkeit der Herstellung von Magnetit-Nanopartikeln ist mittels Fällung oder auch Sol-Gel-Methoden wie zum Beispiel von L. F. Gamarra *et al.* aus Eisenoxidhydroxid in Wasser mit anschließender Reduktion im Stickstoffstrom, (135) von Zhen Li *et al.*, die Eisen(III)Chlorid in 2-Pyrrolidon unter Rückfluss mit einem Gemisch aus Methanol und Diethylether fällen (136) oder von M. A. Verges *et al.* (137) welche Eisensulfat mit Natronlauge bei 90 °C in Anwesenheit von Kaliumnitrat als Oxidationsmittel fällen.

Ein weiteres breites Spektrum an Reaktionen steht vor allem im Bereich der Hoch-Temperatur-Reaktionen mittels Degradation von Organometallverbindungen zur Verfügung. So kann, wie von Guozhu Li *et al.* berichtet, (138) aus Eisenoleat in Ethanol und Ölsäure im Autoklaven bei 180 °C Magnetit hergestellt werden, oder wie von

Shouheng Sun *et al.* berichtet aus $\text{Fe}(\text{acac})_3$ mit 1,2-Hexadecandiol in Phenylether unter Rückfluss bei 265 °C. (139) Weitere Herstellungsmethoden mittels Degradation beruhen auf der direkten Zersetzung von FeCup_3 (140), $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ (141) oder $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (142).

Zu den bisher aufgeführten nasschemischen Methoden kommen noch weitere „trockene“ Methoden hinzu, wie die kontrollierte Reduzierung von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ im Wasserstoffstrom bei 450 °C nach R. N. Panda *et al.*, (143) oder die top-down-Methoden zur Herstellung von Magnetit-Nanopartikeln, das Mahlen in Kugelmøhlen, wie es unter anderem von G. F. Goya, (46) E. Bonetti *et al.* (144) oder K. Mažeika *et al.* (45) berichtet wurde oder die Laserablation von Magnetit. (105)

Eine sehr seltene Methode die nicht unerwähnt bleiben soll, ist die Extraktion von Magnetit-Nanopartikeln aus Bakterien wie *Magnetospirillum* sp. welche zum Beispiel von M. Timko *et al.* verwendet wird. (145)

In wenigen Artikeln werden die Bildungsmechanismen und die Einflüsse der Syntheseparameter genauer untersucht. Speziell zu der in dieser Arbeit verwendeten Synthese konnte keine umfangreiche Studie zu den Syntheseparametern gefunden werden.

2.5.Oberflächenfunktionalisierung

Nanomaterialien sind in den meisten Fällen nach der Synthese nicht technisch einsetzbar, sondern müssen vor ihrer Verwendung noch durch eine Oberflächenbehandlung oder auch Funktionalisierung weiterbearbeitet werden. Dies hat verschiedene Gründe:

Aufgrund ihres hohen Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnisses zeigen Nanomaterialien eine erhöhte Reaktivität im Vergleich zu denselben Materialien im makroskopischen Zustand. Zudem zeigen speziell magnetische Nanomaterialien in den meisten Fällen eine Abschwächung ihres magnetischen Moments im Vergleich zum Festkörper aufgrund von Kristallgitterfehlern oder fehl gerichteten Kernspins an der Partikeloberfläche, die aufgrund der hohen spezifischen Oberfläche einen viel stärkeren Anteil an der Gesamtzahl der Kernspins haben. (146) So sind bei flächenzentriertem Cobalt mit einem Durchmesser von 1,6 nm etwa 60 % aller Spins Oberflächenspins, (147) was das gesamte magnetische Moment stark abschwächt. Um diesen Effekten entgegen zu wirken, kann die Oberfläche der Partikel funktionalisiert werden. So kann zum Beispiel eine dünne Silicat-Beschichtung die Partikel vor Sauerstoff und anderen Stoffen schützen, den Abstand zwischen den einzelnen Partikeln vergrößern und weiterhin auch zu einer Ausrichtung der Kristallstruktur an der Partikeloberfläche beitragen. (148) Für Reinmetall-Partikel kann eine milde Oxidation der Oberfläche zu einer passivierenden Schicht führen, welche den Kern vor weiterer Oxidation oder anderen reaktiven Medien schützen. (149) (150) (151)

Speziell beim Einsatz von Nanomaterialien in einer Matrix (Gas, Flüssigkeit, Polymer, etc.) kann durch eine Funktionalisierung das Agglomerationsverhalten der Partikel positiv beeinflusst und die Verträglichkeit mit der Matrix erhöht werden. Somit kann eine Dispergierung der Partikel erleichtert und/oder die Partikel am Absetzen gehindert werden, was besonders bei elektro- und magnetorheologischen Flüssigkeiten (siehe Absatz 2.7 und 2.7.1) zum Einsatz kommt. Hierzu können zum Beispiel Silane mit einer oder mehreren funktionellen Gruppen, wie Alkanen, Alkylsäuren, Phenyl, oder Aminen dienen, aber auch Fettsäuren wie Ölsäure (152) oder Ricinolsäure, sowie verschiedene Polymere wie zum Beispiel Polyvinylacetat.

Ein weiterer wichtiger Aspekt für Funktionalisierungen ist das Anbringen von funktionellen Gruppen auf der Partikeloberfläche, welche zum einen mit einer umgebenden Matrix eine chemische Bindung eingehen können um die Partikel zu fixieren, zum anderen auch aus Katalysatoren oder Enzymen bestehen können, um die Partikel als Trägermaterial für Synthesen zu nutzen (siehe Absatz 2.4.1).

2.5.1. Funktionalisierung von Magnetit

Aufgrund ihrer vielseitigen Einsatzgebiete sind besonders Magnetit-Nanopartikel im Fokus der aktuellen Forschung. Hierbei gibt es nicht nur eine breite Palette von Methoden der Herstellung (siehe Absatz 2.4.2), sondern vor allem auch der Funktionalisierung von Magnetit-Nanopartikeln, da hierdurch erst das volle Potential dieses Materials zum Einsatz kommen kann. Die hierbei verwendeten Techniken lassen sich nach ihrer Zielsetzung unterteilen in Separations- und Dispergierhilfen, reaktive Oberflächenfunktionalisierung und aktive Funktionalisierungen.

Bei den Separations- und Dispergierhilfen geht es vor allem um die räumliche Trennung der Partikel voneinander, um somit die Agglomerationsneigung zu verringern und sie in einer Matrix vereinzelt zu stabilisieren. Hierzu wurden viele verschiedene Methoden entwickelt, die zum Großteil auf sterischer (153) oder elektrostatischer Abstoßung (154) beruhen. Bei reaktiven und aktiven Funktionalisierungen geht es vor allem um das Aufbringen neuer Funktionalitäten auf die Partikel, wobei die Partikel selbst meist nur als Trägermaterial fungieren.

Da Magnetit, welches durch Mitfällung hergestellt wird, eine negative Oberflächenladung aufweist, kann zum Beispiel eine Peptisierung mit wässrigem Tetramethylammoniumhydroxid, Tris(hydroxymethyl)aminomethanhydroxid (125) (131) oder wässriger Perchlorsäure zu einer Dispergierung beitragen und durch Zugabe von Tensiden zu einer Stabilisierung führen. (154) Ebenso können Tenside direkt chemisch oder physikalisch auf Magnetit-Nanopartikeln angebunden werden, welche dann zu sterisch abschirmenden Mono- oder Doppellagen führen. (155) (156) Auch Polymere mit funktionellen Gruppen wie Polyaniline, Polypyrrole, Polyester, Polylactate, Poly- ϵ -Caprolactone, Polyglycolsäuren und viele Copolymere aus diesen können zur Funktionalisierung von Nanopartikeln benutzt werden. (8) (157) (50) (158) (159) Von diesen Polymeren eignen sich vor allem Polyethylenglycole zum Schützen von Magnetit, wie Zhang *et al* (160) oder auch Kim *et al.* (161) zeigten. Solche

Materialien sind für den Einsatz als Kontrastmittel für Kernspintomographie (135) oder für thermische Krebstherapie geeignet, sowie für „magnetic drug targeting“, eine in den 1970er Jahren von Widder *et al.* entwickelte Methode, um Wirkstoffe mit Hilfe von magnetischen Nanopartikeln an bestimmte Orte im lebenden Organismus zu dirigieren. (162) (163) Im Weiteren können die hergestellten Magnetit-Nanopartikel auch in einer Mikroemulsions- (164) oder Emulsionspolymerisation (165) in Polymere eingekapselt werden.

Großes Potential bietet die Funktionalisierung mit einer Silikatschicht, welche aufgrund ihrer chemischen Eigenschaften, in weiteren Schritten gut mit verschiedenen anderen Substanzen funktionalisiert werden kann. (166) Silikatschalen sind für Magnetit und andere Eisenoxide, aufgrund ihrer chemischen Affinität zueinander, vergleichsweise einfach aufzubringen. Hierzu eignen sich vor allem Sol-Gel-Methoden oder auch die Stöber-Methode, (167) (168) bei denen aus Tetraethyl-*ortho*-silikat (TEOS) in basischer, wässriger Lösung eine Silikatschale aufgebaut wird, deren Schichtdicke kontrolliert variiert werden kann. So zeigten Xia *et al.*, wie Partikel in Ferrofluiden direkt mittels TEOS mit einer Silikatschale bedeckt werden können, (169) und Goya *et al.* entwickelten die Stöber-Methode weiter, um eine bessere Kontrolle über die Schichtdicke zu erhalten. (170) Weiter zeigten Shi *et al.*, wie mesoporöse Silikatschalen auf die Partikel aufgebracht werden können. (171) Ein weiterer Weg zum Aufbringen von Silikatschalen auf Magnetit ist mittels Mikroemulsionstechnik, wie von Wakabayashi *et al.* durchgeführt. (172)

Neben TEOS eignen sich auch viele funktionelle Silane um vor allem Monolagen von funktionellen Gruppen auf die Partikeloberfläche aufzubringen. Eines der am häufigsten verwendeten Silane ist hierbei 3-Aminopropyl-Triethoxysilan oder auch -Trimethoxysilan, (173) da an der Aminogruppe mittels Klickchemie in folgenden Schritten viele verschiedene organische Moleküle, wie Enzyme oder andere Polypeptide, angebracht werden können. (20)

Ebenso können molekulare Schalter auf Magnetit-Nanopartikeln angebracht werden, welche zum Beispiel Photoisomerisation und somit schaltbare Photodabsorption zeigen, wie von Klajn *et al.* gezeigt, (174) oder verschiedenste Aminosäuren wie von Tie *et al.* gezeigt. (175) Eine Funktionalisierung von Magnetit mit einem breiten Spektrum an funktionellen Molekülen für biologische Anwendungen zeigte die Arbeitsgruppe um D. Portet. (176)

Eine weitere Methode der Funktionalisierung von Magnetit ist die *in situ* Funktionalisierung mit einer Graphit-Beschichtung bei der Flammpyrolyse durch Zugabe von organischen Substanzen. (177) (178)

2.6. Polymere

Als Polymere werden Stoffe bezeichnet, die aus einer hohen Anzahl von einer oder mehreren gleichartigen Wiederholungseinheiten aufgebaut sind, welche lineare oder verzweigte Ketten bis hin zu chemischen Netzwerken bilden. Polymere werden aus

Grundbausteinen, den Monomeren, durch chemische Reaktionen aufgebaut. Es wird hierbei zwischen Homopolymeren, welche nur aus einer Art von Monomeren gebildet werden, und Hetero- oder Copolymeren, welche aus mehreren verschiedenen Monomerbausteinen entstehen, unterschieden. Die Copolymere können weiterhin unterschieden werden nach der Taktizität der Monomerbausteine, in syndiotaktische Polymere, die eine streng alternierende Abfolge der (meist zwei) Monomere zeigen, in ataktische Polymere, die eine wahllose Abfolge der eingebauten Monomerbausteine aufweisen und isotaktische Polymere die auch Block-Copolymere genannt werden, welche eine homologe Kette, einen Block, zunächst des einen Monomers dann des anderen aufweisen. All diese Aufbauprinzipien haben einen starken Einfluss auf die thermischen Eigenschaften der Polymere wie Kristallisationsneigung, Glas-temperatur oder Schmelz- beziehungsweise Zersetzungstemperatur.

Polymere bestehen zumeist aus organischen Stoffen wie Proteinen, Acrylaten, Styrol-derivaten oder anderen ungesättigten Verbindungen und können in Biopolymere (natürlich vorkommende Polymere), chemisch modifizierte Biopolymere und synthetische Polymere unterschieden werden. Zudem gibt es einige anorganische Polymere die vornehmlich aus den Elementen Bor, Silicium (Silikone), Aluminium, Titan, Germanium, Phosphor, Arsen, Schwefel oder Sauerstoff gebildet werden. (179) (180)

Eine weitere Möglichkeit der Unterscheidung zwischen verschiedenen Polymeren ist die Einteilung nach ihren Eigenschaften nach DIN 7724 aufgrund ihres Temperaturverlaufs des Schubmoduls und des Zugverformungsrestes bei Raumtemperatur in Thermoplaste, thermoplastische Elastomere, Elastomere und Duroplaste.

Zur Herstellung von Polymeren stehen verschiedene Wege zur Verfügung, die je nach Beschaffenheit der Monomere, der Reaktionsführung und Zielvorgaben für die Polymere zum Einsatz kommen. Eine Übersicht über diese Wege zeigt Abbildung 6.

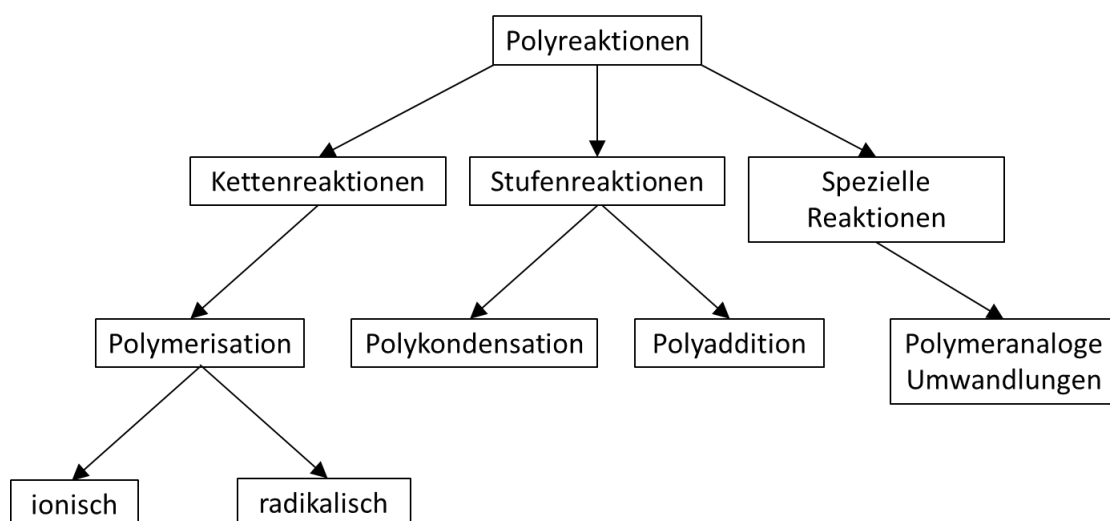


Abbildung 6: Schema für die Unterteilung von Reaktionen zur Herstellung von Polymeren.

Alle in dieser Arbeit verwendeten Polymere sind Elastomere, bis auf Polymethylmethacrylat (PMMA), welches ein Thermoplast ist. Die Elastomere werden im Folgenden genauer behandelt.

2.6.1. Kautschuke

Um Elastomere herzustellen, werden im Allgemeinen Polymere mit möglichst linearer Kettenstruktur und ohne die Neigung zur Kristallisation bei Raumtemperatur, so genannte Kautschuke, mit einem geeigneten Vernetzungssystem vermischt und während der Formgebung vernetzt.

Als Kautschuke dienen hierbei zum Beispiel Naturkautschuk (NR), der als Latex aus verschiedenen Pflanzen gewonnen werden kann und durch Koagulation und Aufreinigung zu Feststoff verarbeitet wird, oder seine künstlichen Varianten, die Polyisoprene (IR). Im Weiteren gibt es ein breites Spektrum an künstlichen Polymeren aus Kohlenwasserstoffen, die viele verschiedene Eigenschaften besitzen, wie zum Beispiel Butylkautschuk (BR) aus 1,3-Butadien, dessen Eigenschaften je nach Verknüpfung (1,2 oder 1,4) oder Verhältnis von cis- zu trans-Isomeren in der Kette variiert werden können, oder durch Copolymerisation mit Styrol (SBR) oder Acrylnitril (NBR) zu neuen Kautschukarten umgesetzt werden kann. All diese Kautschuke, deren Abkürzungen mit einem „R“ enden (für engl.: Rubber) besitzen eine ungesättigte Hauptkette, welche aus Diolefinen und zum Teil anderen Substanzen besteht. Aufgrund der Doppelbindungen an der Hauptkette können die „R“-Kautschuke mittels Schwefel vernetzt werden, wobei S_1 -, S_2 -, und S_x -Bindungen entstehen. Diese Reaktion wird auch Vulkanisation genannt.

Besitzt der Kautschuk eine vollständig gesättigte Hauptkette endet seine Abkürzung mit einem „M“ (für Poly-Methylen). Die wichtigsten Kautschuke dieser Gruppe sind Ethylen-Propylen-Dienkautschuk (EPDM), die Gruppe der Fluorkautschuke (FKM) und Acrylatkautschuke (ACM), welche, bis auf EPDM, nicht mittels Schwefel vernetzt werden können, da die hierzu notwendigen Doppelbindungen in der Kette fehlen. Beim EPDM kommen diese vulkanisierbaren Doppelbindungen von extra in die Polymerkette eingebauten Dienen, von denen je eine Doppelbindung als Seitengruppe aus der Hauptkette herausragt. Alle die bisher genannten Kautschuke, mit Ausnahme des IR können mittels Peroxiden vernetzt werden. Hierbei zerfallen die Peroxide zu Radikalen, welche wiederum auf die Polymerkette übertragen werden, die dann mit anderen Polymerketten oder sich selbst unter Ausbildung einer neuen C-C-Bindung reagieren kann.

Ein weiteres wichtiges Feld der Synthesekautschuke sind die Poly(organo)siloxane oder Silikone, die ein Grundgerüst aus Silicium und Sauerstoff besitzen und deren restliche Valenzen mit organischen Molekülen, wie Methyl-, Ethyl- oder Phenylgruppen, abgesättigt sind. Die Abkürzungen der Poly(organo)siloxane enden mit einem „Q“, und sie werden ebenfalls mittels peroxidischer Vulkanisation vernetzt oder durch die Zugabe

von Metallkatalysatoren, die zu einer Kondensation von reaktiven Gruppen in der Polymerkette führen.

2.6.2. Elastomere

Als Elastomere werden formfeste aber bei geringer Zug- und Druckbelastung elastisch hoch verformbare Polymernetzwerke bezeichnet, die eine Glasübergangstemperatur unter der Gebrauchstemperatur besitzen. (71) (179) (181) (182) Diese Elastizität ist darauf zurückzuführen, dass die Polymerketten in Elastomeren keine oder wenig geordnete Strukturen besitzen, und die Ketten auf eine äußere Kraft mit einer Streckung oder Umlagerung reagieren können. Bei Entlasten des Elastomers kehren die Ketten in ihren knäuelartigen, statistischen und entropisch bevorzugten Zustand zurück, weshalb hierbei von Entropieelastizität gesprochen wird. Da sich die Beweglichkeit der Kettensegmente mit steigender vorhandener Energie erhöht, steigt die Elastizität eines Elastomers mit seiner Temperatur. Ebenso reagiert ein gedehntes Elastomer bei steigender Temperatur mit einer erhöhten Rückstellkraft, was zu einem Zusammenziehen beim Erwärmen führt, den Gough-Joule-Effekt. Wiederum wird der Punkt, an dem nicht mehr genug thermische Energie vorhanden ist, um elastisch auf eine Deformierung zu reagieren, als Glasübergangspunkt bezeichnet. Die bei Metallen und anderen Festkörpern vorkommende Energieelastizität, die auf einer aufzuwendenden Kraft beruht, welche benötigt wird um Atome oder Moleküle aus einer energetisch günstigen Lage zu bewegen, spielt bei Elastomeren nur eine untergeordnete Rolle, steigt aber mit dem Vernetzungsgrad des Polymers. Im Weiteren zeigen unvernetzte oder unzureichend vernetzte Kautschuke die Eigenschaft hochviskoser Flüssigkeiten, welche oft als Mooney-Viskosität angegeben wird und eine wichtige Größe zum Vergleich von Kautschuken mit unterschiedlichen Qualitäten darstellt. (29)

Ein weiterer Punkt bei der Herstellung von Elastomeren ist, neben der Wahl des Kautschuks, die Auswahl des Vernetzungssystems. Hierbei haben sich vor allem die in Abschnitt 2.6.1 erwähnte Schwefel-Vulkanisation und peroxidische Vernetzung durchgesetzt, neben Reaktivharzen, Metalloxiden und verschiedenen metallkatalysierten Prozessen. Das am häufigsten angewendete Verfahren hierbei ist die „klassische“ Schwefel-Vulkanisation, bei der dem Kautschuk elementarer Schwefel, Aktivatoren (z.B.: Zinkoxid und Stearinsäure) und Beschleuniger oder Verzögerer zugegeben werden, welche bei Temperaturen von 140-200 °C mono-, di- und polysulfidische Bindungen zwischen den einzelnen Polymersträngen aufbauen, indem sie Wasserstoff in allyl-Position an den Polymerketten ersetzen. Die durch Vulkanisation erhaltenen Formteile zeigen die elastomertypischen Eigenschaften und sind im Gegensatz zu Thermoplasten nicht mehr umformbar, sondern bis zu ihrer thermischen Zersetzung formstabil.

Im Weiteren werden Elastomeren bei der Herstellung noch weitere Stoffe zugesetzt um ihre Eigenschaften zu Modifizieren. Wichtig sind hierbei Alterungs-, Flammschutz- und Lichtschutzmittel, Weichmacheröle, Pigmente und vor allem Füllstoffe.

2.6.3. Füllstoffe

Um die Eigenschaften von Elastomeren in eine gewünschte Richtung zu verändern werden ihnen Füllstoffe zugesetzt. Hierbei wird zunächst zwischen aktiven und inaktiven Füllstoffen unterschieden, wobei die inaktiven, wie Kreide oder sehr grobteilige Ruße, nur zur Verstreckung (Füllen) des Materials dienen und somit zur Reduzierung der Kosten. Unter den aktiven Füllstoffen sind die am häufigsten verwendeten Ruß und gefällte Kieselsäure, welche zu einer Verstärkung des Elastomers, z.B. einer Erhöhung der Zugspannung, Reißdehnung oder Abriebfestigkeit, führen. Dies ist auf verschiedene physikalische und chemische Wechselwirkungen zwischen der Füllstoffoberfläche und den Polymerketten zurückzuführen, sowie auf eine Ausbildung eines Füllstoffnetzwerkes. (183) Um diese Effekte zu maximieren und somit den größtmöglichen Verstärkungseffekt eines Füllstoffes zu erhalten, ist die Dispersion des Füllstoffes ein entscheidender Faktor. Hierbei ist zum einen wichtig den Füllstoff möglichst homogen in der Polymermatrix zu verteilen, zum anderen aber ein gegebenenfalls gewünschtes Füllstoffnetzwerk zu erhalten. Bei speziellen Füllstoffen, wie Schichtsilikaten oder Carbon-Nanotubes (CNTs) ist zudem eine Ausrichtung der Teilchen gewünscht, um ein anisotropes Verhalten des fertigen Produkts zu erhalten.

Der am häufigsten verwendete Füllstoff in Elastomeren ist Industrieruß, welcher in vielen verschiedenen Varianten hergestellt wird. Hierbei wird vor allem nach der Primärteilchengröße (Spezifischer Oberfläche), der Struktur der Agglomerate und der Aktivität der Oberfläche (graphitischer Ruß; amorpher Ruß) unterschieden. Am zweithäufigsten werden gefällte Kieselsäuren, auch Silika genannt, verwendet. Für Spezialanwendungen treten vermehrt Nanomaterialien als Füllstoffe in Betracht, welche neue Eigenschaften in das Material einbringen. So verringern ausgerichtete Schichtsilikate die Permeation von Gasen durch das Polymer um bis zu 60 %, (184) feine, ausgerichtete Kohlefasern bzw. CNTs erhöhen die Zugfestigkeit stark (185) oder Nanopartikel bringen Antibakterielle (Gold- oder Silber-Nanopartikel), (7) elektrostatische (7) oder magnetische Eigenschaften in das Material ein (siehe Absatz 2.7.2).

2.7. Magnetorheologischer Effekt

Der magnetorheologische Effekt beschreibt die schnelle und reversible Änderung des Fließ- und Deformationsverhaltens von bestimmten Materialien als Reaktion auf ein äußeres Magnetfeld. Diese Materialien bestehen aus Festkörpern oder Flüssigkeiten, die eine Matrix für darin dispergierte magnetisch aktive Partikel bilden. (19) Die Stärke dieses Effektes hängt von vielen verschiedenen Faktoren ab, unter anderem der Korngrößenverteilung der verwendeten Partikel, deren Sättigungsmagnetisierung oder die rheologischen Eigenschaften der Matrix, sowie die Temperatur, Belastungen die auf das Material einwirken und die Stärke und Ausrichtung des externen magnetischen Feldes. (21) (186) (187)

Die meisten Modellvorstellungen von Materialien die einen magnetorheologischen Effekt zeigen, gehen von einer Kettenbildung der magnetischen Partikel bei Anlegen eines externen Magnetfeldes aus (Abbildung 7). Dies konnte mehrfach durch Messungen nachgewiesen werden, (188) (189) und wird durch eine Dipol-Dipol-Wechselwirkung erklärt. Hierbei wird von einer Polarisation der Partikel durch das externe Magnetfeld ausgegangen, wodurch sich die Partikel durch magnetostatische Kräfte gegenseitig anziehen und Aggregate entlang der magnetischen Feldlinien bilden. Diese Aggregate haben im Idealfall eine fadenförmige Struktur mit einem Durchmesser von nur einem Partikel (Abbildung 7 rechts), bilden in der Realität aber eher säulenartige Strukturen mit mehreren Partikeln Durchmesser, und bei sehr hohen Füllgraden auch labyrinthartige Netzwerke. (189)

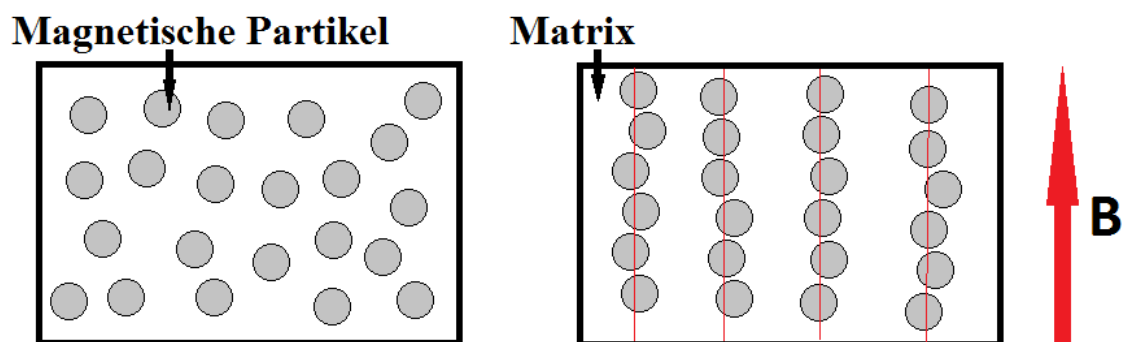


Abbildung 7: Modell der Kettenbildung in Materialien die einen magnetorheologischen Effekt zeigen. Links ohne Magnetfeld und Rechts mit Magnetfeld (rote Linien: Magnetfeldlinien).

2.7.1. Magnetorheologische Flüssigkeiten

Bei magnetorheologischen Flüssigkeiten (MRFs) handelt es sich um stabile Suspensionen von magnetischen Partikeln in viskosen, nichtmagnetischen Medien, deren Eigenschaften maßgeblich durch die Partikelgröße und den Einsatz von oberflächenaktiven Substanzen bestimmt werden. Diese Suspensionen zeigen bei Anlegen eines magnetischen Feldes Änderungen ihrer rheologischen Eigenschaften, wie eine Erhöhung des Fließwiderstands, welche auf der Ausbildung von stabilen Partikelketten entlang der Magnetfeldlinien beruht, (190) (191) und ist bis zu einem maximalen Wert stufenlos und reversibel durch die Stärke der magnetischen Flussdichte des externen magnetischen Feldes steuerbar ist.

Aufgrund der Möglichkeit die rheologischen Eigenschaften von MRFs in bestimmten Grenzen spontan zu variieren, eignen sich diese besonders für Dämpfungselemente in verschiedenen Bauformen. (192) (193) (194) Hierbei sind verschiedene technische Anforderungen zu erfüllen und einige Schwierigkeiten zu lösen. So muss der Effekt über einen langen Zeitraum reproduzierbar sein, was eng mit der Sedimentationsstabilität und Redispergierbarkeit der Suspensionen zusammenhängt. Die Lösungsmittel müssen die Temperaturstabilität, Abrasivität und ökologische Unbedenklichkeit von herkömmlichen Dämpfungsflüssigkeiten aufweisen, und gute

Schmierwirkung zeigen. (195) Hierzu werden meist Mineral- oder Silikonöle mit einer Viskosität von 0,01-1,0 Pas bei 293 K eingesetzt. Die Stärke der übertragbaren Schubspannung der MRF korreliert direkt mit dem Quadrat der Sättigungsmagnetisierung der eingesetzten Partikel, (23) (196) (197) welche am höchsten für Eisen (2,1 T) und auch FeCo-Legierungen (2,4 T) ist. (198) Da die Legierungspartikel einen sehr hohen Preis haben, werden für MRFs meistens Eisencarbonylpartikel, hergestellt durch thermische Zersetzung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$, (78) eingesetzt. Zudem sollten die eingesetzten magnetischen Materialien eine geringe Koerzitivität aufweisen, um eine möglichst hohe Reversibilität des MRFs zu gewährleisten. Um die Partikel möglichst lange an einer Sedimentation zu hindern, ist ein weiterer wichtiger Bestandteil von MRFs ein Stabilisator, der zum einen die Partikel am Agglomerieren hindert und zum anderen die chemische Verträglichkeit zwischen Partikeln und Fluid maximiert. Hierfür eignen sich besonders Fettsäuren, wie Ölsäure oder Ricinolsäure, metallische und alkalische Seifen, Sulfonate, phosphatische Ester oder Stearinsäure, (199) (200) (201) aber auch Plasmabehandlungen zeigen Erfolge. (202)

2.7.2. Magnetisch-Aktive Elastomere

Die Eigenschaften von magnetorheologischen Flüssigkeiten lassen sich auch auf Elastomere übertragen. Hierbei wird davon ausgegangen, dass ein Elastomer sich vor der Vulkanisation, sowie in engen Grenzen nach der Vulkanisation wie ein hochviskoses Fluid verhält. Werden magnetische Partikel in einer elastomeren Matrix dispergiert, verhalten diese sich wie Partikel in einer magnetorheologischen Flüssigkeit und bilden unter Einwirkung eines externen Magnetfeldes ein Netzwerk aus magnetischen Dipolen aus, welches zu einer Verstärkung der Matrix führt, da die interpartikulären Anziehungskräfte bei einer Deformation des Materials zusätzlich zur Steifigkeit des Elastomers überwunden werden müssen. (203) Wegen dieser Ähnlichkeit werden solche Materialien analog zu den MRFs auch magnetorheologische Elastomere (MRE) genannt. Da sich bei den Elastomeren nicht nur die rheologischen Eigenschaften mit der Magnetfeldstärke verändern, ist die Bezeichnung als magnetisch-aktive Elastomere (MAE) genauer. MAEs verändern bei Anlegen eines externen Magnetfeldes ihren Speichermodul (G'), ihren Verlustmodul (G''), aber auch die Frequenz, bei der ein in einen Schwingungstilger eingesetztes (204) Material, Schwingungen dämpft. Die Höhe dieser Effekte sind bei isotropen MAEs jedoch unabhängig von der Polymermatrix, wie Lokander zeigen konnte. (205) Das heißt, dass unabhängig von der Matrix, ein mit zum Beispiel 30 Vol.% Partikeln gefülltes MAE sich bei Anlegen eines externen Magnetfeldes einer bestimmten Stärke immer um den nahezu selben absoluten Betrag verstärken wird, wie ein MAE mit einer anderen polymeren Matrix. Somit sind mit sehr weichen Polymeren auch viel höhere relative Schalteffekte zu erzielen, da sie viel geringere Grundmoduli besitzen.

Die Veränderungen der Materialeigenschaften sollten, wie bei den MRFs, spontan erfolgen und reversibel sein, zudem sollte der Effekt über viele Zyklen reproduzierbar

und möglichst stark ausgeprägt sein. (206) Es wird in diesem Zusammenhang oft von Schalteffekten gesprochen, da sich die Eigenschaften des Materials mittels eines externen Magnetfeldes „schalten“ lässt. Weitere Anforderungen an MAEs sind unter anderem die Alterungsbeständigkeit, die von vielen eisenbasierten Partikeln negativ beeinträchtigt wird, und eine möglichst gute Dispersion der Partikel, da diese nicht nur den Schalteffekt positiv beeinflusst, sondern auch vor Fehlstellenbildung im Material schützt. (207)

Ein weiterer Unterschied von MAEs zu MRFs besteht darin, dass die Partikel mittels eines externen Magnetfeldes vor der Vernetzung des Materials ausgerichtet werden können und die so entstandene Struktur durch die Vernetzung fixiert werden kann. Hierbei wird ein anisotropes Material erhalten, welches bei Beaufschlagung mit einem Magnetfeld, das dieselbe Ausrichtung hat wie das bei der Vernetzung eingesetzte Magnetfeld, einen stark erhöhten Effekt gegenüber unausgerichteten, isotropen Materialien aufweist. (19) (181) (205)

Der erzeugbare Schalteffekt bei MAEs kann durch die Wahl der eingesetzten Rohstoffe stark beeinflusst werden. So sind weichmagnetische und superparamagnetische Materialien gut geeignet für schnell schaltbare Materialien, die flexibel und reversibel in ihren Eigenschaften eingestellt werden sollen. Hierfür eignen sich besonders, wie bei den MRFs, Eisencarbonyl-Partikel oder auch Ferrit-Nanopartikel. (23) (196) (197) (208) Ebenso können hartmagnetische Materialien wie Sr,Ba-Ferrite für MAEs eingesetzt werden, (111) die sich mittels eines externen Magnetfelds schalten lassen und in Abwesenheit des Magnetfeldes eine Veränderung ihrer Eigenschaften beibehalten.

2.7.3. Stand der Forschung: Magnetisch aktive Elastomere

Die Idee zu MAEs auf Basis von Eisencarbonyl-Partikeln (CIP) wurde 1993 von Hansaka (209) (210) und 1996 von Jolly *et al* (23) (211) (212) zum ersten Mal technisch umgesetzt und beschrieben, hierbei zeigten sie schon einige der heute üblichen Testverfahren und Anwendungsideen, wie Frequenzverschiebung für Schwingungsdämpfer, auf. Diese Forschungen wurden Anfang des 21. Jahrhunderts zunächst von Davis *et al* (203) und Demchuk und Kuz'min (213) theoretisch betrachtet und von Lokander und Stenberg technisch aufgegriffen, (181) (205) sowie von einigen anderen Arbeitsgruppen bearbeitet. (46) (19) (214) (215) Hierbei lag der Hauptaugenmerk immer auf der Kombination CIP/Silikonkautschuk, welche auch heute noch als bestgeeignetes Material gilt, (216) da Silikon in Anwesenheit von Eisen keine, oder nur wenig Alterung zeigt, und die Eisenpartikel sehr gute magnetische Eigenschaften besitzen sowie günstig käuflich zu erwerben sind.

Erst in den letzten Jahren wird das Thema genauer verstanden, und es werden neue magnetische Materialien als Alternative zu Eisencarbonyl-Mikropartikeln, sowie verschiedene Polymere außer Silikonkautschuk auf ihre Tauglichkeit getestet, ebenso werden die physikalischen Prozesse die in MAEs ablaufen zur Optimierung genauer untersucht. Hierbei kommen zum Beispiel Eisencarbonylpartikel in verschiedenen

Polymeren zum Einsatz, wie Silikon, Naturkautschuk und Chloroprenkautschuk ab 2006 bei Gong *et al.*, (217) (218) (219) (220) sowie 2012 bei Zhiqiang *et al.* (221)

Im Deutschen Institut für Kautschuktechnologie e.V. (DIK) wird seit ca. 2000 an der Umsetzung und Weiterentwicklung von MAEs und den dazu notwendigen Partikeln geforscht. (111) (222) (223) (224) Die Grundlage hierzu bildet die Arbeit von F. Zschunke, (19) (225) die in Zusammenarbeit mit dem DIK entstand.

2.8.Elektrospinning

Mittels Elektrospinning könne Endlosfasern mit Durchmessern im Nanometer- oder unteren Mikrometer-Maßstab aus Polymerlösungen hergestellt werden. Dabei wird mittels Hochspannung, welche an einem Polymerlösungsreservoir anliegt, ein oder mehrere Jets, oder auch Taylor-Cone (Austritte der Polymerlösung aus dem Reservoir) erzeugt, welche zu einer Gegenelektrode hin beschleunigt und verstreckt werden, wobei das Lösungsmittel verdampft und Polymerfasern entstehen. (226) (227) Dieses Verfahren wurde bereits 1887 von C.V. Boys beschrieben, (228) 1900 von J. F. Cooley (229) (230) und 1902 von W. J. Morton (231) patentiert und in den 1960er Jahren von Sir G. Taylor weiter erforscht, allerdings erst seit den 1990er Jahren auch für industrielle Prozesse untersucht.

Beim Elektrospinning sind viele Parameter zu beachten. Neben der Spannung, der Form des Polymerreservoirs, Art des Polymers und des Lösungsmittels, der Temperatur und der Luftfeuchte, vor allem Polymerlösungs-Parameter, wie Konzentration, Viskosität, Leitfähigkeit und mittlere Molmasse des Polmers. Somit stellt sich Elektrospinning als komplexe Methode dar, welche allerdings auch zusätzliche Möglichkeiten bietet, wie zum Beispiel das Herstellen von Kern-Schale-Fasern in einem Prozess mittels coaxialem Elektrospinning, oder das Einbringen von Nanopartikeln entweder direkt in die Faser oder durch Reduktion von, in die Faser eingesponnenen, Metallsalzen.

Abbildung 8: Periodensystem der für die Mössbauer Spektroskopie geeigneten Isotope. (235)

Bei Eisenkernen im Magnetit-Kristallgitter bildet das Spektrum ein doppeltes Sextett von Absorptionspeaks, wobei jedes der beiden Sextette einem der beiden möglichen Gitterplätze, dem oktaedrisch und dem tetraedrisch von Sauerstoffatomen koordinierten Gitterplatz, im Spinellgitter zugeordnet werden kann. (236) (237) (238) Mit kleiner werdender Partikelgröße nähern sich die beiden Sextette immer stärker an, bis bei einer Partikelgröße unter 50 nm sich die beiden Sextette überlagern. Werden die Magnetitpartikel noch kleiner und gehen unter 6 nm in den superparamagnetischen Bereich über, wird aus dem überlagerten Sextett ein Dublett. Aufgrund dieser Tatsache lassen sich mittels Mössbauer Spektroskopie eindeutig die magnetischen Eigenschaften einer nanopartikulären Magnetit-Probe bestimmen. (239)

In dieser Arbeit wurden die Mössbauer Spektren bei 293 K aufgenommen. Es wurde eine $^{57}\text{Co/Rh}$ γ -Strahlungsquelle benutzt, und mittels der Auswertungssoftware (240) die Geschwindigkeitsachse relativ zu ^{57}Fe kalibriert.

3.2.SQUID

Ein SQUID-(Superconducting Quantum Interference Device)-Magnetometer ist das derzeit empfindlichste Instrument zur Detektion magnetischer Dipolmomente. (70) Der Kern des Magnetometers ist eine supraleitende Messspule (Abbildung 9 links) durch die die zu messende, von einem homogenen Magnetfeld magnetisierte Probe, bewegt wird. Durch die Änderung des magnetischen Flusses wird ein Strom in der Messspule induziert, der wiederum induktiv über eine zweite Spule an den SQUID-Sensor weitergeleitet wird. Dieser Sensor besteht aus einem supraleitenden Ring in dem, je nach Bauart, ein oder zwei „schwache Stellen“, so genannte Josephson-Kontakte eingebaut sind, an denen nun der Strom als Spannung abgegriffen werden kann. Somit wird ein Spannungssignal in Abhängigkeit vom Probenort im Magnetometer für jeden Messpunkt erhalten (Abbildung 9 rechts). Um hieraus typische Messkurven zu erhalten, müssen diese Spannungssignale entweder bei variabler Stärke des äußeren Magnetfeldes (magnetische Hystereseschleifen) oder bei verschiedenen Temperaturen (field-cooled- / zero-field-cooled-Kurven) aufgenommen werden. (72) (241) Mittels dieses Aufbaus können Änderungen im magnetischen Fluss aufgenommen werden, die von Magnetfeldern kleiner als 10^{-13} T erzeugt werden.

Ein SQUID erlaubt Messungen der magnetischen Eigenschaften bei Temperaturen von nahe dem absoluten Nullpunkt bis hin zu annähernd 1000 K und dies bei homogenen Magnetfeldern bis über 7 T. Es können magnetisch inhomogene Proben durch Drehvorrichtungen richtungsabhängig gemessen, und somit zum Beispiel Ausrichtungen von Dipolmomenten in Einkristallen bestimmt werden.

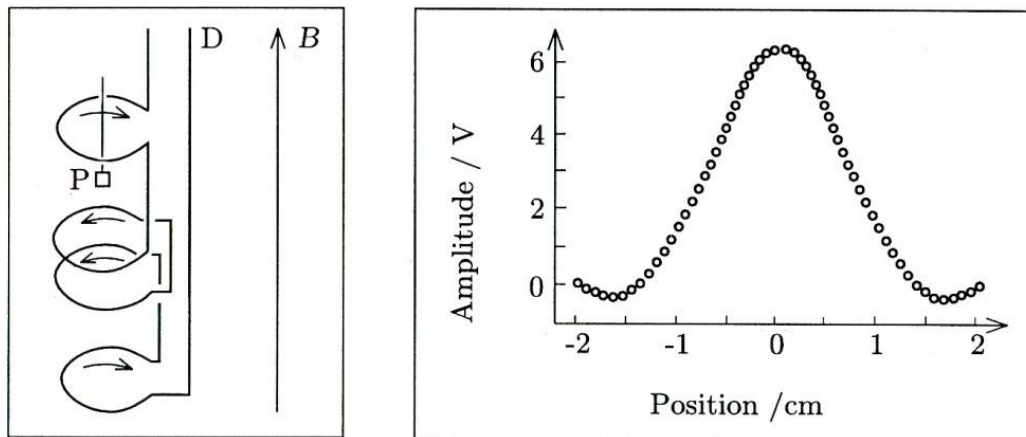


Abbildung 9: Spannungssignal (rechts) am Schwingkreis für einen punktförmigen, zentrisch durch das Magnetfeld (B) einer Messspule (D) eines SQUID-Magnetometers geführten Dipols (P). (70)

In dieser Arbeit wurden die SQUID-Messungen an einem Quantum Design MPMS-5S durchgeführt. Zur Probenvorbereitung wurde die jeweilige Probe in einen 5 mm hohen Probenbehälter aus PVC mit 2 mm Durchmesser eingewogen, dessen eigene Suszeptibilität zuvor in einer Leermessung bestimmt wurde. Abschließend wurde das magnetische Moment des Behälters von dem gemessenen Gesamtmoment mit Probe abgezogen.

3.3. Röntgen-Pulverdiffraktometrie

Die Röntgen-Pulverdiffraktometrie (XRD) dient dazu kristalline Festkörper zu identifizieren. Zudem können Partikelgrößen, Kristallgitter, Parameter von Elementarzellen und Strukturierungen, wie zum Beispiel die Lage von Poren und Kanälen, bestimmt werden. (71) (242)

Bei XRD wird eine Probe mit monochromatischer Röntgenstrahlung mit einer Wellenlänge von ca. 154 pm bestrahlt. Diese Wellenlänge liegt im Bereich der Gitterabstände in kristallinen Festkörpern und kann somit mit dem Gitter in Wechselwirkung treten. Wechselwirkungen zeigen sich hierbei durch Beugung, die konstruktive interferiert, wenn die Braggsche Gleichung erfüllt wird:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad [17]$$

In dieser Gleichung wird ein Bezug zwischen der Wellenlänge der eingesetzten Strahlung λ , dem Netzebenenabstand d , dem Beugungswinkel θ und der Beugungsordnung n hergestellt.

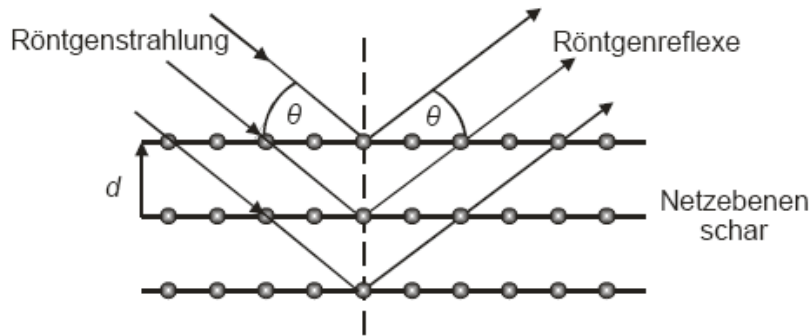


Abbildung 10: Bragg-Reflexion an einer Netzebenenschar. (80)

Durch die an einem Atomgitter oder einer Struktur erzeugte Reflexion der Röntgenstrahlung entsteht ein charakteristisches Beugungsmuster. Anhand dieses Beugungsmusters können Materialien identifiziert werden.

Im Allgemeinen kann die Abmessung einer Elementarzelle mit Hilfe der quadratischen Form der Bragg'schen Gleichung ermittelt werden:

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4} \cdot \frac{1}{d^2} \quad [18]$$

Aus Gleichung [8] kann mit dem experimentell ermittelten Winkel θ der Netzebenenabstand d berechnet werden, aus dem wiederum die Parameter der Elementarzelle berechnet werden können. Bei einem kubischen System kann der Gitterparameter a mithilfe der röntgenographischen Indices h, k, l über folgende Formel berechnet werden:

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad [19]$$

Die Pulverdiffraktogramme werden als Funktion der Intensität der gebeugten Strahlung in Abhängigkeit vom Winkel aufgenommen. Hierzu wird die Probe mit monochromatischer Röntgenstrahlung bestrahlt und ein Detektor auf einer Kreisbahn um die Probe geführt, um winkelabhängig die Intensität der gestreuten Strahlung aufzunehmen. Die gemessenen Reflexe im Diffraktogramm müssen nach der Messung noch indiziert werden, das heißt ihnen müssen die zugehörigen h, k, l -Werte zugeordnet werden.

Die durchschnittliche Partikelgröße (L) der in einer Probe vorhandenen Primärkristallite kann mit Hilfe der Scherrer-Gleichung aus der Reflexverbreiterung ($\Delta(2\Theta)$), der Lage des Reflexes (Θ_0), der Wellenlänge der Strahlung (λ) und dem Scherrer-Formfaktor (K) bestimmt werden:

$$L = \frac{K\lambda}{\Delta(2\Theta) \cdot \cos \Theta_0} \quad [20]$$

In dieser Arbeit wurden die Diffraktogramme mit einem *StadiP* Diffraktometer der Firma *STOE* aufgenommen, das nach dem Debye-Scherrer-Verfahren arbeitet. Dieses Gerät verwendet $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung, die an einem $\text{Ge}(111)$ -Einkristall monochromatisiert wird. Als Detektor kommt ein positionssensitiver Detektor (PSD)

zum Einsatz. Die Auswertung der gemessenen Diffraktogramme erfolgt mit dem Programm *WinXPOW 1.08* von *STOE*.

3.4. Transmissionselektronenmikroskopie

Da zur optischen Darstellung von Materialien auf einer Größenskala unter 200 nm Punkt-zu-Punkt-Abstand keine herkömmlichen Lichtmikroskopischen Methoden geeignet sind, werden hierzu Methoden verwendet, die auf elektromagnetischer Strahlung mit kürzerer Wellenlänge beruhen. Aufgrund des Welle-Teilchen-Dualismus eignet sich hierfür eine Strahlung aus beschleunigten Elektronen, welche in ähnlichen Prinzipien wie die Lichtmikroskopie Verwendung findet. So können Proben in Transmission, wie hier bei der Transmissionselektronenmikroskopie oder in Reflektion, wie bei der in Abschnitt 3.5 erläuterten Raster-Elektronenmikroskopie, untersucht werden.

Bei der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) werden dünne Proben im Hochvakuum mit einem stark beschleunigten Elektronenstrahl durchstrahlt. (243) (244) Hierbei werden die Elektronen an den Atomen der Probe elastisch und inelastisch gestreut. Aus den Elektronen, welche die Probe durchstrahlen, kann mittels des sogenannten Massendickekontrastes auf einem elektronensensitiven Schirm oder einer CCD-Kamera ein vergrößertes zweidimensionales Abbild der Probe erzeugt werden. Die elastisch gestreuten, beziehungsweise an den Atomkernen gebeugten Elektronen geben mittels der Theorie der Rutherford-Streuung (245) (246) über ein Elektronenbeugungsbild Aufschluss über Atomabstände und die Kristallstruktur der Probe. Während die an den Fermionen (Elektronen in den Atomshalen) inelastisch gestreuten Elektronen einen elementspezifischen diskreten Energieverlust erleiden, anhand dessen mittels Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) eine Elementbestimmung möglich ist. (247) (248) (249)

Transmissions-Elektronenmikroskope sind je nach Anwendungsbereich mit verschiedenen Beschleunigungsspannungen ausgestattet, welche von 80 kV bis 400 kV reichen können. Hierbei sind Beschleunigungsspannungen unter 200 kV eher für die Untersuchung organischer Materialien geeignet, während Spannungen von 200 kV und mehr speziell für materialwissenschaftliche Aufgaben wie Kristallstrukturanalyse geeignet sind. Umso höher die Beschleunigungsspannung ist, umso größer wird auch der Impuls der Elektronen p , wodurch nach der Gleichung von Louis de Broglie mit dem Plankschen Wirkungsquantum h , der Lichtgeschwindigkeit c und der Masse m sowie der Geschwindigkeit v eines Elektrons: (250) (251)

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}} \quad [21]$$

die Wellenlänge abnimmt und somit das Auflösungsvermögen steigt.

Je nach elementarer Zusammensetzung der Probe, der gewünschten Auflösung und der gewählten Beschleunigungsspannung muss die Dicke der Probe gewählt werden, wobei gilt: Je höher die Ordnungszahl und je niedriger die Beschleunigungsspannung, desto

dünnere muss die Probe sein. Diese variiert von einigen Nanometern bis zu wenigen Mikrometern, wobei von Kautschukproben mittels eines Ultramikrotoms Dünnschnitte angefertigt werden, die eine Dicke von unter 200 nm aufweisen.

In dieser Arbeit wurden die TEM-Aufnahmen an einem *LIBRA 120* der Firma *Zeiss* mit 120 kV Beschleunigungsspannung aufgenommen und mittels des Programms „iTEM“ von Oxford Instruments, basierend auf „analySIS 5“ bearbeitet.

Zur Probenvorbereitung wurden die trockenen Pulver der Nanopartikel auf ein mit Kohlenstofffolie überzogenes 400 mesh Kupfer-Grid aufgebracht. Aus den Polymeren wurden mit einem Ultramikrotom unterhalb ihrer Glasübergangstemperatur 50 bis 100 nm dicke Schnitte gefertigt, die mit einem unbeschichteten 400 mesh Kupfer-Grid aufgenommen wurden.

3.5. Rasterelektronenmikroskopie

Bei einem Rasterelektronenmikroskop (REM) wird ein fokussierter Elektronenstrahl in einem bestimmten Muster (Raster) über eine Probenoberfläche geführt, und eine Abbildung mittels verschiedener Detektoren, die die Strahlungen detektieren, welche bei der Wechselwirkung zwischen Elektronenstrahl und Material entstehen, erzeugt. (252) (253) (254) Die hierbei nutzbaren Strahlungen bestehen aus Sekundärelektronen, welche aus den Probenatomen ausgeschlagen werden, rückgestreuten Elektronen, welche einen hohen Materialkontrast zeigen und Auger-Elektronen, welche für elementspezifische Analysen herangezogen werden können, genauso wie Röntgenstrahlung, die mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) detektiert werden kann.

Somit kann mittels REM ein auf wenige Nanometer genaues Bild der Oberfläche eines Materials erzeugt werden, und zugleich Informationen über die elementare Zusammensetzung der Probe gewonnen werden.

Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen in dieser Arbeit wurden an einem *EVO-MA10* der Firma *Zeiss* angefertigt. Hierzu wurden die Proben auf einen mit Kohlenstoff-Klebepad belegten T-Träger aufgeklebt und anschließend mit einer ca. 15 nm dicken Goldschicht bedampft.

3.6. Dynamische Licht Streuung

Bei der dynamischen Lichtstreuung (DLS) handelt es sich um eine Methode, um den hydrodynamischen Radius von dispergierten Teilchen zu messen. Der hydrodynamische Radius ist der Radius eines in einem Lösungsmittel dispergierten Teilchens inklusive seiner Solvathülle und bei geladenen Partikeln zudem inklusive der Nernst- und Helmholtz-Schicht. (78) (71) (255)

Bei der Messung wird die zu messende Probe von einem Laserstrahl durchstrahlt, der an den dispergierten Teilchen, die einen anderen Brechungsindex aufweisen müssen als das Lösungsmittel, gestreut wird. Durch die Streuung entstehen je nach Lage der Teilchen konstruktive oder destruktive Interferenzen. (Abbildung 11) Somit kann die Intensität des Streulichtes von einem Detektor (Photodiode, Photomultiplier, o.ä.) als Funktion der Zeit aufgenommen werden. (Abbildung 12)

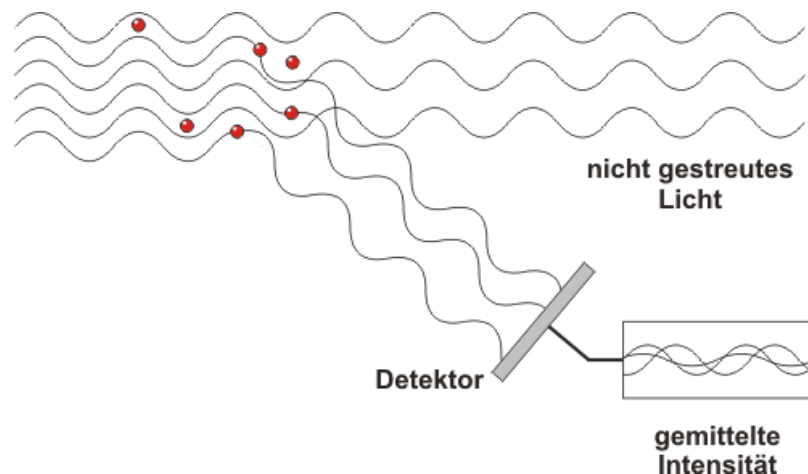


Abbildung 11: Beugung von Licht an dispergierten Partikeln. Durch konstruktive und destruktive Interferenz kommt es am Detektor zu Intensitätsschwankungen, wenn sich die Partikel durch das Lösungsmittel bewegen. (255)

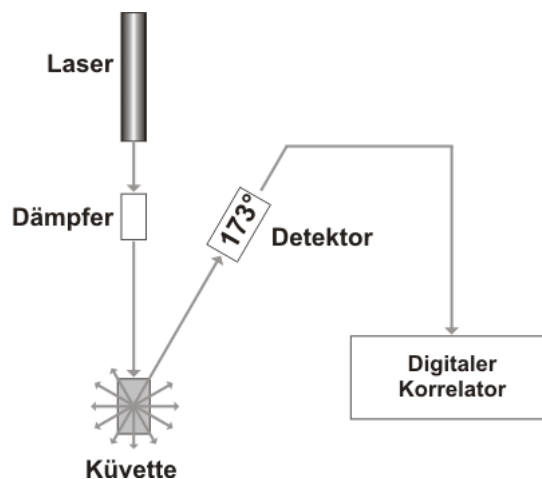


Abbildung 12: Schematischer Aufbau einer Apparatur zum Messen der dynamischen Lichtstreuung anhand von Rückstreuung. (255)

Da Partikel sich in einem Lösungsmittel durch die Brown'sche Molekularbewegung bewegen, können für diese Bewegung die Diffusionsgesetze herangezogen werden. Nach diesen bewegen sich kleine Partikel schneller als große. Das heißt, die gemessene Intensität wird sich bei kleinen Partikeln durch die schnellere Bewegung auch schneller verändern als bei großen Partikeln. Somit kann an der Zeit, über die sich die Signale ähneln, der Korrelation, die Größe der Partikel berechnet werden.

Die dynamische Lichtstreuung wurde in dieser Arbeit an einem *Zetasizer Nano ZS* der Firma *Malvern Instruments* gemessen.

3.7. Rheometermessungen

Rheometer und auch Viskosimeter werden zur experimentellen Ermittlung des Verformungs- und Fließverhaltens von Materie benutzt, wobei alle Geräte zur Messung der viskoelastischen Eigenschaften von Flüssigkeiten, Festkörpern und Fluiden im Bereich zwischen diesen, wie zum Beispiel Kautschukschmelzen, als Rheometer bezeichnet werden. Geräte die ausschließlich das Fließverhalten von Flüssigkeiten untersuchen werden als Viskosimeter bezeichnet.

Zur Ermittlung der viskoelastischen Eigenschaften eines Probekörpers gibt es verschiedene Konstruktions- bzw. Wirkprinzipien, wobei hier zwischen Rotationsrheometern, Kapillarrheometern (Abbildung 13 c), Kugelfallviskosimetern und Dehnrheometern (Abbildung 13 e) unterschieden wird. Für die Bestimmung der Eigenschaften von festen Polymeren und Polymerschmelzen werden vor allem Rotationsrheometer verwendet, die je nach Material mit verschiedenen Messgeometrien ausgestattet werden wie sie in Abbildung 13 (b,d) schematisch dargestellt sind.

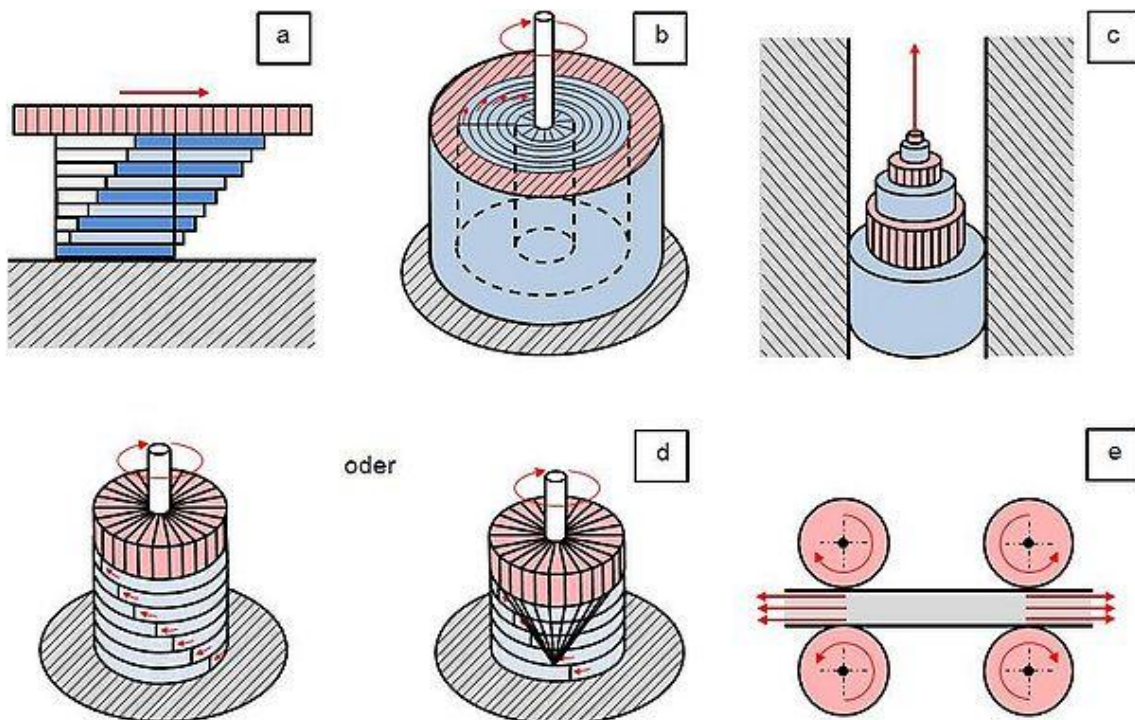


Abbildung 13: Arten von Fließvorgängen bei der rheologischen Materialcharakterisierung: Fließen zwischen zwei parallelen ebenen Platten (einfache Scherung) (a); Fließen im Ringspalt (koaxiale Scherung) (b); Fließen durch Rohre und Kapillaren (Teleskopscherung) (c); Fließen im Spalt zwischen zwei ebenen runden Platten oder einem Kegel und einer Platte (Torsionsscherung) (d); Dehnfließen (e). (256)

Zur Messung der viskoelastischen Eigenschaften eines Materials unter speziellen Bedingungen kann die Messzelle eines Rheometers noch weiter modifiziert werden. So werden Rheometer, die mit einer beheizbaren Messzelle, welche ca. 220 °C erreichen kann, als Vulkameter bezeichnet, da mit ihnen die Veränderung der viskoelastischen Eigenschaften einer Kautschukmischung während der Vulkanisation, und somit der Vulkanisationsgrad bestimmt werden kann. Für die Messung magneto-rheologischer Eigenschaften kann ein Aufbau verwendet werden, bei dem ein senkrecht durch die Probe verlaufendes Magnetfeld erzeugt wird (Abbildung 14). Bei diesem Aufbau dient die feststehende Platte als Teil des Kerns des Elektromagneten, während die bewegliche Messplatte aus nicht magnetisierbarem Titan besteht.

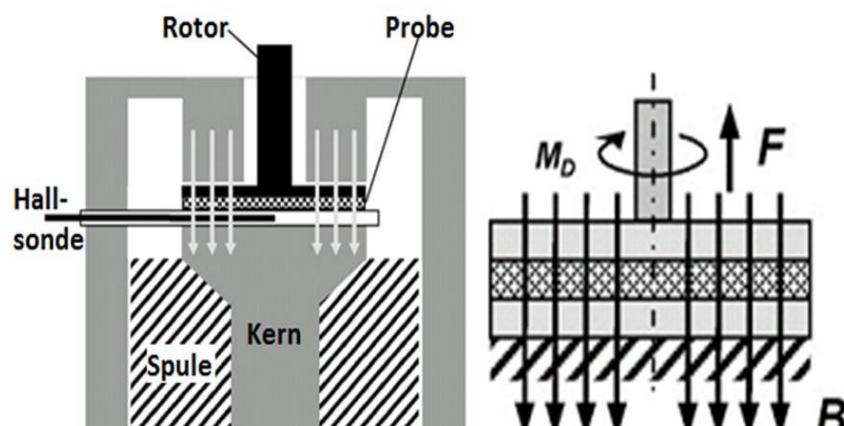


Abbildung 14: Schematischer Aufbau einer Magneto-Rheologischen-Messzelle eines Rheometers mit Platte-Platte-Messgeometrie

In dieser Arbeit wurden die Rheometermessungen an einem *Physica MCR 501 S* der Firma *Anton Paar* mit einer magnetischen Messzelle, die ein maximales magnetisches Feld von 1 T bei einer Stromstärke von 5 A erzeugen kann, durchgeführt. Hierzu wurde eine Platte-Platte-Messgeometrie verwendet wie sie in Abbildung 14 dargestellt ist.

3.8. Infrarotspektroskopie

Bei Fouriertransform-Infrarotspektroskopie (FT-IR) werden Proben mit infraroter Strahlung bestrahlt und die Absorption bzw. Transmission gemessen, was verschiedene Rückschlüsse auf die molekulare Zusammensetzung einer Probe und die chemischen Bindungsverhältnisse zulässt. (257) (258) Hierzu wird meistens IR-Strahlung im mittleren Wellenlängenbereich von $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ benutzt, welche Rückschlüsse auf die Rotation kleiner Moleküle und Schwingungs- sowie Rotationsanregungen von chemischen Bindungen zulässt. Ebenso können mittels IR-Strahlung im fernen Wellenlängenbereich ($400\text{--}10\text{ cm}^{-1}$) Molekülrotationen detektiert werden und mittels IR-Strahlung im nahen Wellenlängenbereich ($12500\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$) Oberschwingungen des mittleren IR-Bereichs detektiert werden.

In dieser Arbeit wurden die infrarotspektroskopischen Messungen mit einem *Thermo Nicolet Continuum* durchgeführt. Hierzu wurden KBr-Presslinge mit den fein gemörserten Nanopartikeln angefertigt und in Transmission gemessen.

3.9. Thermoanalyse

Bei den Methoden der Thermoanalysen wird der Einfluss der Temperatur unter einer bestimmten Atmosphäre auf eine Probe untersucht. Hierbei werden im Folgenden die zwei am häufigsten verwendeten Methoden genauer erläutert, die Thermogravimetrie und die Differentielle Leistungs Kalorimetrie.

3.9.1. Thermogravimetrie

Bei der Thermogravimetrie (259) wird in einer so genannten Thermowaage eine genau definierte Probenmenge einer steigenden Temperatur unter einer definierten Atmosphäre ausgesetzt, wobei die Masse der Probe aufgezeichnet wird. Hierdurch lassen sich bestimmte Reaktionen und Prozesse in der Probe erkennen, da sich durch diese die Zusammensetzung der Probe und somit deren Masse ändert. Die Messgröße ist:

$$m = m(T) \text{ oder } \Delta m = m(T) - m_0(T_0) \quad [22]$$

(m = Masse der Probe; $m_0(T_0)$ = Anfangsmasse der Probe; $m(T)$ = Masse der Probe bei Temperatur T)

Gemessen werden, zum Beispiel bei einer Oxidation der Probensubstanz, entweder das erhöhte Gewicht der Probe durch eine Reaktion mit Sauerstoff (bei nicht flüchtigen Oxidationsprodukten) oder das durch Ausgasen der Oxide erniedrigte Gewicht der Probe (bei flüchtigen Oxidationsprodukten wie CO_2). Weiterhin können Kristallwasser oder Restfeuchtigkeit, ebenso wie andere Probenbestandteile, die bei bestimmten Temperaturen flüchtig sind (Schwefel, Halogenwasserstoffe, organische Stoffe), aus der Probe verdampfen. Mit Thermogravimetrie kann auch die Curie-Temperatur einer Probe bestimmt werden. Hierzu wird eine Probe in Inertgasatmosphäre über einem Magneten platziert und aufgeheizt. Bei der Curie-Temperatur verliert die Probe ihre Magnetisierung und die vorherige magnetische Anziehung zwischen Magnet und Probe ist nicht mehr vorhanden. Dies zeigt sich in einer zu messenden Gewichtsabnahme der Probe.

Eine Thermowaage besteht aus einem Ofen, der von einem Gas (z.B.: Sauerstoff, Luft) durchströmt wird, einer Steuereinheit, einem Probenbehälter, das mit einer Wiegevorrichtung verbunden ist und einem Schreiber, der die Temperatur/Masse-Kurve aufzeichnet.

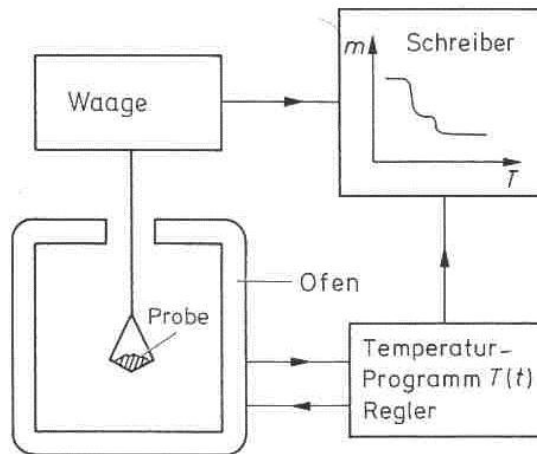


Abbildung 15: Schematischer Aufbau einer Thermowaage. (259)

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Messungen an einem *TGA 2950CE-Hi-Res* der Firma *TA-Instruments* durchgeführt. Hierzu wurden zwischen 10 und 30 mg der zu messenden Substanz eingewogen und einem auf die Probe abgestimmten Temperaturprofil unter Luft- und/oder Stickstoffatmosphäre ausgesetzt. Die Auswertung der Messergebnisse wurde mittels des Programms „TA Universal Analysis 2000“ der Firma *TA-Instruments* durchgeführt.

3.9.2. Differentielle Leistungs Kalorimetrie

Die Differentielle Leistungs Kalorimetrie (engl.: Differential Scanning Calorimetrie (DSC)) ist ein Verfahren in der Thermoanalyse um von einer Probe aufgenommene oder abgegebene Temperaturströme, die Wärmekapazität der Probe, zu messen. (259) (260) (261) Hierbei ist die Wärmekapazität C das Vermögen eines Stoffes thermische Energie verteilt auf seine Freiheitsgrade zu speichern, und wird ausgedrückt über die aufgenommene Energie ΔE , bezogen auf die Temperaturänderung des Stoffes ΔT :

$$C = \frac{\Delta E}{\Delta T} \left[\frac{J}{K} \right] \quad [23]$$

Um verschiedene Stoffe besser untereinander vergleichen zu können wird die Wärmekapazität entweder auf die Masse (spezifische Wärmekapazität: c) oder auf die Stoffmenge (Molwärme oder molare Wärmekapazität: C_{mol}) bezogen. (262) (263) (264)

Eine DSC misst die Erwärmung eine Probe bestimmter Masse in einem abgeschlossenen Tiegel, im Vergleich (Differenz) zu einer Referenzprobe, meist eines leeren Tiegels, unter der Einwirkung eines Temperaturprogramms. Hierbei wird zwischen zwei Verfahren unterschieden, der dynamischen Wärmestromdifferenzkalorimetrie (heat flux DSC), bei der der Wärmestrom durch Probe und Referenz, welche gemeinsam in einem Ofen liegen, gemessen wird, und der dynamischen Leistungsdifferenzkalorimetrie (power compensating DSC), bei der Probe und Referenz in zwei thermisch isolierten Öfen liegen, und diese so geregelt sind, dass in beiden stets dieselbe Temperatur herrscht, wobei die Differenz der elektrischen Heizleistung das Messsignal ist.

Mittels DSC lassen sich vor allem Veränderungen in der Wärmekapazität einer Probe bei bestimmten Temperaturen detektieren. Diese werden hervorgerufen durch Phasenveränderungen der Probe, wie Schmelzpunkt, Siedepunkt, Glasübergang und Kristallisationspunkt oder durch chemische Reaktionen wie Zersetzung, Umkristallisation oder auch chemische Reaktionen von zwei oder mehr Stoffen miteinander.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Messungen an einem *DSC 2920CE* der Firma *TA-Instruments* durchgeführt. Hierzu wurden ca. 10 mg der zu messenden Substanz eingewogen und einem auf die Probe abgestimmten Temperaturprofil unter Stickstoffatmosphäre ausgesetzt. Die Auswertung der Messergebnisse wurde mittels des Programms „TA Universal Analysis 2000“ der Firma TA-Instruments durchgeführt.

3.10. Computertomographische Untersuchungen

1895 fand Wilhelm Conrad Röntgen heraus, dass ein Körper der von Röntgenstrahlung getroffen wird, diese zum Teil absorbiert. (265) (266) Diese Absorption, beziehungsweise die Restintensität der Strahlung $I(d)$, ist für einen homogenen Körper abhängig von der Intensität der einfallenden Strahlung I_0 , der Dicke des Materials d , und dem Absorptionskoeffizienten $\mu(\lambda)$ (Gleichung 14), der wiederum direkt von der Kernladungszahl Z und der Dichte ρ des Materials abhängt und proportional zur Wellenlänge λ der imitierten Röntgenstrahlung ist.

$$I(d) = I_0 \cdot e^{-\mu(\lambda) \cdot d} \quad [24]$$

Somit kann auf einer Fotoplatte oder einem geeigneten Detektor hinter der Probe ein zweidimensionales Abbild des Inneren des Körpers in Abhängigkeit von seiner Dichte und elementaren Zusammensetzung gemacht werden.

Bei der hochauflösenden 3D-Röntgen-Computertomographie (CT) wird ein Probekörper in bestimmten Schritten gedreht und jedes Mal mit Röntgenstrahlung bestrahlt bis der Probekörper eine komplette Drehung vollzogen hat. Hierbei entsteht auf einem Flächendetektor, der im Strahlengang hinter der Probe liegt, ein zweidimensionales Abbild der Probe (Abbildung 16). Aus den zweidimensionalen Einzelbildern bei verschiedenen Winkeln wird mittels eines Computerprogramms mit Hilfe der gefilterten Rücktransformation, die auf die Radontransformation (267) (268) zurückgeht, ein dreidimensionales Bild des Probenvolumens erstellt. (269) In einem so erstellten dreidimensionalen Modell der Probe können nun Dichteunterschiede, wie zum Beispiel Partikel oder Luftblasen, erkannt werden oder auf die Verteilung verschiedenen Materialien zurückgeschlossen werden. Zudem können mittels des Computerprogramms digitale Schnitte durch die Probe in jedem Winkel, bei verschiedenen Vergrößerungen angefertigt werden, wobei die Probe unangetastet bleibt. Es handelt sich bei der 3D-Röntgen-CT somit um eine zerstörungsfreie Methode.

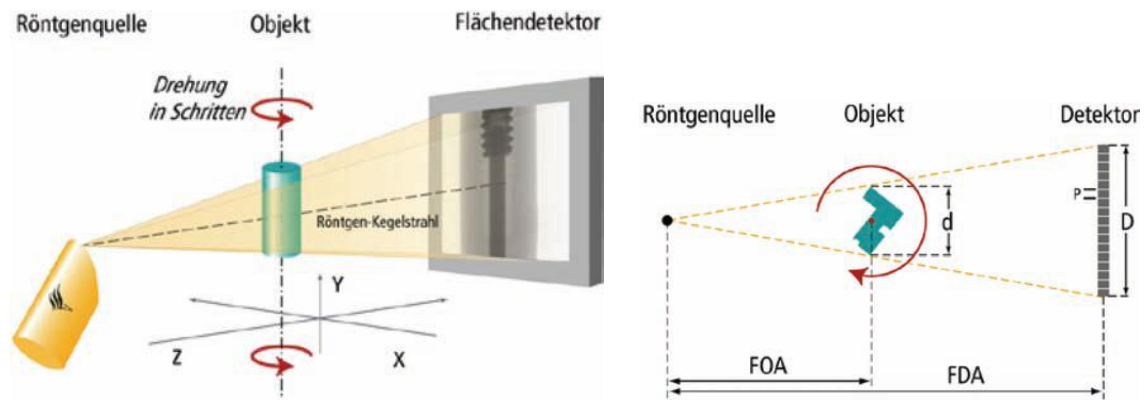


Abbildung 16: Aufbauprinzip eines Computertomographen (links) und Skizze zur Optimierung der Anordnung und des Auflösungsvermögens (rechts). (269)

Die in dieser Arbeit angefertigten Computertomographischen Untersuchungen wurden mittels eines *Nanotom®* der Firma *GE phoenix x-ray* durchgeführt. Hierzu wurden Proben mit 5 mm Durchmesser aus den hergestellten 2 mm-Platten ausgestanzt und auf einem Probenhalter mittel Tesafilm befestigt.

4. Präparative Methoden

In diesem Abschnitt werden die präparativen Methoden beschrieben, sowie die Randbedingungen und Motivationen für deren Auswahl gegeben.

Zunächst wird in Abschnitt 3.1. die verwendete Methode für Herstellung von Magnetit-Nanopartikeln, die als Grundlage für die weiteren Experimente dient, beschrieben, und anschließend die Parameterstudie, die zu einer besseren Kontrolle der Magnetit-Partikelgröße, und somit der magnetischen Eigenschaften, führen soll. Im Anschluss daran wird der in dieser Arbeit entwickelte, kontinuierlich arbeitende Reaktor zur Magnetit-Nanopartikelherstellung beschrieben. In Abschnitt 3.2 werden die Ansätze zur Funktionalisierungen der Magnetit-Nanopartikel dargestellt, die zur Deagglomeration der Partikel beitragen, und bei der Herstellung von Kompositmaterialien letztlich zu einer besseren Dispersion oder Anbindung der Partikel an die Polymere beitragen sollen. Abschließend werden in Abschnitt 3.3 die Methoden zur Herstellung von Kompositmaterialien und die, zur Verträglichkeit von funktionalisierten Magnetit-Nanopartikeln mit den Polymeren gemachten, Vorversuche beschrieben.

4.1.Magnetit-Nanopartikel

In diesem Abschnitt werden die Herstellung der Magnetit-Nanopartikel sowie die dazu durchgeführte Variation der Syntheseparameter beschrieben. Bei den durchgeführten Synthesen handelt es sich um die Kopräzipitation von Eisen-Chloriden in wässriger Lösung mittels Natronlauge, die nach der Literaturvorschrift von M. Yamaura *et al.* durchgeführt wurde. (126) Diese Vorschrift wurde gewählt, da mit ihr kleine Partikel zwischen 6 und 30 nm hergestellt werden können, die eine enge Größenverteilung zeigen, und diese mit hoher Ausbeute und in größeren Mengen hergestellt werden können. Die größeren Mengen sind ein wichtiger Punkt, da zum Einmischen der Partikel in Kautschuke mittels Innenmischers die hier darstellbaren Mengen notwendig sind, und in der Vorauswahl viele Synthesen dies nicht leisten konnten.

Die in der Literaturvorschrift angegebenen Syntheseparameter werden für alle weiteren Versuche als Standard angenommen, und im weiteren Verlauf darauf Bezug genommen.

4.1.1. Synthese von Magnetit-Nanopartikeln

Die Synthese der Magnetit-Nanopartikel wird nach der in der Literatur beschriebenen Vorschrift durchgeführt. Hierzu werden je 50 ml einer 0,25 molaren $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ -Lösung und einer 0,5 molaren FeCl_3 -Lösung mit demineralisiertem Wasser hergestellt. Die Lösungen werden unter starkem Rühren bei 30 °C vermischt bis der pH-Wert konstant bleibt. Anschließend wird unter starkem Rühren bei 30 °C 5 molare Natronlauge über 30 Minuten hinzu getropft bis der pH-Wert bei pH=11 konstant bleibt. Die Reaktion wird mit 200 ml demineralisiertem Wasser abgebrochen und der entstandene Feststoff mit einem Magneten gefällt. Die überstehende Lösung wird abdekantiert und der Feststoff mit zwei Mal 500 ml demineralisiertem Wasser neutral

gewaschen. Anschließend wird das Produkt bei maximal 45 °C im Vakuum getrocknet (maximale Arbeitstemperatur der Vakuumpumpe).

4.1.2. Variation der Reaktionsparameter

Um den Einfluss der wichtigsten Reaktionsparameter auf die Größe der erzeugten Magnetit-Nanopartikel zu untersuchen, werden die Versuche wie in 3.1.1. beschrieben durchgeführt, wobei jeweils ein Parameter variiert wird und jeder Versuch drei Mal durchgeführt wird. Die variierten Parameter sind in Tabelle 1 grau unterlegt zusammengefasst, und können in zwei Gruppen unterteilt werden:

- Konzentrationsabhängigkeiten: Die Konzentration der Edukte (Natronlauge, Eisenchloridlösungen) und der End-pH-Wert, also die End-Hydroxidionen-Konzentration in der Reaktionslösung.
- Verfahrensparameter: Temperatur, Zugabezeit, Alterungszeit und Reaktionsvolumen.

Um den Einfluss der Konzentrationen der Edukte zu untersuchen werden die Konzentration der Eisenchloride und der Natronlauge von nahezu gesättigten Lösungen (jeweils der Wert 10) bis zu einer Verdünnung um den Faktor 100 (jeweils der Wert 0,1) variiert. Dies sollte nach der Theorie der Keimbildung (Abschnitt 2.1.1.1) zu einer Variation der lokalen Übersättigung, und zudem mit erhöhter Konzentration zu schnellerem Partikelwachstum führen, da dieses diffusionskontrolliert abläuft (Abschnitt 2.1.1.2). Somit sollten hohe Konzentrationen zu großen Partikeln führen und geringe Konzentrationen zu mehr Keimbildung und kleineren Partikeln führen. Als zweiter Punkt der Konzentrationsabhängigkeiten wird der Einfluss des End-pH-Wertes auf die Partikelgröße, von pH = 7,5 (minimaler Wert für die Partikelbildung) bis pH = 14 (Natronlauge im Überschuss) untersucht. Dies sollte einen Einfluss auf das abschließende Partikelwachstum haben, da mit erhöhter Hydroxidionen-Konzentration die Diffusion dieser zu den Partikeln beschleunigt wird. Somit sollten bei hohen Konzentrationen ebenfalls größere Partikel erhalten werden.

Bei den Verfahrensparametern wird die Reaktionstemperatur von 0 °C bis 80 °C variiert, da dies die Grenzen für wässrige Lösungen sind, in denen eine sichere Handhabung gewährleistet ist. Hierbei soll zum einen die Minimaltemperatur für die Partikelsynthese herausgefunden werden, bei der sich Magnetit bildet, und zum anderen sollten mit erhöhter Reaktionstemperatur die Diffusionsgeschwindigkeit und die Löslichkeit steigen, womit das Partikelwachstum gegenüber der Keimbildung begünstigt wird. Anschließend wird der Einfluss der Zugabezeit der Natronlauge untersucht um gegebenenfalls die Reaktion beschleunigen zu können und die Reaktionsführung zu vereinfachen, sowie den in der Theorie beschriebenen Einfluss auf die Keimbildung zu bestätigen. Der Effekt einer Reifung oder auch Alterung der Partikel nach der Zugabe der Natronlauge wird untersucht, um den Einfluss der Ostwald-Reifung auf die Partikelgröße zu bestimmen, und gegebenenfalls die Partikel nach der Reaktion zu vergrößern. Abschließend wird der Einfluss des

Reaktionsvolumens auf die Partikelgröße, zwecks Eignung der Reaktion für ein Up-Scaling, untersucht.

Tabelle 1: Variierte Parameter bei der Synthese von Magnetit-Nanopartikeln.

Versuch	C_{FeClX}	T	C_{NaOH}	$t_{\text{Zug, NaOH}}$	t_{Alterung}	pH_{Ende}	$V_{\text{Fe-Lsg.}}$
V-B-	-*	[°C]	[mol/l]	[min]	[h]	-	[ml]
1	1	30	5	30	0	11	100
2	0,1	30	5	30	0	11	100
3	5	30	5	30	0	11	100
4	10	30	5	30	0	11	100
5	1	0	5	30	0	11	100
6	1	45	5	30	0	11	100
7	1	60	5	30	0	11	100
8	1	80	5	30	0	11	100
9	1	30	0,1	30	0	11	100
10	1	30	10	30	0	11	100
11	1	30	5	5	0	11	100
12	1	30	5	30	72	11	100
13	1	30	5	30	0	7,5	100
14	1	30	5	30	0	9	100
15	1	30	5	30	0	14	100
16	1	30	5	30	0	11	2000

* $C_{\text{FeClX}} = 1$ entspricht: $C_{\text{Fe(II)Cl}} = 0,25 \text{ mol/l}$ und $C_{\text{Fe(III)Cl}} = 0,5 \text{ mol/l}$

4.1.3. Synthese von Magnetit-Nanopartikeln im kontinuierlichen Fließ-Reaktor

Da in den Untersuchungen zur Variation der Reaktionsparameter ein Einfluss der Zugabezeit der Natronlauge auf die Partikelgrößenverteilung nachgewiesen werden konnte (siehe Abschnitt 5.1.2.4), wird zur Optimierung der Synthese von Magnetit-Nanopartikeln ein kontinuierlich arbeitender Fließ-Reaktor entworfen und gebaut (Abbildung 17). Dieser Reaktor soll die Zugabezeit der Natronlauge auf ein Minimum reduzieren und sie über die gesamte Versuchsdauer konstant halten, wodurch eine engere Partikelgrößenverteilung als mit der vorab beschriebenen Batch-Methode erhalten werden soll. Als Mischkammer dient hierbei eine aus Glas gefräste T-Kammer mit einem Kanaldurchmesser von 0,4 mm und einer Länge von 40 mm der Firma *mikroglas chemtech GmbH*, (Abbildung 18) die eine Mischzeit aufweist, welche zur Vereinfachung gegen Null angenommen werden kann. Die Mischkammer wird von zwei Kolben-Pumpen Typ *Stepdos FEM 03 TT.18S* der Firma *KNF Flodos* mit Natronlauge und mit Eisenchlorid-Mischlösung beschickt, welche eine maximale Pumpleistung von 30 ml/min je Pumpe besitzen. An die Mischkammer angeschlossen

ist ein PTFE-Schlauch mit 2 mm Innendurchmesser und 1000 mm Länge. Somit ergibt sich ein Reaktionsvolumen nach dem Mischpunkt von 3,2 ml und eine Verweilzeit des Produkts im Reaktor von $(V_{\text{NaOH}} + V_{\text{FeCl}})/3,2$ ml, dieser Zeitraum steht den Partikeln als Reifungszeit zur Verfügung.

Als Versuchsparameter werden die Natronaugenkonzentration, die Konzentration der Eisenchloridmischlösung und die Geschwindigkeit der Pumpen, sowie darüber auch das Mischungsverhältnis Chloridlösung zu Natronlauge gemäß variiert. Die Temperatur beträgt während der Versuche ca. 25 °C, und die entstandenen Partikeldispersionen werden in ca. 500 ml demineralisiertes Wasser geleitet um die Reaktion abubrechen.

Tabelle 2: Variierte Parameter bei der Synthese von Magnetit mittels Fließ-Reaktor.

Versuch	C_{NaOH}	C_{FeClX}	$V (P_{\text{NaOH}}:P_{\text{FeCl}})$
R-	[mol/l]	-*	[ml/min]
1	1	0,1	10:10
2	5	1	10:10
3	1	1	10:10
4	5	1	1:1
5	5	1	1:5
6	1	0,1	1:5
7	5	1	30:30
8	1	0,1	30:30

* $C_{\text{FeClX}} = 1$ entspricht: $C_{\text{Fe(II)Cl}} = 0,25$ mol/l und $C_{\text{Fe(III)Cl}} = 0,5$ mol/l

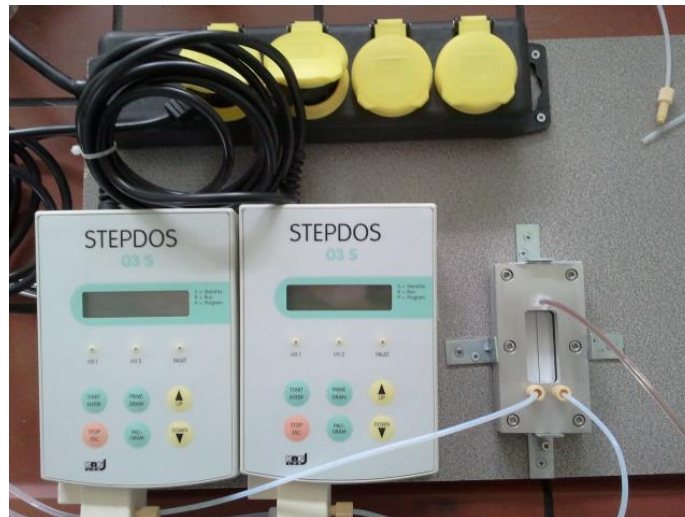


Abbildung 17: Foto des kontinuierlichen Fließ-Reaktors.

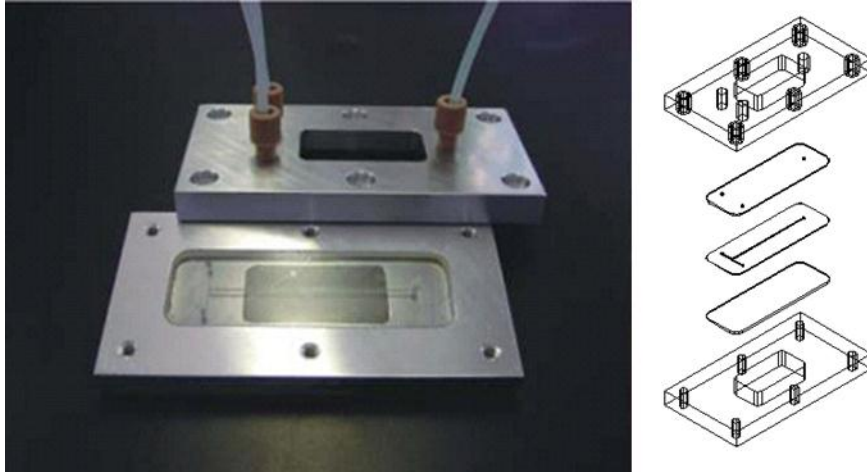


Abbildung 18: Foto (links) und schematischer Aufbau (rechts) der verwendeten Mischkammer der Firma mikroglas chemtech GmbH. (270)

4.2. Funktionalisierung von Magnetit-Nanopartikeln

Um die Agglomerationsneigung der Magnetit-Nanopartikel zu verringern und die Partikel mit chemischen Gruppen auf der Oberfläche zu versehen, die bei der Herstellung von Kompositmaterialien eine bessere Anbindung an eine Polymere Matrix ermöglichen, werden die hergestellten Magnetit-Nanopartikel mit Silanen mit verschiedenen funktionellen Gruppen sowie Ölsäure funktionalisiert.

Da die Reaktion von Silanen mit oxidischen Oberflächen hinreichend erforscht ist und unter milden Reaktionsbedingungen gut funktioniert, sowie ein breites Spektrum an verschiedensten Triethoxy- und Trimethoxy-Organo-Silanen käuflich zur Verfügung steht, eignen sich diese gut um die Verträglichkeit von Magnetit-Nanopartikeln an verschiedene Polymere anzupassen. Hierzu wurden in dieser Arbeit 3-Trimethoxysilylpropylmethacrylat (Dynasytan MEMO), als Silan mit einer reaktiven Methacrylatgruppe zur Herstellung von Acrylat-basierten Kompositmaterialien, Tetraethylorthosilikat (TEOS), zur Erzeugung einer amorphen SiO_2 -haltigen Schale um die Partikel, und Triethoxyoktylsilan (Si-208), zur Erzeugung einer aliphatischen und sterisch abschirmenden Schale, ausgewählt.

Im Weiteren wurde eine Funktionalisierung der Magnetit-Nanopartikel mit Ölsäure durchgeführt, da diese in-situ an die Partikel angelagert werden kann, und zu einer Hydrophobisierung der Partikeloberfläche führt.

4.2.1. Funktionalisierung mit Dynasytan MEMO

Um die Magnetit-Nanopartikel mit einer polymerisierbaren Methacryl-Gruppe zu versehen, und somit eine direkte Anbindung an Acrylat-basierte Polymere zu ermöglichen, wird eine Funktionalisierung der Partikel mit 3-Trimethoxysilylpropylmethacrylat (Dynasytan MEMO) durchgeführt. Durch die Möglichkeit der direkten Anbindung von Polymeren an die Oberfläche der Partikel soll

eine breite Schale zur sterischen Abschirmung der Partikel untereinander aufgebaut werden, und zudem die Partikel nicht mehr bioverfügbar vorliegen.

5 g frisch gemörserte Magnetit-Nanopartikel werden in 500 ml Ethanol (96 %ig) für zwei Mal je 30 min im Ultraschallbad dispergiert. Anschließend werden 5 ml Dynasylan MEMO zugegeben und das Gemisch für 24 h mit einem KPG-Rührer bei 30 °C stark gerührt. Das Produkt wird mit einem Magneten gefällt, drei Mal mit je 500 ml demineralisiertem Wasser gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet.

4.2.2. Funktionalisierung mit TEOS

Zur Erzeugung einer amorphen SiO_2 -Schale auf der Oberfläche der Magnetit-Nanopartikel, werden die Partikel mit Tetraethylorthosilikat (TEOS) zur Reaktion gebracht. Diese Reaktion erzeugt im Gegensatz zu den anderen in dieser Arbeit durchgeführten Funktionalisierungen eine anorganische Multilayer-Schutzschicht, ohne organische Gruppen auf der Oberfläche. Dies erhöht die mögliche Einsatztemperatur der Partikel über die Zersetzungstemperaturen von organischen Substanzen. Zudem können die funktionalisierten Magnetit-Nanopartikel in Elastomeren aufgrund der nach außen hin chemischen Ähnlichkeit wie Kieselsäure eingesetzt werden, welche in ihrem Einsatz als Füllstoff hinreichend erforscht ist.

5 g frisch gemörserte Magnetit-Nanopartikel werden in 500 ml Ethanol (96 %ig) für zwei Mal je 30 min im Ultraschallbad dispergiert. Anschließend werden 5 ml TEOS zugegeben und das Gemisch für 24 h mit einem KPG-Rührer bei 30 °C stark gerührt. Das Produkt wird mit einem Magneten gefällt, drei Mal mit je 500 ml demineralisiertem Wasser gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet.

4.2.3. Funktionalisierung mit Si-208

Um eine aliphatische, sterisch abschirmende Schutzschicht auf die Magnetit-Nanopartikel aufzubringen, werden diese mit Triethoxyoktylsilan (Si-208) funktionalisiert. Die so erzeugte Schicht soll zu einer gesteigerten Kompatibilität der Partikel mit verschiedenen Kautschuken beitragen, und eine sterische Abschirmung der Partikel untereinander erzeugen, welche die Dispergierbarkeit der Magnetit-Nanopartikel vereinfacht.

5 g frisch gemörserte Magnetit-Nanopartikel werden in 500 ml Ethanol (96 %ig) für zwei Mal je 30 min im Ultraschallbad dispergiert. Anschließend werden 5 ml Si-208 zugegeben und das Gemisch für 24 h mit einem KPG-Rührer bei 30 °C stark gerührt. Das Produkt wird mit zuerst einem Magneten gefällt, zwei Mal mit je 500 ml demineralisiertem Wasser, dann zwei Mal mit 200 ml Cyclohexan gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet.

4.2.3.1. Variation der Temperatur

Um die Anzahl der Si-208-Moleküle auf der Oberfläche der Magnetit-Nanopartikel zu erhöhen, soll der Einfluss der Temperatur auf den Bedeckungsgrad untersucht werden.

Hierzu wird 1 g frisch gemörserte Magnetit-Nanopartikel in 10 ml Si-208 dispergiert und für 24 h mit einem KPG-Rührer stark gerührt, dabei wird die Temperatur in 10 °C Schritten von 10-70 °C variiert. Dieser Temperaturbereich wird gewählt, da sich während der Versuche zeigte, dass 10 °C unter der Minimaltemperatur, und 70 °C nahe der Maximaltemperatur für eine Funktionalisierung mit Si-208 liegen, da hier eine Umwandlung der Partikel in Maghämīt stattfindet. Die Erhöhung der Temperatur sollte hierbei zu einer Beschleunigung der Reaktion und einer Verschiebung des Reaktionsgleichgewichtes hin zu den Produkten führen.

Das entstandene Produkt wird mit einem Magneten gefällt, zwei Mal mit je 100 ml demineralisiertem Wasser gewaschen, dann zwei Mal mit je 100 ml Cyclohexan gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet.

4.2.4. Funktionalisierung mit Ölsäure

Die Funktionalisierung der Magnetit-Nanopartikel mit Ölsäure wird in dieser Arbeit in Anlehnung an die Arbeit von T Fried *et al.* Durchgeführt. (152) Da die Funktionalisierung mit Ölsäure für die Herstellung von magnetorheologischen Flüssigkeiten hinreichend erforscht wurde, ist sie eine bekannte und gut durchführbare Methode zur Hydrophobierung von Nanopartikeln. Hierbei ist die genaue Art der Anbindung an die Oberfläche der Magnetit-Nanopartikel zwar noch nicht genau geklärt, es zeigt sich jedoch eine stabile und langanhaltende Anbindung. Die so funktionalisierten Partikel sollten gut in unpolaren Polymeren dispergierbar sein, und zudem eine sterische Abschirmung untereinander zeigen.

Es werden je 50 ml einer 0,25 molaren $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ -Lösung und einer 0,5 molaren FeCl_3 -Lösung mit demineralisiertem Wasser hergestellt. Die Lösungen werden unter starkem Rühren bei 30 °C vermischt bis der pH-Wert konstant bleibt. Anschließend wird unter starkem Rühren bei 30 °C 5 molare Natronlauge über eine Stunde zu getropft bis der pH-Wert bei pH = 11 konstant bleibt. Zu der Magnetit-Suspension werden 10 g Ölsäure gegeben und das Gemisch anschließend für 24 h bei 30 °C gerührt. Die Partikel separieren sich während der Reaktion von der wässrigen Lösung, welche anschließend abdekantiert wird. Danach wird das Produkt zwei Mal mit 200 ml demineralisiertem Wasser und einmal mit 200 ml Cyclohexan gewaschen. Anschließend wird das Produkt im Vakuum bei 45 °C getrocknet.

4.3. Herstellung der Kompositmaterialien

In diesem Abschnitt werden die Herstellungsmethoden für magnetische Kompositmaterialien, und die dazu durchgeführten Vorversuche erläutert. Diese Kompositmaterialien sollen in ihren rheologischen Eigenschaften schaltbar sein und magnetische Eigenschaften zeigen.

Es werden hierzu Kompositmaterialien mit funktionalisierten Magnetit-Nanopartikeln aus drei verschiedenen Polymeren hergestellt. Als erstes werden Komposite aus

Polymethylmethacrylat (PMMA) mit verschiedenen Magnetit-Spezies hergestellt, und anschließend mittels Elektrosinning zu PMMA-Nanofasern verarbeitet. Im Weiteren werden Magnetit-Nanopartikel mit Si-208-Funktionalisierung in Naturkautschuk (NR) eingearbeitet und eine Mischungsreihe mit 0, 100, 200 und 400 phr Füllgrad angefertigt. Abschließend wird eine Studie zur Verträglichkeit der Verschiedenen hergestellten Magnetit-Spezies als magnetorheologische Flüssigkeiten mit Silikonöl durchgeführt, welche als Grundlage für die anschließende Einarbeitung von Magnetit-Nanopartikeln mit Si-208-Funktionalisierung in Silikonkautschuk dient.

4.3.1. Polymerisation von PMMA mit Magnetit-Nanopartikeln

Um zum einen die Verträglichkeit der verschiedenen Magnetit-Spezies mit Polymethylmethacrylat (PMMA) zu untersuchen, und daraus Kompositmaterialien herzustellen, wird PMMA in Anwesenheit von unfunktionalisierten oder mit Dynasylan MEMO oder TEOS funktionalisierten Magnetit-Nanopartikeln polymerisiert. Hierbei soll die Neigung zur Deagglomeration der Partikel durch die Funktionalisierung gezeigt werden, sowie eine mögliche chemische oder physikalische Anbindung des PMMA an die Magnetit-Nanopartikel untersucht werden.

Hierzu werden 0,25 g Magnetit-Nanopartikel, oder mit Dynasilan MEMO funktionalisierte, bzw. mit TEOS funktionalisierte Partikel gemörsert und anschließend in 10 ml frisch destilliertem Methylmethacrylat (MMA) und 100 ml Tetrahydrofuran (THF) für 30 min im Ultraschallbad dispergiert. Zu der Reaktionslösung werden 100 mg Dibenzoylperoxid (BPO) als Initiator gegeben und das Gemisch für 6 h unter Rückfluss stark gerührt. Nach der Reaktion wird die Reaktionslösung in ca. 500 ml Cyclohexan eingetropf, wobei ein bräunlicher Feststoff ausfällt. Der Feststoff wird zur Aufreinigung zwei Mal in THF gelöst und in Cyclohexan ausgefällt. Das entstandene Produkt wird im Vakuum getrocknet.

4.3.2. Hybridfasern aus PMMA-Magnetit Hybridmaterial

Um aus dem Hybridmaterial welches in 4.3.1 hergestellt wurde Fasern, welche als Füllstoff für Kautschuke oder als Filtermaterialien dienen können, herzustellen, wird das PMMA-Magnetit und das PMMA-Magnetit-SiO₂ Hybridmaterial mit einem Magnetitgehalt von je 33 Gew.-%, sowie das PMMA-Magnetit-Si-208 Hybridmaterial mit einem Magnetitgehalt von 7 Gew.-% in Dimethylformamid (DMF) mit einer Konzentration von 0,2 g/ml gelöst und mittels einer am DIK entworfenen und gebauten Elektrosinninganlage versponnen.

4.3.3. Magnetit-Nanopartikel Aufschlammungen mit Silikonöl

Um die Verträglichkeit der verschiedenen unfunktionalisierten und funktionalisierten Magnetit-Spezies mit Silikon-basierenden Medien zu untersuchen, wird eine Versuchsreihe mit Silikonöl als Modellsubstanz durchgeführt. Hierzu werden Gemische im Massenverhältnis Magnetit zu Silikonöl von 1:1 und 2:1 von den Magnetit-Spezies

angefertigt, und Mischungen mit so viel Silikonöl, dass gerade so eine Aufschlammung entsteht und kein trockener Rest zurück bleibt.

Es werden die Magnetit-Nanopartikel oder funktionalisierte Magnetit-Nanopartikel sowie Silikonöl nach Tabelle 4 eingewogen und miteinander vermischt. Die Gemische werden 15 min im Ultraschallbad dispergiert und anschließend für 48 h bei Raumtemperatur gelagert. Nachdem festgestellt wurde, bei welchen der Gemische eine Phasenseparation stattgefunden hat, werden die Gemische erneut vermischt und ihre magnetorheologischen Eigenschaften mittels des *Anton Paar* Magnetorheometers bestimmt.

Tabelle 3: Mischungsverhältnisse der Magnetit-Nanopartikel und funktionalisierten Magnetit-Nanopartikel mit Silikonöl.

Nummer	Partikelspezies	m _{Magnetit} [g]	m _{Silikonöl} [g]	Massenverhältniss
I	Magnetit	1,2	0,3	4:1
II	Magnetit	1,0	0,5	2:1
IV	Mag. - Si-208	1,0	0,3	3,3:1
V	Mag. - Si-208	1,0	0,5	2:1
VI	Mag. - Si-208	0,5	0,5	1:1
VII	Mag. - Ölsäure	1,0	0,2	5:1
VIII	Mag. - Ölsäure	1,0	0,5	2:1
IX	Mag. - Ölsäure	0,5	0,5	1:1
X	Mag. - TEOS	1,0	0,5	2:1
XI	Mag. - TEOS	1,0	0,75	4:3
XII	Mag. - TEOS	1,0	1,0	1:1

4.3.4. Magnetit-Nanopartikel mit Si-208 in Silikonkautschuk

Nach den Ergebnissen der in Abschnitt 3.3.4. beschriebenen Studie werden zur Herstellung von magnetisch-aktiven Elastomeren auf Silikonbasis Magnetit-Nanopartikel mit Si-208-Funktionalisierung verwendet. Hierzu wird ein kaltvernetzendes zwei-Komponenten Flüssigsilikon (Elastosil[®] RT-604) der Firma *Wacker* verwendet. Dieses ermöglicht die Herstellung von Mischungen in einem kleineren Maßstab als bei der Herstellung von NR-Magnetit Kompositmaterialien im Innenmischer (Abschnitt 3.3.3.), und kann zudem bei Raumtemperatur ohne technische Mittel vernetzt werden. Somit können mit geringerem Materialaufwand Testmischungen hergestellt werden, welche statt mit einem Elektromagneten mit einem NdFeB-Dauermagneten ausgerichtet werden können.

Zur Herstellung der Kompositmaterialien werden je 5 g (25 phr), 10 g (50 phr) oder 20 g (100 phr) von frisch gemörserten Magnetit-Nanopartikel mit Si-208-Funktionalisierung mit 18 g Elastosil[®] RT-604A (Komponente mit Platinkatalysator) mittels eines Glasstabes vermengt. Das Gemisch wird für zwei Mal je 15 min im

Ultraschallbad behandelt und dazwischen erneut mit einem Glasstab verrührt. Anschließend werden 2 g Elastosil® RT-604B (Komponente mit Vernetzer) hinzugegeben, das Gemisch für ca. 5 min mittels Rühren homogenisiert und anschließend in eine 80x80x2 mm Teflon-Form gegossen. Das Gemisch wird im Vakuum entgast und bei merklicher Veränderung der Viskosität entweder mit einer Teflon-Platte oder einer Teflon-Platte sowie einem 100x100x15 mm NdFeB-Magnet zur Ausrichtung der Partikel abgedeckt. Nach 24 h Aushärungszeit werden die entstandenen Platten aus Kompositmaterial entformt.

4.3.5. Magnetit-Nanopartikel mit Si-208 in Naturkautschuk

Um ein magnetisch-aktives Elastomer auf Basis von Magnetit-Nanopartikeln herzustellen, werden Mischungen mit Naturkautschuk (NR) mit verschiedenen Füllgraden (0, 100, 200 und 400 phr) von Si-208-funktionalisierten Magnetit-Nanopartikeln hergestellt. Es wird hierbei die Si-208-Funktionalisierung gewählt, da Vorversuche zeigten, dass diese die beste Verträglichkeit zur Kautschukmatrix aufweist. Im Weiteren soll der Effekt einer Ausrichtung der Partikel während der Vulkanisation untersucht werden. Hierzu wird eine am DIK entwickelte und erprobte Magnetspule für die Vulkanisationspresse eingesetzt. (Abbildung 19)

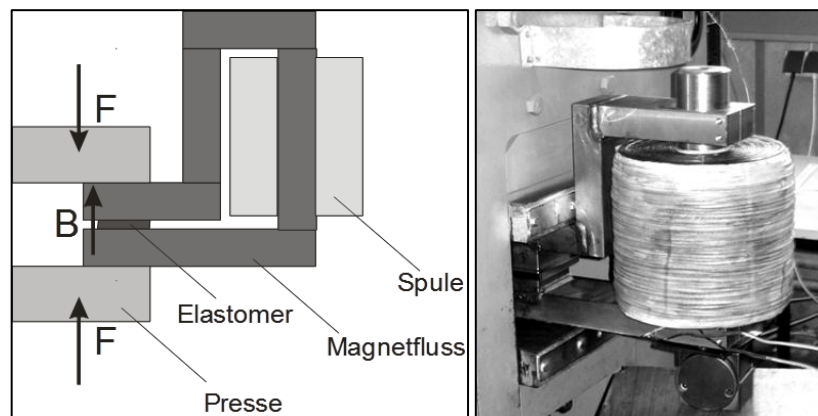


Abbildung 19: Schematischer Aufbau der Vorrichtung zur Vulkanisation bei einer Druckkraft F mit senkrecht durch das Vulkanisat verlaufendem Magnetfeld B (links) und Bild der in die Vulkanisationspresse eingebauten Apparatur (rechts). (19)

Zur Herstellung des MAEs werden die Bestandteile der Mischung gemäß dem Rezept aus Tabelle 3 im Innenmischer vermengt und anschließend bei 50 °C in die Vulkanisationsform gefüllt. Zur Vulkanisation wird das Gemisch bei 200 bar Pressendruck innerhalb von 50 min auf 160 °C erhitzt und dann für $t_{90} + 2$ min zu 2 mm Platten vulkanisiert. Dies geschieht je einmal bei einem senkrecht durch die Probe laufenden Magnetfeld von ca. 0,6 T und einmal ohne Magnetfeld. Die Apparatur zur Vulkanisation mit Magnetfeldern ist in Abbildung 19 zu sehen.

Tabelle 4: Vulkanisationssystem für Magnetit in Naturkautschuk (RG = Rhenogran®).

	NR-Mag-0		NR-Mag-100		NR-Mag-200		NR-Mag-400	
	m [g]	phr	m [g]	phr	m [g]	phr	m [g]	phr
NR CV-60 (NR)	51,1	100	42,1	100	35,1	100	26,8	100
RG ZnO-80	3,2	6,3	2,6	6,3	2,2	6,3	1,7	6,3
Stearinsäure	1,0	2	0,8	2	0,7	2	0,5	2
RG IPPD-80	1,3	2,5	1,1	2,5	0,9	2,5	0,7	2,5
RG TMTD-70	0,2	0,3	0,1	0,3	0,1	0,3	0,1	0,3
TMQ	0,5	1	0,4	1	0,4	1	0,3	1
Antilux500	1,0	2	0,8	2	0,7	2	0,5	2
Magnetit mit Si-208	0	0	42,1	100	70,2	200	107,0	400
RG CBS-80	1,3	2,5	1,1	2,5	0,9	2,5	0,7	2,5
RG S-80	1	1,9	0,8	1,9	0,7	1,9	0,5	1,9

5. Ergebnisse und Diskussion

In Verfolgung des Ziels Elastomerkomposite mit schaltbaren mechanischen Eigenschaften wird das Potential eines bisher wenig untersuchten Materialkonzepts genutzt. Durch Einarbeitung und Orientierung von magnetisch aktiven Nanopartikeln in einer Kautschukmatrix soll ein elastischer Werkstoff hergestellt werden, dessen physikalischer Zustand durch das Anlegen eines äußeren magnetischen Feldes dahingehend verändert werden kann, dass die mechanisch-dynamischen Materialkenngrößen, der Speichermodul (G') und der Verlustmodul (G''), signifikant geändert werden können. Angestrebt wird eine möglichst starke Erhöhung des Speichermoduls, beziehungsweise eine Abnahme des Verlustmoduls. Diese Änderungen der Materialeigenschaften des Elastomerkomposits sollen reversibel sein und mit einer möglichst geringen Ansprechzeit einen Sättigungswert erreichen.

Für die Realisierung des Konzepts sollen superparamagnetische Nanopartikel die aus Magnetit bestehen und Kautschuke mit einer möglichst hohen Kettenbeweglichkeit eingesetzt werden. Um dieses übergeordnete Ziel dieser Arbeit zu erreichen, werden aufeinander aufbauende Teilziele definiert, deren systematische Bearbeitung im Folgenden beschrieben wird.

Es soll zunächst die ausgewählte Methode zur Herstellung von Magnetit-Nanopartikeln verifiziert werden, und anschließend über eine Parameterstudie die Bedingungen zur Synthese der Magnetitpartikel untersucht und die hergestellten Magnetit-Nanopartikel eingehend charakterisiert werden. Es soll eine Beziehung zwischen den variierbaren Syntheseparametern und den morphologischen und magnetischen Eigenschaften der Partikel abgeleitet werden.

Um die Einarbeitung der zur Agglomeration neigenden Magnetit-Nanopartikel zu erleichtern und eine gute Dispersion und Distribution in der Kautschukmatrix zu gewährleisten sollen diese anschließend mit verschiedenen Substanzen funktionalisiert und die Qualität der Funktionalisierung untersucht werden. Weiterhin sollen die Wechselwirkungen zwischen den funktionalisierten Nanopartikeln und verschiedenen Matrices beschrieben werden. Aufgrund der erhaltenen Ergebnisse werden abschließend Magnetisch-Aktive Kompositmaterialien hergestellt und auf ihre magneto-rheologischen und mechanisch-dynamischen Eigenschaften in Abhängigkeit von externen Magnetfeldern untersucht.

5.1. Charakterisierung der Magnetit-Nanopartikel

In diesem Abschnitt werden die nach Literaturvorschrift und die bei der beschriebenen Optimierung der Syntheseparameter diskontinuierlich, sowie mittels Fließreaktor kontinuierlich hergestellten Magnetit-Nanopartikel charakterisiert. Die Charakterisierung der Partikel zielt auf die Beschreibung der Struktur, Größe, Größenverteilung und die magnetischen Eigenschaften hin. Anschließend wird gezeigt,

welche Auswirkungen werden die Variationen der Syntheseparameter bei der Magnetit-Nanopartikel Herstellung auf die Partikelgrößenverteilungen hat. Die variierten Syntheseparameter sind die Konzentrationen der Edukte (Eisenchloride und Natronlauge), die Reaktionstemperatur, die Zugabegeschwindigkeit für die Natronlauge, der End-pH-Wert, der Einfluss einer nachträglichen Alterung der Partikel und das Reaktionsvolumen.

5.1.1. Analytik von Magnetit-Nanopartikeln

Die Untersuchung und Bewertung der zur Herstellung von Magnetit-Nanopartikeln gewählten Synthese, in Bezug auf ihre Eignung für die Weiterverarbeitung zu magnetisch-aktiven Elastomeren, ist Ziel dieses Abschnitts. Hierzu wird eine kristallographische Analyse des Materials mittels XRD und Mössbauer-Spektroskopie vorgenommen, um die Reinheit des Materials festzustellen und erste Informationen zur mittleren Partikelgröße der Magnetit-Nanopartikel zu erhalten. Anschließend werden mittels Thermoanalyse die Magnetit-Maghämit Umwandlungstemperatur und die Curie-Temperatur des Materials bestimmt.

Da für die Wirkung der Magnetit-Nanopartikel in den Elastomerkompositen die Morphologie der Partikel eine erhebliche Rolle spielt, wurde deren Form, Größe und Partikelgrößenverteilung mittels TEM-Analyse ermittelt. Mit Hilfe dieser Ergebnisse und der mittels Pyknometer bestimmten Dichte, wurde die spezifische Oberfläche der Partikel berechnet. Einen Schwerpunkt der Analytik der Magnetit-Nanopartikel stellen die magnetischen Eigenschaften dar, welche für eine Verwendung in magnetisch aktiven Elastomeren ausschlaggebend sind. Mittels SQUID-Messungen wurden die grundlegenden magnetischen Eigenschaften der Magnetit-Nanopartikel bestimmt.

Bei der Synthese entsteht zunächst eine rostbraune Lösung, die bei pH = 7,5 nach tief-schwarz umschlägt, und sich unter Einwirkung eines Magnetfeldes (1 T Permanentmagnet) in eine klare Lösung und einen schwarzen Feststoff auftrennen lässt. Dieses Verhalten ist typisch für eine unstabilisierte Magnetitsuspension und kann in weiteren Schritten zur Aufarbeitung des Materials herangezogen werden.

5.1.1.1. Röntgen-Pulver-Diffraktometrie

Die hergestellten Partikel wurden mittels Röntgen-Pulver-Diffraktometrie (XRD) auf ihre Kristallstruktur untersucht. Die Grundlagen der Methode und die Ausführung der Messung sind unter Absatz 3.3 beschrieben. Das, für die unter Standardbedingungen hergestellte Partikel, gemessene Spektrum (Abbildung 20) kann eindeutig Magnetit zugeordnet werden. Aus Abbildung 20 wird die Zuordnung der Miller'schen-Indizes zu den einzelnen Reflexen des Spektrums deutlich. Die gemessenen Werte stimmen mit den Literaturwerten, (127) (138) (139) (271) (272) (273) (274) wie in Tabelle 5 zusammengefasst, überein. Es zeigt sich, dass der 222-Peak in Abbildung 20 nicht zu erkennen ist. Dies liegt an der Partikelgröße der Magnetit-Partikel, da bekanntlich der 222-Peak mit abnehmender Partikelgröße immer weiter in der rechten Schulter des 311-

Peaks untergeht. (127) Dieses Ereignis liefert einen ersten Hinweis, dass die hergestellten Partikel einen Durchmesser unterhalb von 50 nm haben müssen. Über diese Peaks hinaus zeigt das XRD-Spektrum keine weiteren Peaks, die auf die Anwesenheit anderer kristalliner Materialien wie Hämatit oder Maghämīt hinweisen, was die kristallographische und chemische Reinheit des hergestellten Materials bestätigt. Die berechnete Gitterkonstante des Materials von $a = 8,383(7) \text{ \AA}$ stimmt in guter Näherung mit Gitterkonstante aus der Literatur von $a = 8,3985 \text{ \AA}$ (78) überein. Aufgrund der Verbreiterung der Peaks lässt sich auf ein Material mit kleinen Partikeln schließen, deswegen kann die durchschnittliche Partikelgröße des Materials mittels der Scherrer-Gleichung (Gleichung 20) aus der Halbwertsbreite des 311-Peaks, also der Breite des Peaks bei halber Höhe, mit guter Näherung zu 17,3 nm bestimmt werden. Dieser Wert ist allerdings mit einem großen Fehler behaftet, da zu einer genauen Größenbestimmung mittels der Scherrer-Gleichung ein Standard des Materials mit bekannter Partikelgröße notwendig ist, welcher zur Verifizierung der Messung nicht vorlag. Außerdem zeigt die so ermittelte Partikelgröße nur einen Durchschnittswert für das analysierte Material, womit über die Breite der Größenverteilung noch keine konkrete Aussage getroffen werden kann.

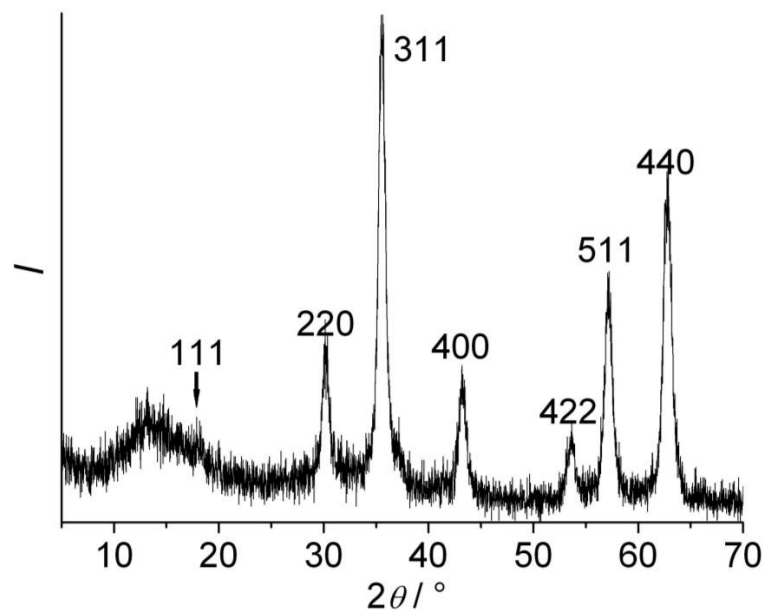


Abbildung 20: Röntgen-Pulver-Diffraktogramm von Magnetit Nanopartikeln mit den zugeordneten Miller'schen-Indizes der einzelnen Reflexe.

Tabelle 5: Vergleich der Werte der Miller'schen Indizes des gemessenen XRD-Spektrums mit Literaturwerten.

hkl-Wert	111	220	311	400	422	511	440
2 θ (Lit.)	18,00°	30,12°	35,45°	43,09°	53,42°	56,98°	62,55°
2 θ (gemessen)	17,88°	30,14°	35,48°	43,18°	53,66°	57,14°	62,80°

5.1.1.2. Mössbauer-Spektroskopie

Um die Struktur der hergestellten Materialien durch eine weitere Methode abzusichern, wurde Mössbauer-Spektroskopie eingesetzt. Mit Hilfe dieser Methode können die oktaedrisch und tetraedrisch von Sauerstoff koordinierten Gitterplätze der Eisenatome im Kristallgitter des Spinells zugeordnet werden. (236) (237) (238) Anhand der durchgeführten Untersuchungen kann ebenfalls eindeutig nachgewiesen werden, dass es sich bei der untersuchten Probe um Magnetit handelt. Die Probe weist eine Isomerieverschiebung (Verschiebung des Schwerpunktes des Spektrums) von 0,3 mm/s und eine magnetische Aufspaltung (Abstand der äußeren Peaks) von 14,7 und 15,1 mm/s auf. Die in den durchgeführten Untersuchungen ermittelten Werte des Spektrums (Abbildung 21), stimmen gut mit den Werten der Literaturspektren überein. (236) (237) (238) (239) (275)

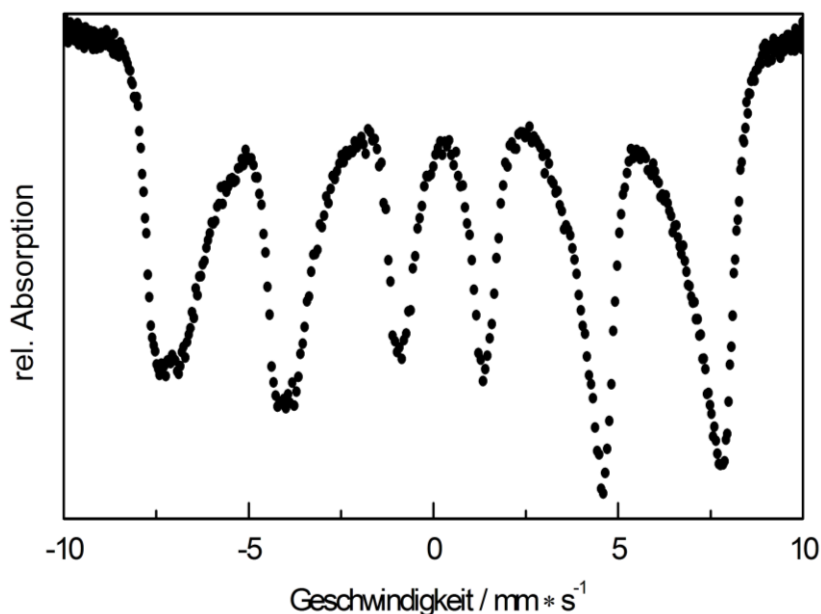


Abbildung 21: Mössbauer-Spektrum von Magnetit-Nanopartikel.

Hierbei ist deutlich das doppelte Sextett, welches aufgrund der tetraedrischen und oktaedrischen Koordination von Fe^{3+} -Ionen im Magnetitgitter entsteht, anhand der beiden Doppelpicks bei -4 und -7 mm/s zu erkennen. Weil beide Gitterplätze zur Ausbildung eines Sextetts führen ist zu erkennen, dass beide für sich genommen magnetische Eigenschaften aufgrund der Art ihres Einbaus in das Kristallgitter aufweisen. Da sich jedoch die Spinrichtungen der beiden Gitterplätze gegenseitig auslöschen, liegt hier der Grund für die ferrimagnetischen Eigenschaften des Magnetits.

Die Breite der Aufspaltung zwischen den beiden Sextetten der untersuchten Probe von 0,4 mm/s ist ein Maß für die Partikelgröße. Da mit abnehmender Partikelgröße das Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis und der Einfluss der Partikeloberfläche zunimmt, dadurch die Struktur des Kristallgitters durch Fehlstellen an der Partikeloberfläche ungeordneter wird, kommt es zu einem geringeren Geschwindigkeitsunterschied bei der

Messung der beiden Sextette. Der Vergleich der hier ermittelten Werte mit Literaturspektren von Proben mit bekannter Partikelgröße kann die Größe der untersuchten Magnetit-Nanopartikel auf einen Größenbereich zwischen 10 und 30 nm eingrenzen, (276) wodurch die Ergebnisse der XRD-Untersuchung, die eine mittlere Größe der Magnetit-Nanopartikel von 17,3 nm ergaben, bestätigt werden.

5.1.1.3. Thermogravimetrie

Die thermische Stabilität und charakteristischen Umwandlungstemperaturen der Magnetit-Nanopartikel wurden mit Hilfe von TGA-Untersuchungen wie in Abschnitt 3.9.1 beschrieben durchgeführt. In einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre wurde die Oxidation des Materials zu Maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) festgestellt. Der Umwandlungspunkt kann, wie in Abbildung 22 zu sehen ist, bei 166 °C gefunden werden.

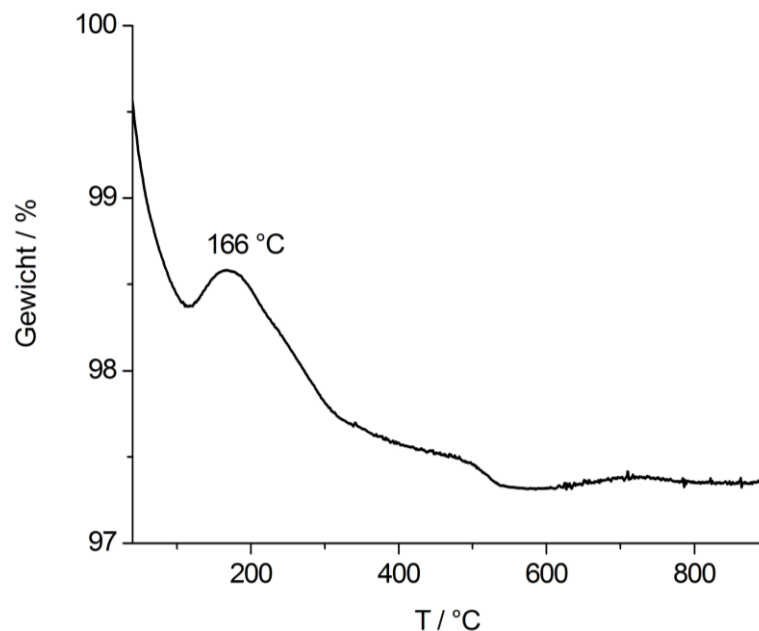


Abbildung 22: TGA-Kurve von Magnetit-Nanopartikeln unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre mit einer Aufheizrate von 20 °C/min aufgenommen. Markiert ist das Maximum der Umwandlung in $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Im Weiteren wurde mit Thermogravimetrie die Curie-Temperatur der Magnetit-Nanopartikel zu 543 °C bestimmt. Hierzu wurde eine Probe in Stickstoffatmosphäre über einem Magneten platziert und mit 20 °C/min bis 900 °C aufgeheizt. Die Curie-Temperatur der Nanopartikel ist gegenüber der Curie-Temperatur von makroskopischen Magnetitkristallen von 578 °C um 35 °C gesunken. Diese signifikante Veränderung der Curie-Temperatur deutet erneut auf die Existenz von kleinen Partikeln mit einem hohen Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis hin. Aufgrund der geringeren Größe der Partikel liegt in diesen eine höhere Konzentration an Kristallgitterdefekten an der Partikeloberfläche vor. Damit liefert die niedrigere Curie-Temperatur einen Hinweis auf die geringe Partikelgröße der Probe.

5.1.1.4. Transmissionselektronenmikroskopie

Zur eingehenden Charakterisierung der Partikelform, ihrer Größe und der Partikelgrößenverteilung, sowie im Folgenden zur Analyse des Einflusses der Funktionalisierung der Partikel wurden die Proben mittels TEM untersucht. Die Vorgehensweise ist hierbei in Absatz 3.4 genau erläutert.

Wie in der Beispiel-TEM-Aufnahme in Abbildung 23 zu erkennen ist, sind die Partikel nahezu sphärisch, zeigen jedoch teilweise Abweichungen von dieser Form. Zur Vereinfachung aller folgenden Messungen, die auf der Partikelgröße beruhen wird weiterhin die sphärische Form angenommen. Ebenfalls ist auf der TEM-Aufnahme die starke Agglomerationstendenz der Partikel zu erkennen, welche das Ausmessen der Primärpartikel, sowie das spätere Redispergieren der Partikel in einer Polymermatrix erschwert.

Zur Erstellung einer Partikelgrößenverteilung für die Magnetit-Nanopartikel wurden mittels TEM je 20 bis 25 Bilder der Partikel von Probe V-B-1a, -1b und -1c gemacht und der Durchmesser aller ausmessbaren Partikel gemessen. Hierbei wurde der größte Durchmesser von 876 Partikeln von Probe 1a, 782 Partikeln von Probe 1b und 986 Partikeln von Probe 1c ausgemessen, und anschließend von jeder Probe eine statistische Partikelgrößenverteilung mit einer Schrittweite von 1 nm angefertigt, welche zur Vergleichbarkeit aller Versuche auch bei den im Weiteren beschriebenen Versuchen so angefertigt wurden. Die Partikelgrößenverteilungen von Probe V-B-1a, -1b und -1c zeigen alle einen nahezu identischen Verlauf, weswegen von einer Versuchsführung ohne nennenswerte Abweichungen aller drei Versuche ausgegangen werden kann, und somit die Erstellung einer statistischen Partikelgrößenverteilung aus allen 2644 ausgemessenen Partikeln angefertigt wurde. Aus diesen Messungen ergibt sich die in Abbildung 23 gezeigte monomodale Größenverteilung, die bei einer minimalen Partikelgröße von 3 nm beginnt, wobei in diesem Wert alle erfassten Partikel zwischen 2 und 3 nm zusammengefasst werden, und der tatsächlich gemessene Minimalwert im Durchschnitt bei 2,2 nm liegt. Die Größenverteilung steigt zu Beginn stark an und erreicht ihr Maximum bei 7 nm, also die am häufigsten vorkommende Partikelgrößenklasse. Nach dem Maximum fällt die Verteilungskurve wieder steil ab, bis auf einen Wert von 17 nm, wonach sie flach ausläuft bis zu einem Partikeldurchmesser von 30 nm. Über diesem Wert kommen bis zu einem Wert von 46 nm nur noch vereinzelte Partikel vor, die jedoch aufgrund ihres Volumens einen größeren Anteil an der Gesamtmasse der Probe, und somit auch an den magnetischen Eigenschaften haben.

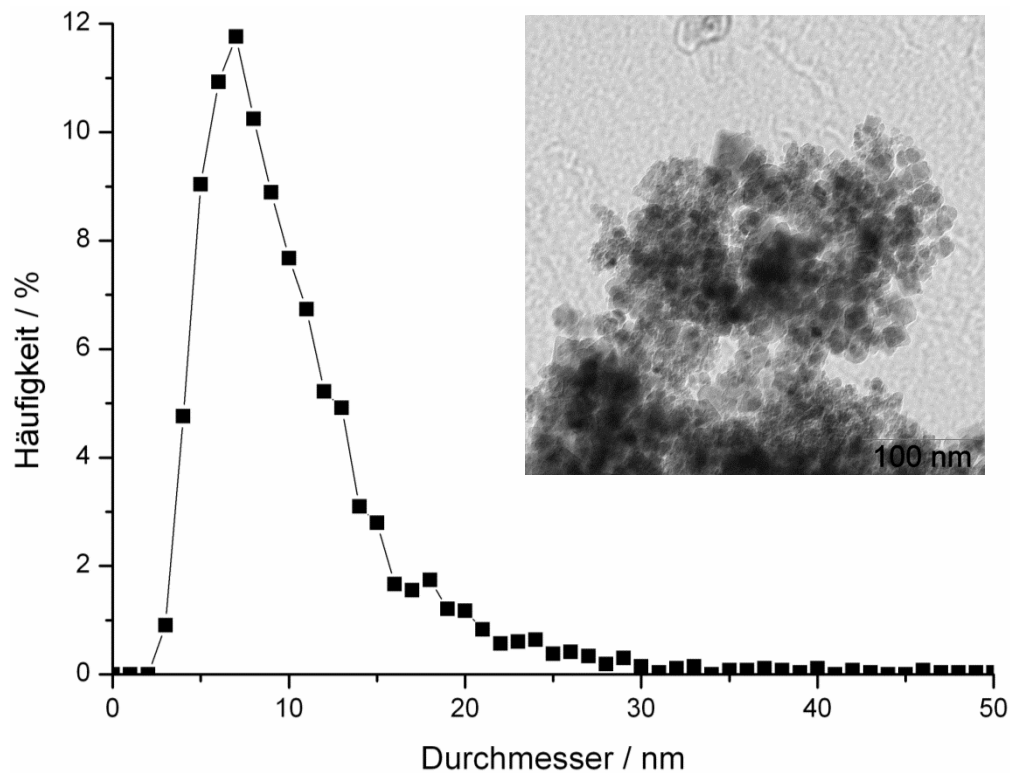


Abbildung 23: Aus TEM-Aufnahmen der Proben V-B-1a bis -1c ermittelte Partikelgrößenverteilung von Magnetit-Nanopartikeln und Beispiel-TEM-Aufnahme.

Aus den gemessenen Werten lässt sich der arithmetische Mittelwert der Partikelgröße zu 9,8 nm, und der Mittelwert über das Volumen der Partikel (Gewichtsmittel) zu 13,5 nm berechnen. Der Wert für das Gewichtsmittel kann zum Vergleich mit dem aus dem XRD-Spektrum berechneten Wert von 17,3 nm herangezogen werden, da hierbei nicht nur der reine Durchmesser sondern das gesamte Partikelvolumen berücksichtigt wird, und somit großvolumige Partikel immer stärker ins Gewicht fallen. Hier zeigt sich eine Abweichung von ca. 4 nm, welche durch die Unterschiedlichen Verfahren begründet sein kann, und zudem durch den fehlenden Standard für das XRD. Die Werte liegen hierbei in einem ähnlichen Größenbereich und zeigen somit eine hinreichende Übereinstimmung um die Größenbestimmung mittels XRD- und Mössbauer-Messungen bestätigen zu können.

5.1.1.5. Bestimmung der Dichte und spezifischen Oberfläche

Mit Hilfe eines Pyknometers wurde die Dichte der Magnetit-Nanopartikel nach Formel [25] zu $3,4 \pm 0,1 \text{ g/cm}^3$ bestimmt. Hierbei ist m_0 die Masse des leeren Pyknometers, m_1 die Masse des mit Wasser gefüllten Pyknometers, m_2 die Masse des Pyknometers mit dem zu messenden Festkörper, m_3 die Masse des Pyknometers mit dem zu messenden Festkörper und aufgefüllt mit Wasser, ρ_F die Dichte des Festkörpers und ρ_W die Dichte des Wassers bei Messtemperatur.

$$\rho_F = \frac{(m_2 - m_0)}{(m_1 - m_0) - (m_3 - m_2)} \cdot \rho_W \quad [25]$$

Der gemessene Wert für die Dichte der Partikel weicht um 1,7-1,9 g/cm³ vom Literaturwert von 5,2 g/cm³ für das Bulk-Material ab. Diese relativ große Abweichung könnte zum einen an dem veränderten Kristallgitter an der Partikeloberfläche liegen. Zum anderen und wesentlich wahrscheinlicheren Teil ist dieser Unterschied einem systematischen Fehler zuzuschreiben. Bei den Pyknometermessungen wird eine ideale Benetzung der Partikeloberfläche durch das Lösungsmittel, hier Wasser, vorausgesetzt. Inwiefern diese jedoch bei stark agglomerierten Partikelproben mit einer hohen spezifischen Oberfläche, einer unbestimmten Oberflächenstruktur und unbekannter Grenzflächenspannung noch gegeben ist, stellt ein prinzipielles Problem dar. Durch die adsorbierten Gasmolekülen auf der großen Partikeloberfläche und Mikrogasblasen an Oberflächenkarvitäten, welche bei Nanopartikeln aufgrund der hohen spezifischen Oberfläche vermehrt auftreten als bei makroskopischen Festkörpern, kann der aus Gleichung [25] berechnete Wert um einen unbekannten Fehler abweichen.

Aus dem gemessenen Wert für die Dichte kann zusammen mit der gemittelten Partikeloberfläche aus der Partikelgrößenverteilung der Probe unter Annahme perfekt sphärischer Partikel nach Formel [26] die spezifische Oberfläche für Magnetit-Nanopartikel zu 104,9 m²/g berechnet werden. Hierbei ist S_n die spezifische Oberfläche der Probe, $A_{p,i}$ die Oberfläche eines Partikels des Durchmessers i , $M_{p,j}$ die Masse eines Partikels des Durchmessers j und N_i bzw. N_j die Anzahl der Partikel mit dem Durchmesser i bzw. j .

$$S_n = \frac{\sum_i (A_{p,i} \cdot N_i)}{\sum_j (M_{p,j} \cdot N_j)} \quad [26]$$

5.1.1.6. SQUID-Messungen

Da die Magnetit-Nanopartikel zum Einsatz in polymerbasierten Kompositmaterialien möglichst hohe magnetische Eigenschaften aufweisen sollten, und zudem für eine möglichst spontane und reversible Schaltbarkeit eine geringe Remanenz und geringe Hysterese aufweisen sollten, muss ihr Verhalten im Magnetfeld untersucht werden. Die zurzeit beste Methode hierzu ist das SQUID, welches unter anderem field-cooled- / zero-field-cooled-Kurven und Magnetisierungskurven der untersuchten Materie ausgibt.

Die gemessene field-cooled-Kurve (Abbildung 24) hat einen zu höheren Temperaturen hin abfallenden Verlauf. Dies erklärt sich dadurch, dass durch das beim Herunterkühlen angelegte, magnetische Feld von 0,1 T die magnetischen Momente im Material ausgerichtet werden, und diese nahe dem absoluten Nullpunkt der Temperatur nur noch eine vernachlässigbare Beweglichkeit haben. Wird nun die Temperatur erhöht, erhöht sich ebenfalls die Beweglichkeit der magnetischen Momente, und die Anzahl der gleich ausgerichteten magnetischen Momente sinkt, wodurch ebenfalls die Suszeptibilität des Materials sinkt.

Bei der zero-field-cooled-Kurve des untersuchten Materials (Abbildung 24) ist dieser Kurvenverlauf ebenfalls oberhalb einer Temperatur von 100 K zu erkennen. Unterhalb

dieser Temperatur sind die magnetischen Momente des Materials in einem ungeordneten Zustand „eingefroren“, das heißt ihre Beweglichkeit ist so stark durch die niedrige thermische Energie des Systems behindert, dass sie durch das während der Messung angelegte magnetische Feld nicht ausgerichtet werden können. Somit zeigt das Material eine sehr niedrige magnetische Suszeptibilität. Insgesamt folgen die field-cooled- / zero-field-cooled-Kurven der Massenssuszeptibilität in Abhängigkeit der Temperatur den erwarteten typischen Verlauf für Magnetit mit annähernd superparamagnetischen Eigenschaften. (70)

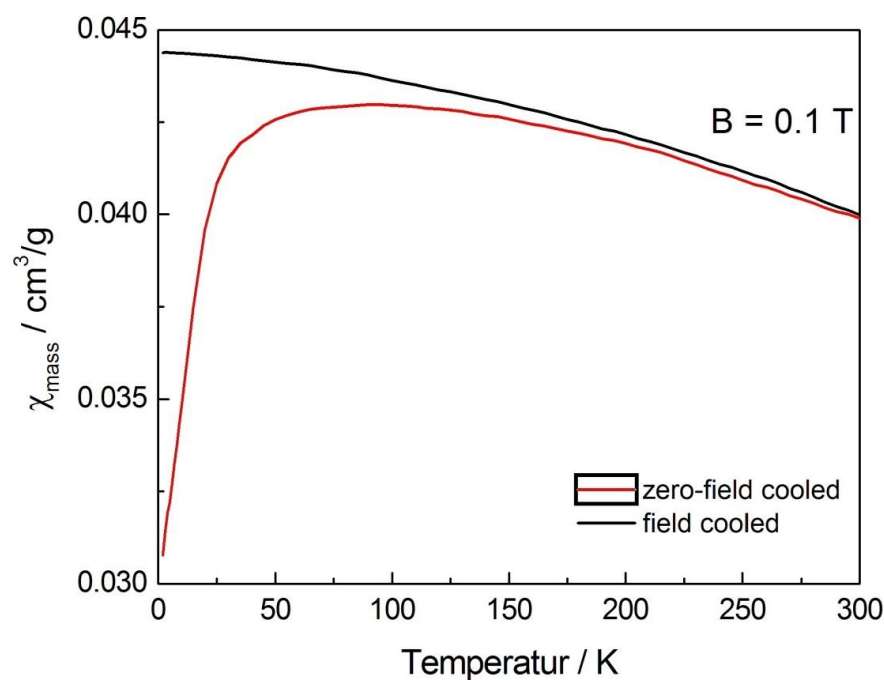


Abbildung 24: Field-cooled- / Zero-field-cooled-Kurven für Magnetit-Nanopartikel.

In Abbildung 25 ist der Verlauf der Magnetisierung gegen das angelegte äußere magnetische Feld bei einer Temperatur von 300 K aufgetragen. Hierbei zeigt sich das annähernd superparamagnetische Verhalten der Probe anhand des steilen Anstiegs der Magnetisierung ohne eine erkennbare Hysterese, was für eine schnelle und reversible Schaltbarkeit späterer MAEs der ideale Verlauf ist. Die erreichte maximale Magnetisierbarkeit der Probe von 65 emu/g bei einem Magnetfeld von 5 T entspricht einem guten Wert im Vergleich mit verschiedenen in der Literatur angegebenen Werten von zum Beispiel 92 emu/g für den Festkörper, (277) um 80 emu/g für 6-17 nm große Magnetit-Nanopartikel von Guardia *et al.*, (278) 58-65 emu/g für 9-12 nm große Magnetit-Nanopartikel von Tie *et al.* (175) oder auch 7-13 emu/g für MPEG-Funktionalisierte Partikel von Kim *et al.* (161) Diese Partikel zeigen die Unterschiede in ihrer maximalen Magnetisierbarkeit vor allem aufgrund der, von der in dieser Arbeit verwendeten Methode, unterschiedlichen Herstellungsverfahren, welche einen hohen Einfluss auf die Anzahl und Größe von Kristallgitterdefekten hat, die wiederum die Magnetischen Eigenschaften negativ beeinflussen. Zu diesen Kristallgitterdefekten

gehören auch die Oberflächendefekte, welche bei allen Magnetit-Nanopartikeln auftreten, und die maximale Magnetisierbarkeit unter den Wert für das Bulk-Material verkleinern.

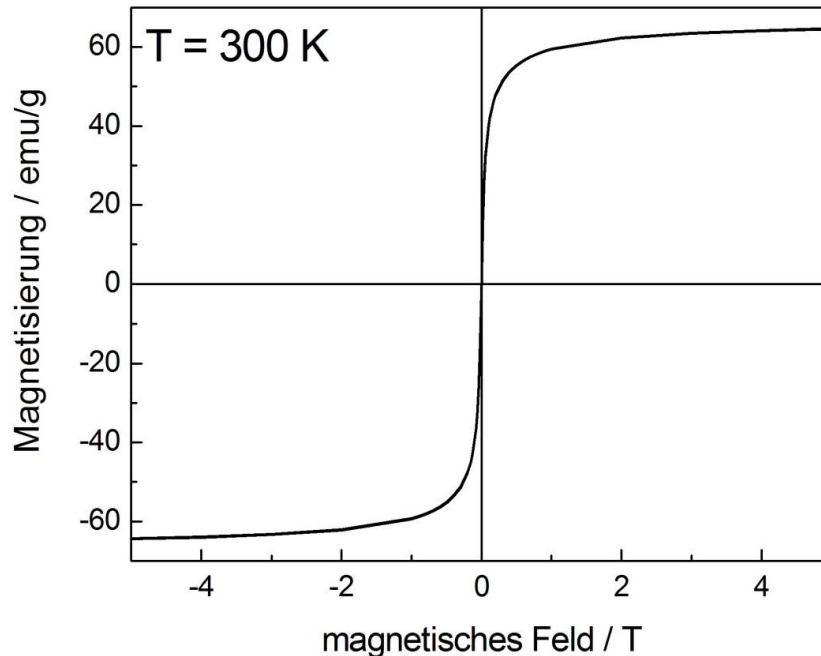


Abbildung 25: Mittels SQUID bei 300 K aufgenommene magnetische Hysteresekurve für Magnetit-Nanopartikel.

Durch das Anpassen einer Brilluoin-Fit-Funktion kann das durchschnittliche magnetische Moment eines Partikels der Probe errechnet werden. Hierbei ergibt sich ein Wert von $14.000\ \mu_B$ der, bei einem magnetischen Moment von $4,9\ \mu_B$ pro Formeleinheit Magnetit, einer durchschnittlichen Größe der Partikel von 2.850 Formeleinheiten pro Partikel entspricht, und mit der Größe der Elementarzelle von $a=8,3985(5)\ \text{\AA}$, einen durchschnittlichen Durchmesser von 15 nm ergibt, und somit zwischen dem mittels TEM ermittelten Wert für das Gewichtsmittel von 13,5 nm und dem aus dem XRD-Spektrum berechneten Wert von 17,3 nm liegt.

5.1.1.7. Zusammenfassung der Magnetit Analytik

Es konnte nachgewiesen werden, dass mit der in dieser Arbeit angewendeten Methode, reine Magnetit-Nanopartikel mit einem Durchmesser von 3 bis 30 nm hergestellt werden können, was mittels TEM bestimmt werden konnte und mittels XRD, Mössbauer-Spektroskopie und SQUID bestätigt werden konnte. Die Partikel zeigen keine Hysterese in ihrem magnetischen Verhalten, und haben eine maximale Magnetisierbarkeit von 65 emu/g bei 5 T bis zu der Curie-Temperatur von 578 °C . Die Dichte der Magnetit-Nanopartikel beträgt $3,4\pm0,1\text{ g/cm}^3$, womit eine spezifische Oberfläche von $10486\text{ cm}^2/\text{g}$ berechnet werden kann.

Alle für die hergestellten Magnetit-Partikel gemessenen Werte zeigen, dass es sich hierbei um Nanopartikel handelt, welche im Vergleich mit Literaturwerten gute magnetische Eigenschaften liefern. Somit sind die auf diese Art hergestellten Partikel für die weitere Funktionalisierung und Verarbeitung zu magnetisch-aktiven Elastomeren geeignet.

5.1.2. Variation der Syntheseparameter

Es ist davon auszugehen, dass die physikalischen und mechanischen Eigenschaften von magnetisch aktiven Elastomerkompositen durch die morphologischen Charakteristika, die Dispersion, die Distribution und die magnetischen Eigenschaften der magnetischen Partikel beeinflusst werden. Daher wurde eine Parameterstudie durchgeführt, in der gezeigt werden sollte, welche Auswirkungen eine Reihe von Syntheseparametern auf die Partikelgröße der Magnetit-Nanopartikel und deren Verteilung haben. Zu den untersuchten Parametern gehören die Konzentrationen der Edukte, der Natronlauge, der Eisenchloridlösungen und des pH-Werts bei dem die Reaktion beendet wird. Es soll anhand einer eingehenden morphologischen Analyse gezeigt werden, welchen direkten Einfluss die Übersättigung der Produktlösung auf die Keimbildung und das diffusionsgesteuerte Partikelwachstum haben. Im Weiteren wird die Reaktionstemperatur, welche die Reaktionskinetik beschleunigt, und die Zeit in der die Natronlauge zugegeben wird, betrachtet, die ebenfalls auf die Konzentration der Produktlösung Einfluss nimmt. Abschließend soll der Einfluss einer Alterung auf das Produktgemisch, was eine Ostwald-Reifung des Produktes hervorrufen sollte, sowie der Einfluss des Reaktionsvolumens, für ein Up-Scaling der Reaktion, untersucht werden.

Die aus TEM-Aufnahmen ermittelten Partikelgrößenverteilungen werden anhand von drei verschiedenen Kriterien analysiert. Zum ersten anhand der Maxima der Häufigkeitsverteilungen, die angeben von welcher Partikelgrößenklasse die meisten Partikel vorhanden sind. Zum zweiten anhand ihrer arithmetischen Mittelwerte (Formel [27]), welche angeben welches der durchschnittliche Partikeldurchmesser ist, und zum dritten anhand ihrer gemittelten Volumina (entspricht dem Gewichtsmittelwert) (Formel [28]), welche angeben welches das durchschnittliche Volumen (bzw. mit der Dichte multipliziert das durchschnittliche Partikelgewicht) ist. Somit können sowohl der zahlenmäßige Mittelwert als auch der Schwerpunkt der jeweiligen Partikelgrößenverteilung in die Betrachtung mit einbezogen werden.

Der arithmetische Mittelwert χ_{arithm} der Verteilung wird errechnet nach der Formel:

$$\chi_{arithm} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad [27]$$

mit n als Anzahl der Messwerte x_i . Ebenso kann hieraus das gemittelte Volumen berechnet werden, nach der Formel:

$$\chi_{Vol} = \left(\left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{\pi \cdot x_i^3}{6} \right) \cdot \frac{6}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad [28]$$

5.1.2.1. Variation der Eisenchlorid-Konzentrationen

Bei den Versuchen zum Einfluss der Konzentration der Eisenchloride bei der Herstellung von Magnetit-Nanopartikeln wurden unter Beibehaltung des Verhältnisses von Eisen(II) zu Eisen(III) eine Verdünnungsreihe über zwei Zehnerpotenzen untersucht (Siehe Tabelle 6). Hierbei wurde mit einer Konzentration von 5 mol/l FeCl_3 in H_2O ($C = 10$) nahezu eine konzentrierte Lösung (5,67 mol/l bei 20 °C) eingesetzt. Dieser weite Bereich wurde gewählt um sowohl den Einfluss von hoher Verdünnung der Ausgangslösung auf die Reaktion zu untersuchen, als auch die Einflüsse von hohen Konzentrationen, und somit von einer stärkeren Übersättigung der Produktlösung durch ein erhöhtes Ionenprodukt, zu untersuchen.

Tabelle 6: Bei den Versuchen zur Variation der Eisenchlorid-Konzentration eingesetzte Konzentrationen der Eisensalze.

Versuch C =	$C(\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ [mol/l]	$C(\text{FeCl}_3)$ [mol/l]
0,1	0,025	0,05
1,0	0,25	0,50
5,0	1,25	2,50
10,0	2,50	5,00

Der Einfluss der Konzentration der Eisensalze auf die Erhöhung der Partikelgröße ist aus den in Abbildung 26 gezeigten exemplarischen TEM-Aufnahmen zu erkennen. Auf diesen vier TEM-Aufnahmen steigt die Eduktkonzentration von links nach rechts an, und es kann die steigende Tendenz zu größeren Partikeln erkannt werden. Weiterhin ist auch eine geringer werdende Agglomerationsneigung der Partikel mit steigender Partikelgröße und Eduktkonzentration zu erkennen. Während auf der linken Abbildung noch eine dichte Partikelpackung zu erkennen ist, an der nur wenige Partikel von der Oberfläche absteigen, werden die Agglomerate mit steigender Eduktkonzentration offener und die Partikel haben untereinander weniger Berührungspunkte.

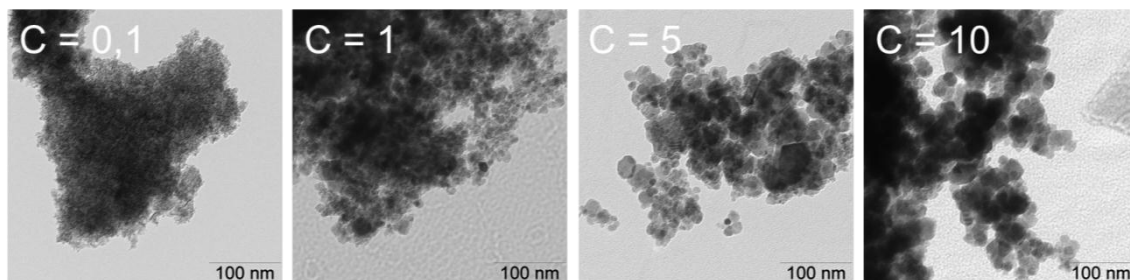


Abbildung 26: Beispiel TEM-Aufnahmen von Magnetit-Nanopartikeln hergestellt aus Lösungen mit verschiedenen Eisenchlorid Konzentrationen (C = 1 entspricht: $C_{\text{Fe(II)Cl}}=0,25 \text{ mol/l}$ und $C_{\text{Fe(III)Cl}}=0,5 \text{ mol/l}$).

Die Variation der Konzentration der Edukte unter sonst konstanten Versuchsbedingungen führt zu systematischen Veränderungen der Partikelgrößenverteilungen. Es zeigte sich eine deutliche Abhängigkeit sowohl der Maxima als auch der Verteilungsbreiten von der eingesetzten Eisenchlorid-Konzentration. Beide Charakteristika werden mit Erhöhung der Konzentration größer (Abbildung 27). Auf eine Erhöhung der Verteilungsbreite mit steigender Eisensalzkonzentration deutet ebenso die, in Abbildung 27 deutlich zu erkennende, geringer werdende prozentuale Häufigkeit der jeweils am häufigsten vorkommenden Partikelgrößenklasse hin, die von 18 % für $C = 0,1$ bis auf 7 % für $C = 10$ sinkt. Besonders hervorzuheben ist weiterhin die Verschiebung der gesamten Größenverteilungen mit Erhöhung der Eduktkonzentrationen. So beginnen die Verteilungskurven für $C = 5$ und $C = 10$ erst langsam bei einer Partikelgröße von 4 nm, während die Verteilung von $C = 0,1$ bereits bei 5 nm ihr Maximum aufweist. Auch zu erwähnen ist die Veränderung der Steilheit der Verteilungsfunktionen, so erreicht die Verteilung von $C = 0,1$ innerhalb von 3 nm Partikeldurchmesser ihr Maximum und zeigt nur noch vereinzelte Partikel über 17 nm Durchmesser, während die Verteilungsfunktion für $C = 10$ langsam innerhalb von 9 nm Durchmesser auf ihr Maximum ansteigt und erst oberhalb von 37 nm nur noch vereinzelte Partikel aufweist.

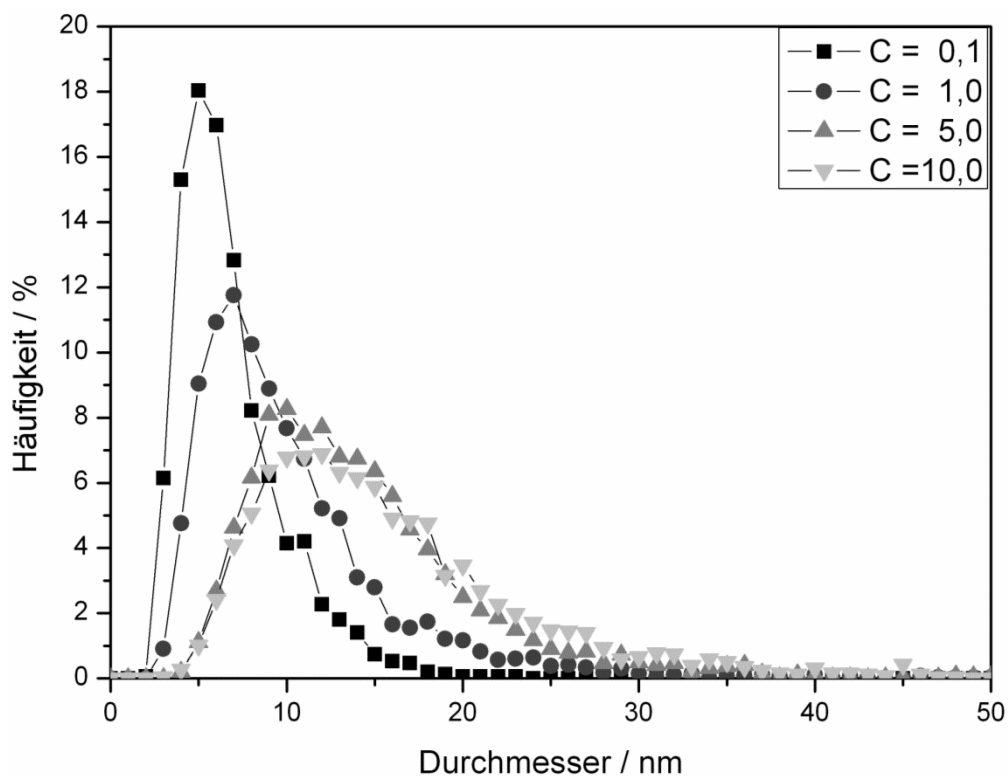


Abbildung 27: Partikelgrößenverteilungen der Magnetit-Nanopartikel in Abhängigkeit von der Konzentration der eingesetzten Eisenchloridlösungen ($C = 1$ entspricht: $C_{\text{Fe(III)Cl}} = 0,25 \text{ mol/l}$ und $C_{\text{Fe(III)Cl}} = 0,5 \text{ mol/l}$).

Wie in Abbildung 28 zu erkennen ist, steigen sowohl die Maxima der Partikelgrößenverteilungen wie auch der arithmetische Mittelwert für die Verteilungen

und das gemittelte Volumen für die Nanopartikel nach einer ähnlichen Funktion an. Durch einen Konzentrationsanstieg über zwei Größenordnungen kommt es hierbei zu einer Verdreifachung des arithmetischen Partikelgrößenmittels, und es kann um diese Entwicklung qualitativ zu beschreiben, für das gemittelte Volumen der Partikel eine abnehmende doppelte Exponentialfunktion als Fitfunktion für die Werte gefunden werden (rote Kurve in Abbildung 28). Diese Funktion weist einen Fehler von ± 0 für alle Werte auf:

$$Y = -7.729 \cdot \exp(-X/5.596) - 6.704 \cdot \exp(-X/0.433) + 20.665 \quad [29]$$

Mittels dieser Funktion kann nun für jede beliebige Konzentration von Eisenchloriden im Bereich von $C = 0,1$ bis $C = 10$ ein Wert für das gemittelte Volumen berechnet werden. Unter der Annahme das die gefundene Fitfunktion bis zu Konzentrationen gegen Null Gültigkeit besitzt kann ein minimaler Wert für das gemittelte Volumen von 6,23 nm errechnet werden. Jedoch kann für Konzentrationen kleiner $C = 0,1$ keine genaue Aussage getroffen werden, da die Effekte der immer größeren Verdünnung nicht bekannt sind. Ebenso kann für Konzentrationen größer $C = 10$ keine Aussage getroffen werden, da der Einfluss von Konzentrationen die sich der maximalen Löslichkeit der Eisenchloride annähern nicht untersucht wurde.

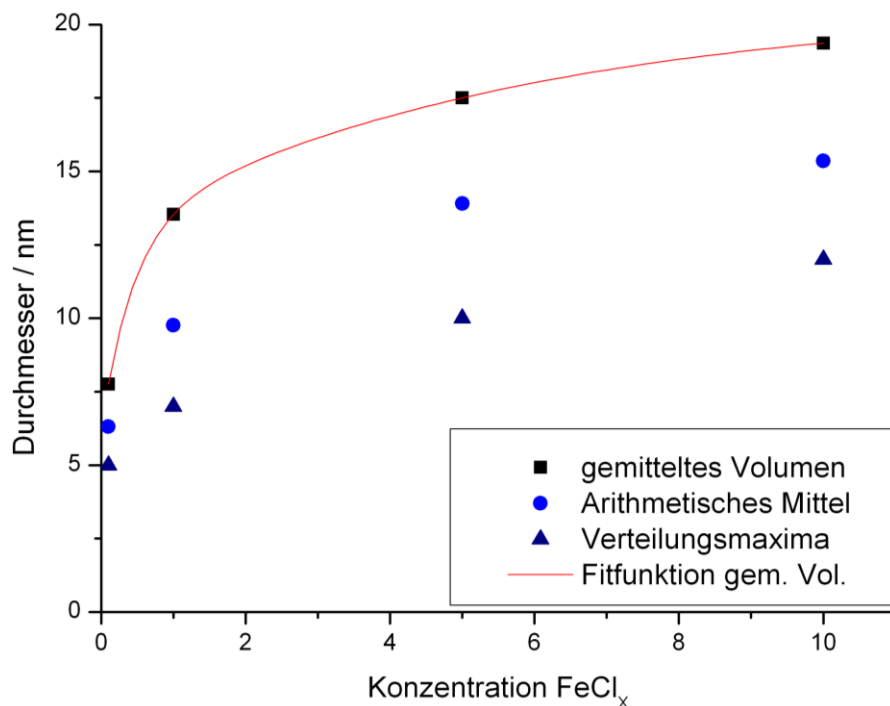


Abbildung 28: Zusammenfassung der Mittelwerte für die Variation der Eisensalzkonzentration bei der Magnetit-Nanopartikel-Herstellung. ($C = 1$ entspricht: $C_{Fe(II)Cl} = 0,25 \text{ mol/l}$ und $C_{Fe(III)Cl} = 0,5 \text{ mol/l}$)

Die in dieser Arbeit gefundenen Ergebnisse für die Abhängigkeit der Partikelgröße der Magnetit-Nanopartikel von der eingesetzten Eisenchlorid-Konzentration lassen sich anhand von Verdünnungseffekten erklären. So ist bei hoher Verdünnung, also bei niedrigen Konzentrationen der Eisenchloride, die Bildung neuer Kristallisationskeime

bei Zugabe von Natronlauge der dominierende Effekt gegenüber dem diffusionskontrollierten Partikelwachstum. Dies führt zur Bildung vieler kleiner Partikel mit einer schmalen Partikelgrößenverteilung, und es bilden sich geringe Änderungen der Konzentration in einem stark erhöhten Partikeldurchmesser ab. Bei stetiger Erhöhung der Eisenchlorid-Konzentration stehen den schon entstandenen Kristallisationskeimen bzw. Partikeln immer mehr Eisenionen in naher Umgebung zur Verfügung, wodurch das Partikelwachstum gegenüber der Bildung neuer Kristallisationskeime bei Zugabe von Natronlauge immer stärker begünstigt wird. Dies führt dazu, dass zu Beginn des Herstellungsprozesses entstandene Kristallisationskeime zu großen Partikeln anwachsen können, wohingegen Kristallisationskeime die gegen Ende des Herstellungsprozesses entstanden sind nur noch wenig freie Eisenionen zur Verfügung haben, und somit nur zu kleinen Partikeln anwachsen, wodurch eine breitere Partikelgrößenverteilung entsteht und auch die Mittelwerte sich erhöhen.

Somit kann abschließend gesagt werden, dass die Variation der Konzentration der Eisenchloridlösungen stark zur Größe der entstehenden Partikel beiträgt. Besonders in einem Bereich unter $C = 2$ zeigen schon geringe Änderungen der Konzentration eine deutliche Änderung der Partikelgröße, welche, vor allem für das gemittelte Volumen, einem streng mathematischen Verlauf folgt. Im Weiteren verschiebt die Erhöhung der Eisenchlorid-Konzentrationen die gesamte Partikelgrößenverteilung zu größeren Werten hin und lässt die Verteilungsfunktionen flacher und breiter werden.

5.1.2.2. Variation der Temperatur

Bei der Untersuchung zum Einfluss der Temperatur bei der Herstellung von Magnetit-Nanopartikeln wurde die Temperatur von 0 °C bis 80 °C variiert. Damit wird nahezu der gesamte mögliche Temperaturbereich bei der Herstellung aus wässrigen Lösungen bei Normaldruck abgedeckt. Eine Erweiterung des Temperaturbereichs, zum Beispiel durch eine Synthese unter Rückfluss, also bei ca. 100 °C , würde die Versuchsreihe zu hohen Temperaturen hin komplettieren, wurde aber in dieser Arbeit nicht durchgeführt, da schon bei einer Reaktionstemperatur von 80 °C überwiegend Maghämīt gebildet wurde, und kein reines Magnetit mehr erhalten wurde.

Die durchgeführte Synthese der Partikel bei 0 °C ergab keinen sedimentierbaren Feststoff sondern nur eine rostbraune trübe Reaktionslösung, die keine Reaktion auf magnetische Felder zeigte, was beweist, dass eine Temperatur von 0 °C zur Herstellung von Magnetit-Nanopartikeln mittels der in dieser Arbeit verwendeten Synthese nicht geeignet ist. Es kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei dem Produkt um Hämatit (Fe_2O_3), was mittels der rostbraunen Färbung und der nicht vorhandenen Reaktion auf Magnetfelder nachgewiesen werden konnte, handelt.

Wie in Abbildung 30 und Abbildung 31 zu erkennen ist, bleiben sowohl die Maxima der Partikelgrößenverteilungen als auch die arithmetischen Mittelwerte für die Verteilungen zwischen 30 und 45 °C nahezu konstant. Oberhalb dieser Temperatur kommt es zu einer Verschiebung zu größeren Partikeln und einer geringfügigen Verbreiterung der Verteilung. Hingegen sinkt der Wert für das gemittelte Volumen bis

zu einer Reaktionstemperatur von 60 °C leicht ab und steigt anschließend stark an, was auch auf den TEM-Aufnahmen in Abbildung 29 anhand des einheitlicheren Partikelbildes bei 60 °C gegenüber den anderen Temperaturen zu erkennen ist.

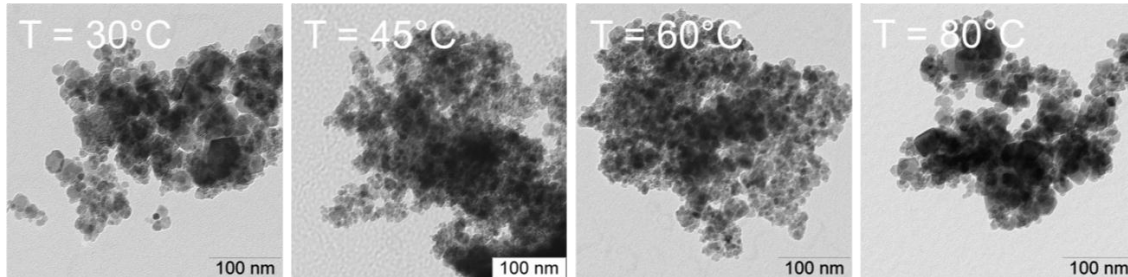


Abbildung 29: Beispiel TEM-Aufnahmen von Magnetit-Nanopartikeln hergestellt verschiedenen Temperaturen.

Die in dieser Arbeit gefundenen Ergebnisse zeigen, dass die ideale Reaktionstemperatur bei ca. 60 °C liegt. Hier werden die Partikel mit der engsten Größenverteilung erhalten, was auch durch die höchste prozentuale Häufigkeit der jeweils am häufigsten vorkommenden Partikelgrößenklasse von über 13 % gegenüber 11-12 % bei den anderen Temperaturen bestätigt wird.

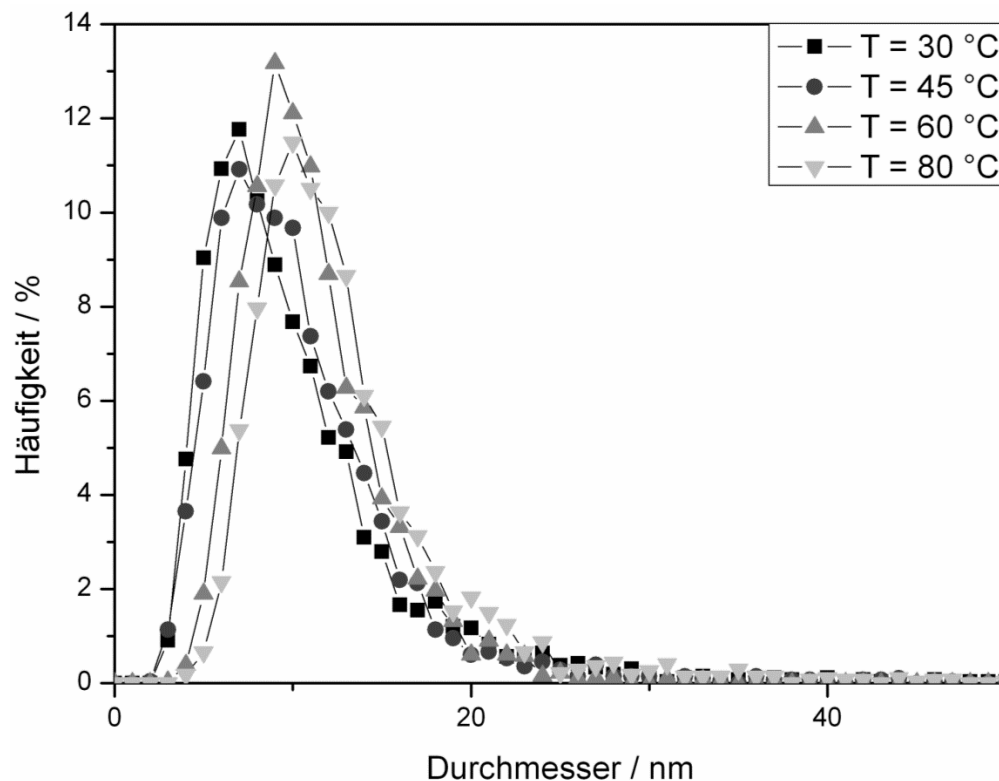


Abbildung 30: Partikelgrößenverteilungen der Magnetit-Nanopartikel in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur.

Der leichte Anstieg der Maxima der Partikelgrößenverteilungen und der arithmetischen Mittelwerte kann über die erhöhte Diffusionsgeschwindigkeit der Reaktanten und somit das beschleunigte Partikelwachstum bei steigender Temperatur erklärt werden. Hierdurch wird das Partikelwachstum begünstigt aber zudem auch mit höher werdender Temperatur die Rückreaktion, also der Abbau von Partikeln an ihrer Oberfläche, beschleunigt. Somit findet schon während der Reaktionszeit eine Ostwald-Reifung der Partikel statt, was dazu führt, dass kleinere Partikel, die ein potentiell größeres Verhältnis von Oberfläche zu Volumen besitzen als größere Partikel, stärker betroffen sind als Partikel die bereits eine höhere Masse erreicht haben. Somit werden kleinere Partikel und frisch entstandene Kristallkeime während der Reaktion zu Gunsten von größeren Partikeln abgebaut. (67) Dieser Effekt nimmt mit sinkender Konzentration in der Reaktionslösung, also fortschreitender Reaktion, zu da ein steigender Konzentrationsgradient zwischen Partikeloberfläche und Lösung entsteht. Bei einer Temperatur von ca. 60 °C erreicht dieser Effekt bei der Herstellung von Magnetit seine stärkste Ausprägung. Dieser lässt sich an einer geringen Uneinheitlichkeit der Partikel, also eng beieinander liegenden arithmetischen Mittelwert und gemittelten Volumen erkennen. Über einer Reaktionstemperatur von 60 °C verändert sich die entstehende Kristallstruktur. Hier entsteht Maghämīt ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (279) statt Magnetit was an der kräftigen dunkelbraunen Färbung der Partikel bei vorhandenen magnetischen Eigenschaften zu erkennen ist. Durch diesen Umstand könnten sich sowohl die Reaktionsgeschwindigkeit als auch die Bildungsmechanismen während der Reaktion ändern, was die breitere Partikelgrößenverteilung bei einer Reaktionstemperatur von 80 °C erklären würde.

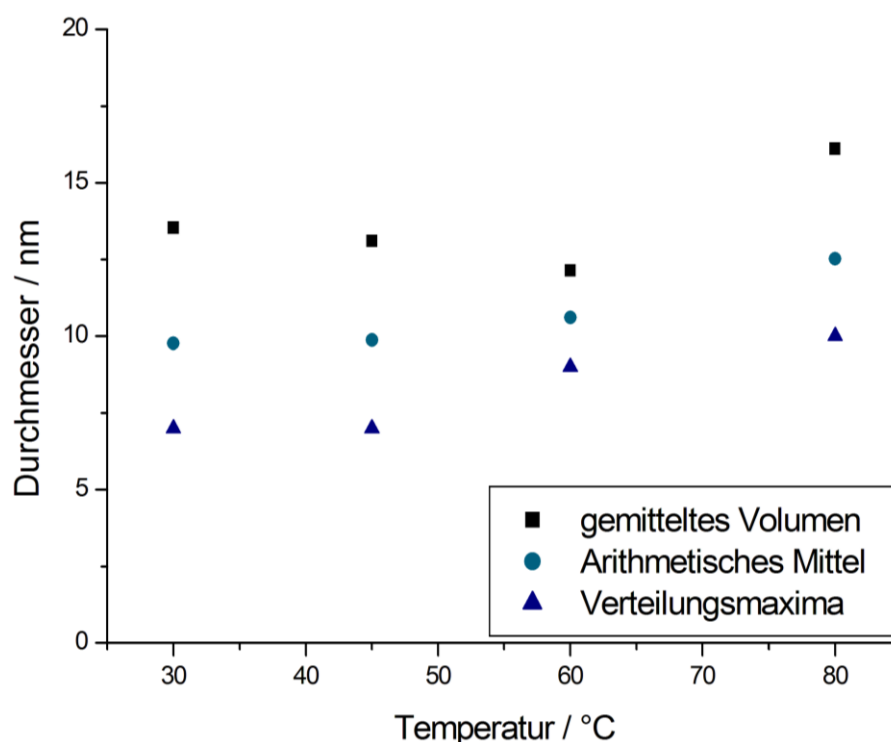


Abbildung 31: Zusammenfassung der Mittelwerte für die Variation der Temperatur bei der Magnetit-Nanopartikel-Herstellung.

Aufgrund der durchgeführten Untersuchungen kann gesagt werden, dass die Herstellung von Magnetit-Nanopartikeln nach der hier verwendeten Methode eine bestimmte Mindesttemperatur benötigt. So sollte die Reaktionstemperatur nicht zu niedrig ausfallen, da sich bei Temperaturen gegen 0 °C auf dem hier gezeigten Syntheseweg kein Magnetit ausbildet. Mit der Erhöhung der Reaktionstemperatur steigt die Partikelgröße leicht an. Eine Temperatur um 60 °C ist am besten zur Herstellung der Partikel geeignet ist, da hier eine enge Partikelgrößenverteilung erreicht wird. Höhere Temperaturen sind für die Magnetit-Herstellung mittels Koprezipitation nur noch bedingt geeignet, da eine Änderung des Reaktionsmechanismus ab 80 °C die Bildung von Maghämīt begünstigt.

5.1.2.3. Variation der Konzentration der Natronlauge

Bei der Variation der Konzentration der zur Fällung eingesetzten Natronlauge wurden Lösungen von 0,1 mol/l (verdünnte Natronlauge) bis 10 mol/l (halbkonzentrierte Natronlauge) eingesetzt. Hierbei wurde gezeigt, dass es einen stetigen Anstieg sowohl der Maximalwerte der Partikelgrößenverteilungen um den Faktor 1,8 als auch der arithmetischen Mittelwerte um den Faktor 1,9 und der gemittelten Volumina um den Faktor 1,5 mit Erhöhung der Natronlaugen-Konzentration gibt (Abbildung 33 und Abbildung 34). Dieses Anwachsen der Partikel ist auch auf den TEM-Aufnahmen in Abbildung 32 deutlich zu erkennen. So sind mit steigender Konzentration, in vergleichbarer Weise wie bei der Eisenchlorid-Konzentration, größere Partikel und eine geringere Agglomerationsneigung der Partikel zu erkennen. Die TEM-Untersuchungen der erhaltenen Partikel verdeutlichen zudem einen wichtigen morphologischen Aspekt, der bei der Betrachtung der Verteilungsfunktionen der Partikelgröße weniger auffällt. Mit zunehmender Natronlaugenkonzentration nimmt der Anteil großer Partikel deutlich zu. Während bei $C = 0,1$ mol/l die Partikel eine relativ homogene Größenverteilung zeigen, besteht bei $C = 5$ mol/l und besonders bei $C = 10$ mol/l ein hoher Volumenanteil der Probe aus großen Partikeln zwischen 20 und 50 nm.

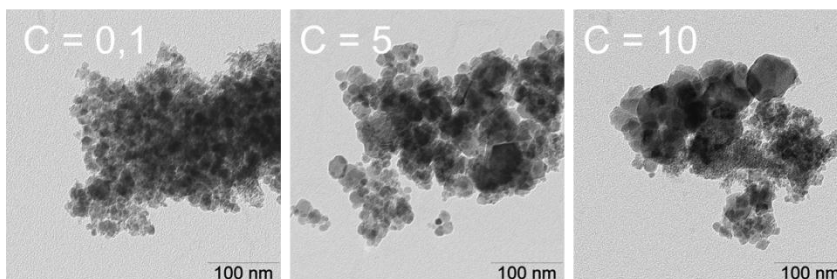


Abbildung 32: Beispiel TEM-Aufnahmen von Magnetit-Nanopartikeln hergestellt mit Natronlaugen mit verschiedenen Konzentrationen ($C = 0,1$ mol/l; 5 mol/l und 10 mol/l).

Die Partikel mit der engsten Größenverteilung werden bei einer mittleren Natronlaugen-Konzentration erhalten. Dieses wird zum einen durch die höchste prozentuale Häufigkeit der jeweils am häufigsten vorkommenden Partikelgrößenklasse von ca. 12 %

gegenüber 8-9 % bei den anderen Konzentrationen bestätigt wird, zum anderen durch eine geringe Uneinheitlichkeit, also die am engsten zusammenliegenden arithmetischen und Volumen Mittelwerte. Die Schiefe der Partikelgrößenverteilung zeigt, dass beim Einsatz von verdünnter Natronlauge mehr kleine Partikel unterhalb eines Durchmessers von 10 nm gebildet werden. Obwohl das Maximum der Verteilung bei 6 nm liegt, wird das Gewichtsmittel der Partikelgröße unter diesen Versuchsbedingungen zu höheren Werten (11,5 nm) verschoben, und dieser Wert unterscheidet sich weniger von dem Wert für eine mittlere Natronlaugekonzentration.

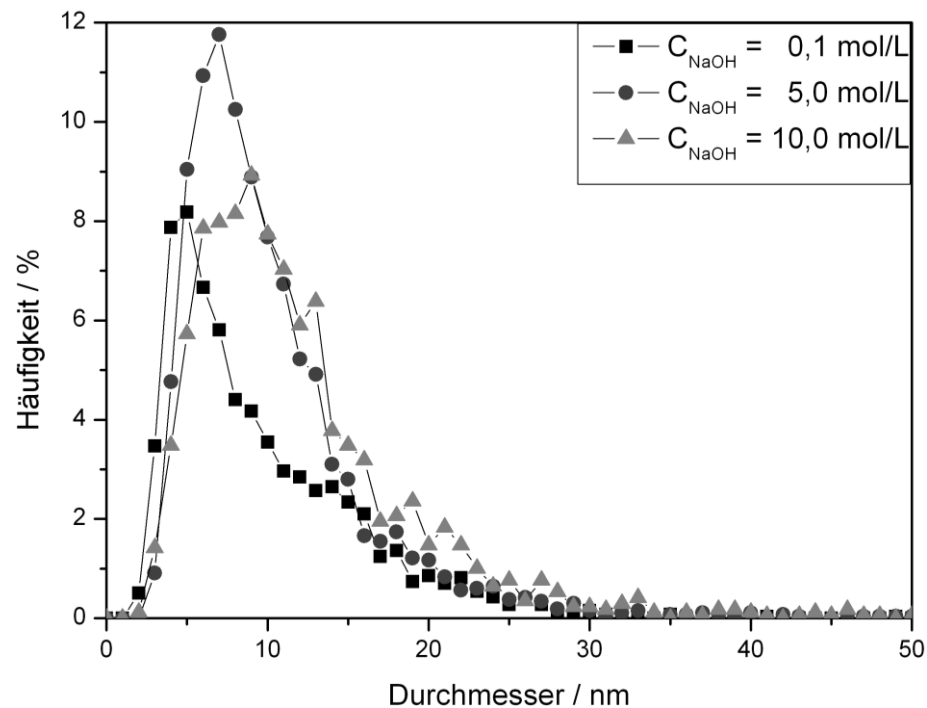


Abbildung 33: Partikelgrößenverteilungen der Magnetit-Nanopartikel in Abhängigkeit von der Konzentration der zur Synthese eingesetzten Natronlauge.

Die gefundene Abhängigkeit der Partikelgröße von der Konzentration der Natronlauge lässt sich zum einen über lokale Inhomogenitäten in der Reaktionslösung und zum anderen über die Einflüsse der Verdünnung der Reaktionslösung erklären. So werden bei einer Natronlauge-Konzentration von 0,1 mol/l ca. 1000 ml Natronlauge auf 100 ml Eisenchlorid-Lösung benötigt, bei einer Natronlauge-Konzentration von 10 mol/l jedoch nur ca. 10 ml. Es findet also bei der niedrigeren Konzentration eine Verdünnung auf das elffache Volumen statt und somit auch eine Verringerung der Gesamtkonzentration der Reaktionslösung zum Reaktionsende hin um etwa eine Zehnerpotenz durch Verdünnung. Bei der hohen Konzentration der Natronlauge hat der Einfluss der Verdünnung auf die Gesamtkonzentration der Lösung hingegen eine viel geringere Auswirkung.

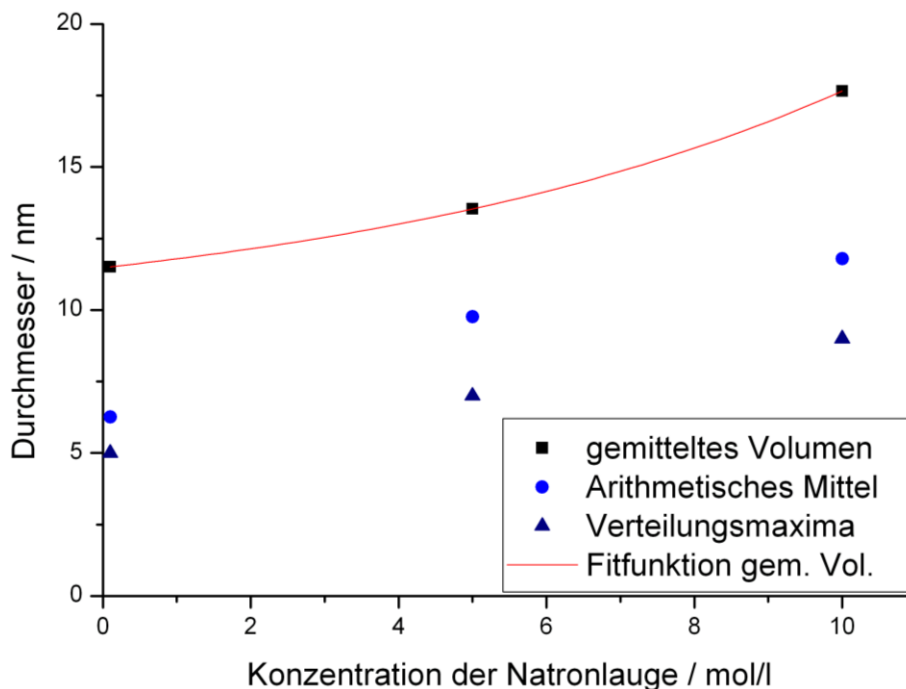


Abbildung 34: Zusammenfassung der Mittelwerte für die Variation der Konzentration der Natronlauge bei der Magnetit-Nanopartikel-Herstellung.

Bei einer niedrigen Konzentration der Natronlauge werden somit über die gesamte Reaktionsdauer neue Kristallisationskeime gebildet, welche zu Beginn der Reaktionszeit aufgrund der hohen Eisenchlorid-Konzentration noch schnell wachsen können, was zu einigen großen Partikeln führt. Danach bilden sich über die gesamte Reaktionsdauer weitere Keime, wobei das diffusionskontrollierte Partikelwachstum aufgrund der voranschreitenden Verdünnung und Verarmung der Reaktionslösung an Eisenionen immer langsamer wird, und somit eine breitere Partikelgrößenverteilung entsteht. Jedoch führt die niedrige Konzentration der Natronlauge ebenfalls dazu, dass sich nur geringe lokale Konzentrationsunterschiede in der Lösung ausbilden können und eine gute Homogenität der Lösung gewährleistet werden kann, was zu einer geringeren lokalen Übersättigung der Reaktionslösung beiträgt, somit die weitere Keimbildung verringert und wiederum das Wachstum aller in der Reaktionslösung befindlichen Partikel begünstigt. Dies erklärt, dass die Abnahme der Verteilungskurve für eine Natronlauge mit einer Konzentration von 0,1 mol/l nach dem Maximum den Charakter einer exponentiell abnehmenden Funktion aufweist. Bei Natronlauge mit hoher Konzentration hingegen bilden sich die meisten Kristallisationskeime zu Beginn der Reaktionszeit, da viele Hydroxidionen schon mit den ersten zugegebenen Tropfen in der Reaktionslösung vorliegen und eine große lokale Übersättigung der Reaktionslösung entsteht. Die stumpfe und breite Form der Verteilungsfunktion entsteht durch lokale Inhomogenitäten der Natronlaugen-Konzentration, da hierdurch unterschiedlich schnelles Partikelwachstum begünstigt wird und somit Partikel, welche die gleiche Wachstumszeit haben, eine hohe Uneinheitlichkeit in ihrer Größenverteilung aufweisen.

Als Fazit lässt sich zusammenfassend sagen, dass die Partikelgröße aber auch die Breite der Verteilung eng mit der Konzentration der eingesetzten Natronlauge zusammenhängt und beide mit höheren Konzentrationen ansteigen. Somit ist zur Herstellung möglichst kleiner Partikel mit einer engen Größenverteilung also eine verdünnte Natronlauge am besten geeignet. Bei Erhöhen der Natronlauge-Konzentration wird sowohl die Keimbildung durch höhere lokale Übersättigung der Reaktionslösung beschleunigt, sowie das diffusionsgesteuerte Partikelwachstum durch die geringere Verdünnung der Lösung über die Reaktionszeit. Durch diese beschleunigte Partikelbildung werden weniger, aber dafür größere Partikel erhalten, welche eine größere Uneinheitlichkeit zeigen.

5.1.2.4. Variation der Zugabezeit der Natronlauge

Da die Keimbildung von der lokalen Übersättigung an Produkt in der Reaktionslösung abhängt, liegt der Rückschluss nahe, dass die Zugabegeschwindigkeit der Natronlauge einen Einfluss zeigen sollte. So sollten bei einer langsamen Zugabe die lokalen Konzentrationsunterschiede besser ausgeglichen werden, wodurch das Partikelwachstum begünstigt wird. Bei einer schnellen Zugabe hingegen sollte eine stärkere Übersättigung, also erhöhte Keimbildung gegenüber Partikelwachstum, in der Reaktionslösung auftreten.

Bei der Variation der Zugabezeit der Natronlauge zur Reaktionslösung wurde einmal die Natronlauge schnell innerhalb von 10 s zugegeben und anschließend über 5 Minuten die Reaktionslösung auf einen pH-Wert von 11 eingestellt. Bei der zweiten Versuchsreihe wurde die Natronlauge langsam und gleichmäßig über einen Zeitraum von 30 Minuten zugegeben, so dass am Ende der Reaktionszeit die Reaktionslösung ebenfalls einen pH-Wert von 11 aufweist.

An den exemplarischen TEM-Aufnahmen in Abbildung 35 ist zu erkennen, dass bei einer schnellen Zugabe der Natronlauge (links) kleinere Partikel mit einem einheitlicheren Erscheinungsbild entstehen als bei einer langsamen und kontinuierlichen Zugabe der Natronlauge (rechts). Jedoch zeigen die feineren Partikel eine stärkere Agglomerationsneigung als die Partikel mit einem gröberen Verteilungsbild, was die Ergebnisse aus den vorangegangenen Parametervariationen bestätigt.

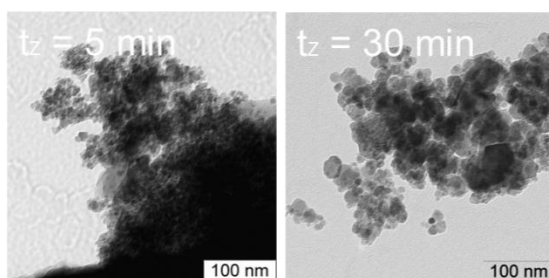


Abbildung 35: Beispiel TEM-Aufnahmen von Magnetit-Nanopartikeln hergestellt mit verschiedenen Zugabezeiten für die zur Synthese eingesetzte Natronlauge.

Wie in Abbildung 36 zu erkennen ist gibt es zwischen den Partikelgrößenverteilungen der Versuche mit einer schnellen Zugabe der Natronlauge ($t_z = 5$ min) und der Versuche mit einer langsamen und kontinuierlichen Zugabe ($t_z = 30$ min) eine Verschiebung der Hauptkurven um ca. 2 nm, wobei die schnelle Zugabe zu größeren Partikeln führt. Bei einer Partikelgröße von 17-18 nm beginnen sich die Kurven zu überlagern und nehmen einen ähnlichen Verlauf.

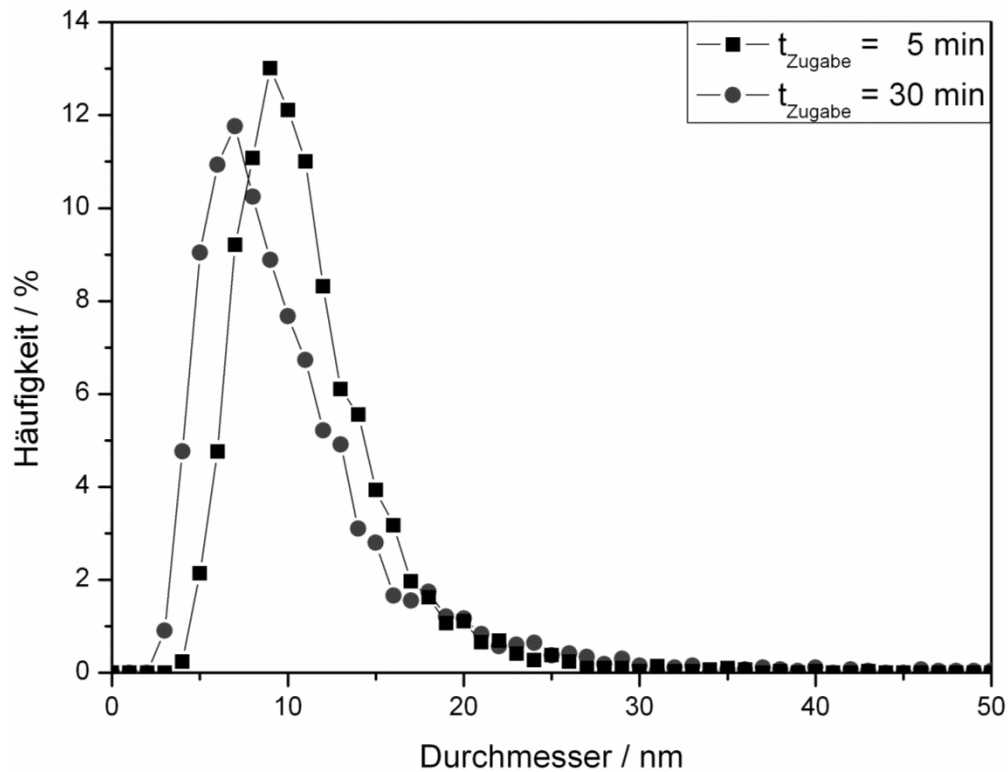


Abbildung 36: Partikelgrößenverteilungen der Magnetit-Nanopartikel in Abhängigkeit von der Zugabezeit der zur Synthese eingesetzten Natronlauge.

Die in Abbildung 36 zu erkennende Verschiebung der Hauptverteilungskurve wird auch in Abbildung 37 bestätigt. Wie hier zu erkennen ist, sinken bei längerer Zugabezeit der Natronlauge sowohl das Verteilungsmaximum der Größenverteilung als auch der arithmetische Mittelwert der Größenverteilungen der Magnetit-Nanopartikel, was ein Effekt der Kurvenverschiebung ist. Hingegen nimmt das gemittelte Partikelvolumen zu, was an dem vereinzelt Vorkommen von größeren Partikeln mit einem Durchmesser größer 20 nm bei einer langsameren Zugabe liegt. Es wird also eine engere Partikelgrößenverteilung bei schnellerer Zugabe der Natronlauge erreicht. Dieses Verhalten ist zum einen auf die Partikelkeimbildung zurückzuführen, welche bei schneller Zugabe der Natronlauge für alle Keime nahezu gleichzeitig stattfindet, da durch die hohe Konzentration an Natronlauge eine starke Übersättigung der Lösung stattfindet. Zum anderen haben alle entstandenen Partikel eine ähnliche Zeit für das Partikelwachstum zur Verfügung, und die Verarmung der Reaktionslösung an Eisensalzen zum Reaktionsende hin, welche auf das diffusionskontrollierte Wachstum der Partikel einen Einfluss hat, hat diesen Einfluss gleichmäßig auf alle Partikel. Diese

beiden Effekte begünstigen eine enge Größenverteilung für die entstandenen Magnetit-Nanopartikel.

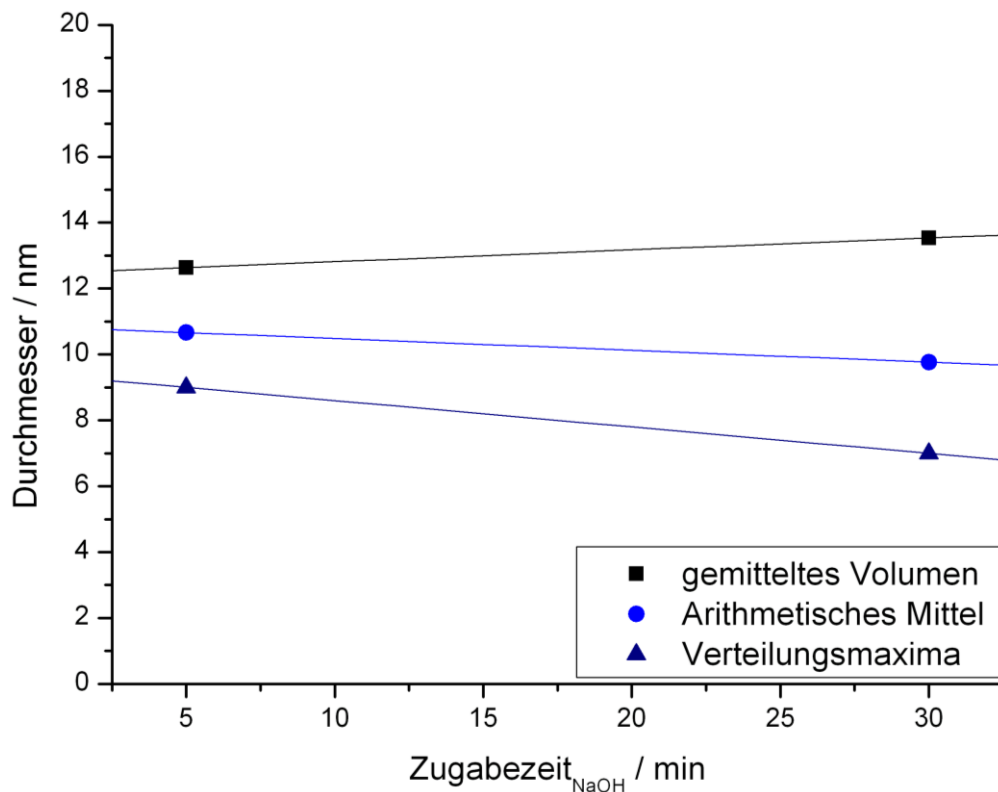


Abbildung 37: Zusammenfassung der Mittelwerte für die Zugabezeit der Natronlauge bei der Magnetit-Nanopartikel-Herstellung.

Bei der kontinuierlichen Zugabe der Natronlauge zur Reaktionslösung über 30 min entstehen über einen längeren Zeitraum ständig neue Partikelkeime welche alle mit nahezu der selben Geschwindigkeit wachsen. Somit werden aus den ersten entstandenen Keimen große Partikel, welche das gemittelte Partikelvolumen erhöhen, wohingegen die zum Reaktionsende hin entstandenen Keime eine deutlich geringere Wachstumszeit zur Verfügung haben, und aufgrund von fortgeschrittener Verarmung der Reaktionslösung an Eisensalzen zudem auch eine geringere Wachstumsgeschwindigkeit aufweisen. Diese Effekte führen insgesamt zu einer breiteren Größenverteilung bei einem kleineren arithmetischen Mittelwert für längere Reaktionszeiten.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass zur Herstellung von Partikeln mit einer engen Größenverteilung eine schnelle Zugabe der Natronlauge vorteilhaft ist, allerdings einige größere Partikel entstehen, die alle eine ähnliche Wachstumshistorie haben. Im Durchschnitt kleinere aber uneinheitlichere Partikel werden mit einer langsameren, kontinuierlichen Zugabe der Natronlauge erhalten.

5.1.2.5. Variation der Alterungszeit (Reifungszeit)

Eine Reaktionslösung zur Herstellung von Magnetit-Nanopartikeln stellt immer ein System im Gleichgewicht da, welches zwischen der Bildung, beziehungsweise dem Wachstum der Partikel, und deren Auflösung besteht. Dieses Gleichgewicht, und sein Einfluss auf die Größe der Partikel und die Einheitlichkeit ihrer Größenverteilung soll in diesem Abschnitt untersucht werden.

Zur Untersuchung des Einflusses von nachträglicher Reifung der Reaktionslösung auf die Partikelgrößenverteilung wurden die auf pH = 11 eingestellten Produktgemische ohne Rühren bei 30 °C für 72 h gelagert und anschließend aufgearbeitet. Hierbei zeigt sich, dass bei der Reifung der Reaktionslösung die relative Anzahl von Partikeln mit einem Durchmesser von 0-5 nm nahezu gleich bleibt, mit einer Größe von 6-9 nm von ca. 12 % auf 9 % stark abnimmt und sich die relative Anzahl von Partikeln mit einem Durchmesser von 14-25 nm erhöht (Abbildung 38). Somit wird die gesamte Partikelgrößenverteilung breiter mit einer Tendenz zu größeren Partikeldurchmessern.

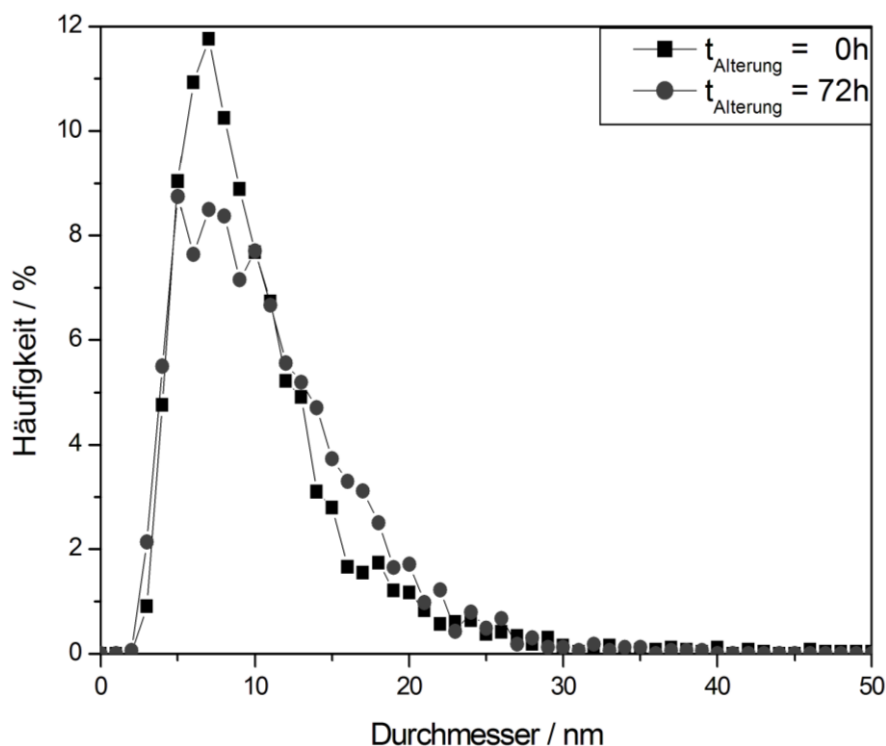


Abbildung 38: Partikelgrößenverteilungen der Magnetit-Nanopartikel in Abhängigkeit der Alterungszeit des Produktgemisches nach dem Natronlauge hinzugegeben wurde.

Der in dieser Arbeit gefundene Effekt der Alterungszeit der Reaktionslösung auf die Partikelgrößenverteilung lässt sich auf die von Wilhelm Ostwald entdeckten und nach ihm benannten, selbstablaufenden kolloidchemischen Reifeprozesse disperser Materie zurückführen. (67) (68) Bei der so genannten Ostwald-Reifung (siehe Abschnitt 2.1.1.2) werden kleinere Partikel aufgrund ihres höheren Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnisses stärker durch das Gleichgewicht zwischen Hin- und Rückreaktion abgebaut als größere

Partikel. Somit nimmt die Anzahl kleinerer Partikel zu Gunsten größerer Spezies und einer breiteren Größenverteilung ab. Dies zeigt sich auch im Ansteigen des arithmetischen Mittelwertes mit der Alterungszeit (Abbildung 39) bei nahezu gleichbleibendem gemitteltem Volumen. Der Durchmesser über das gemittelte Volumen bleibt hierbei nahezu konstant, da zwar viele sehr kleine Partikel abgebaut werden, die kaum zum Durchmesser beitragen und nur wenige mittelgroße Partikel entstehen, die auch nur einen geringen Einfluss haben, was sich aus Formel [28] ergibt.

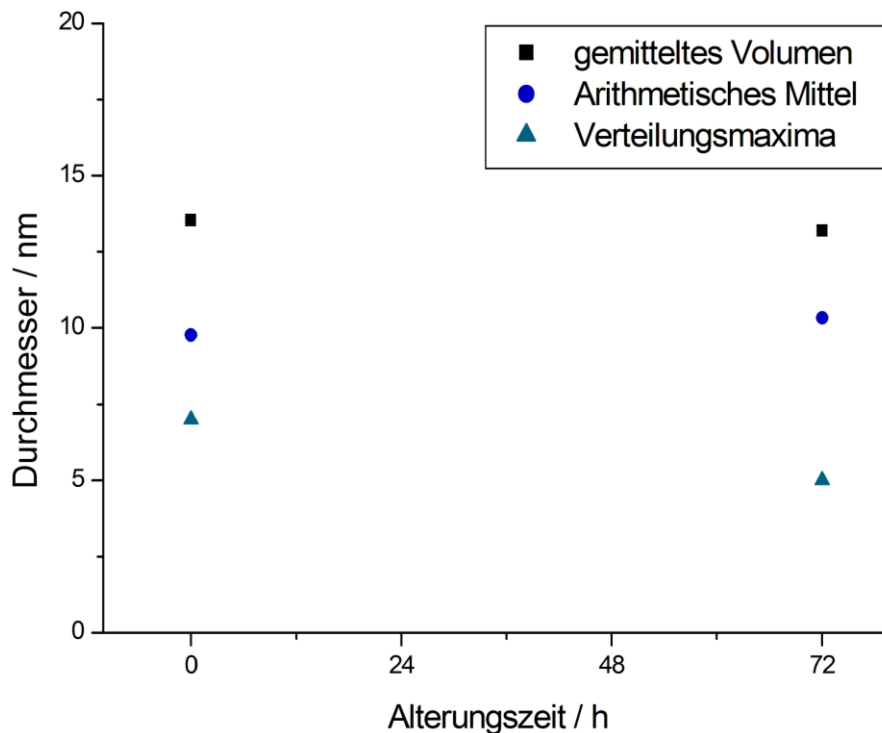


Abbildung 39: Zusammenfassung der Mittelwerte für die Alterungszeit des Reaktionsgemischs nach der Magnetit-Nanopartikel-Herstellung.

Das Absinken des Maximums der Partikelgrößenverteilung erklärt sich aus dem stumpfen Verlauf der Verteilung (Abbildung 38), da es eher einen breiten Bereich als einen scharfen Peak für das Maximum gibt, und einer leichten Verschiebung des Maximums zu kleineren Durchmessern hin aufgrund des Abbaus der Partikel die das Maximum vor der Alterung gebildet haben. Dass zudem keine Veränderung der Größenverteilungskurve zwischen 0 und 6 nm stattgefunden hat, beruht darauf, dass zwar kleinere Partikel in diesem Bereich abgebaut werden, aber aus dem mittleren Größenbereich von 7-11 nm durch Abbau ersetzt werden. Aus dieser Konstanz des unteren Größenbereichs lässt sich zudem darauf schließen, dass die kleineren Partikel, die auf 3 nm Durchmesser sinken, sich spontan aufgrund ihrer Oberflächenenergie auflösen, und somit hier der kritische Radius (R_{krit} aus Gleichung 5 und 6) für die Partikelbildung bei ca. 1,5 nm liegt.

Somit lässt sich abschließend sagen, dass durch eine an die Reaktion angeschlossene Reifung der Reaktionslösung der Anteil an großen Partikeln auf Kosten von Partikeln

im Bereich des Maximums der Größenverteilung anwächst. Für eine möglichst einheitliche Größenverteilung ist eine anschließende Reifung also contra produktiv und sollte nur durchgeführt werden wenn das Ziel der Synthese möglichst große Partikel sind.

5.1.2.6. Variation des End-pH-Wertes

Zur Untersuchung des Einflusses des pH-Wertes bis zu dem Natronlauge zum Reaktionsgemisch zugegeben wird, wurden zunächst Vorversuche von pH = 6 bis pH = 8 gemacht. Hierbei wurde herausgefunden, dass bei End-pH-Werten die kleiner als pH = 7,5 sind keine Magnetit-Nanopartikel erhalten werden sondern Hämatit (Fe_2O_3), was mittels der rostbraunen Färbung und der nicht vorhandenen Reaktion des Feststoffes auf Magnetfelder nachgewiesen werden konnte. Bei pH-Werten über pH = 7,5 wird die Reaktionslösung spontan schwarz und der entstandene Feststoff lagert sich in einem Magnetfeld an der Quelle ab. Im weiteren Verlauf der Parameterstudie wurden Versuche bis zu pH-Werten von 14, 11, 9 und 7,5 gemacht. Hierbei war bei den Versuchen mit pH = 7,5 eine langsamere Bildung von Produkt gegenüber den Versuchen bei anderen pH-Werten zu beobachten. Dies ist auf den, nur knapp über dem zur Bildung von Magnetit notwendigen Minimal-pH-Wert, liegenden pH-Wert von 7,5 zurückzuführen, und somit auf die nur sehr geringe Hydroxidionen-Konzentration welche die Reaktionsgeschwindigkeit und die zur Keimbildung notwendige lokale Übersättigung der Reaktionslösung negativ beeinflusst. Da zur Bildung eines neuen Kristallisationskeims eine Mindestmenge an Eisen- und Hydroxidionen notwendig ist, bei unterschreiten derer der neue Partikel instabil wird (67) (68), werden die in der Lösung befindlichen Ionen bei niedrigen Konzentrationen bevorzugt zum Wachstum bereits vorhandenen Partikel genutzt. Durch diese kontrolliert langsame Reaktion wachsen alle entstandenen Partikel nahezu gleichmäßig und es werden die Partikel mit der engsten Größenverteilung erzeugt, was sich in der prozentualen Häufigkeit der am häufigsten vorkommenden Partikelgrößenklasse von 16,5 % zeigt (Abbildung 40). Diese bei pH = 7,5 gebildeten Magnetit-Nanopartikel haben eine um ca. 1 nm zu größeren Werten hin verschobene Größenverteilung als die Partikel, welche bis zu einem pH-Wert von 9 hergestellt wurden. Beide Varianten zeigen eine ähnliche Größenverteilung mit einer nur ca. einen Prozentpunkt niedrigeren Häufigkeit und einem um ca. einen Nanometer verringerten arithmetischen Mittelwert (Abbildung 42) sowie Verteilungsmaximum. Dies erklärt sich anhand der, bei der Reaktion bis pH = 9, zum Ende der Reaktion hin leicht im Überschuss vorliegenden Natronlauge, welche die Bildung neuer Kristallisationskeime gegenüber dem Partikelwachstum bei stark an Eisenionen verarmter Reaktionslösung begünstigt, und somit zum Reaktionsende hin neue, sehr kleine Partikel entstehen lässt, deren Masse zum Wachstum der bereits entstandenen Partikel fehlt, während die gleichmäßig bei pH = 7,5 hergestellten Partikel zum Reaktionsende hin weiter gleichmäßig wachsen können.

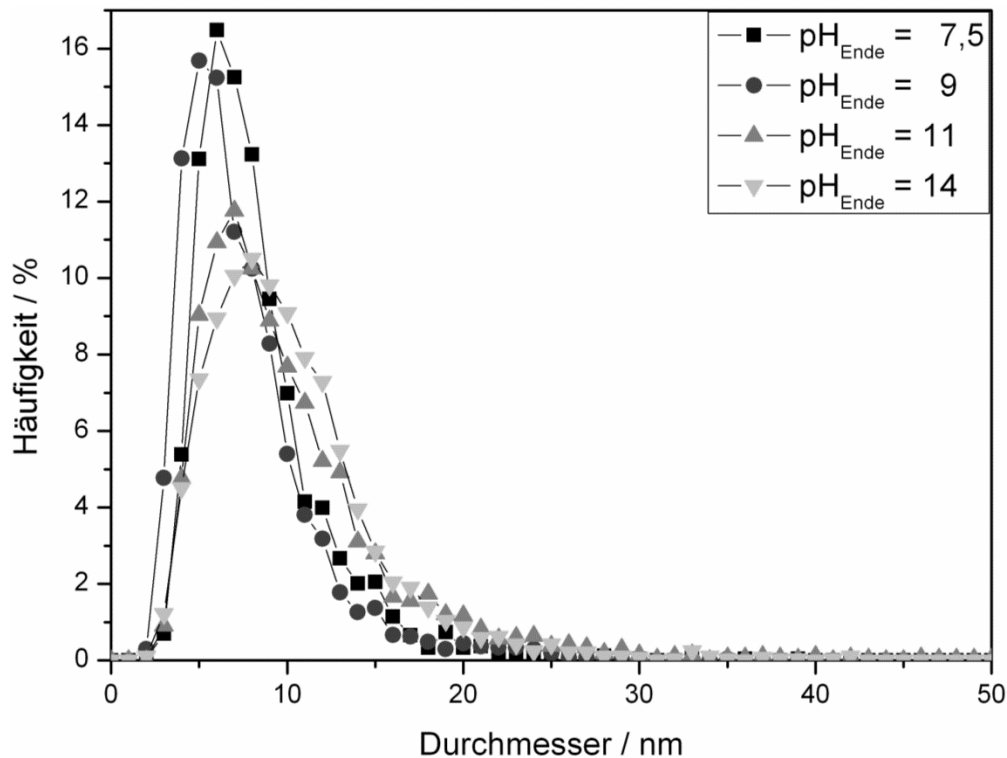


Abbildung 40: Partikelgrößenverteilungen der Magnetit-Nanopartikel in Abhängigkeit des pH-Wertes der Reaktionslösung bis zu dem Natronlauge hinzugegeben wurde.

Von pH = 9 bis 14 steigen die Maxima der Größenverteilungen und die arithmetischen Mittelwerte stetig an, wobei die geringe Abnahme von pH = 11 (9,8 nm) zu pH = 14 (9,6 nm) im Bereich der Fehlertoleranz liegt. Ebenso werden die Größenverteilungen der Partikel mit steigendem pH-Wert breiter. Durch lokale Konzentrationsunterschiede und eine stark erhöhte Ionenstärke der Reaktionslösung zum Reaktionsende durch Hydroxidionen-Überschuss wird das diffusionsgesteuerte Partikelwachstum begünstigt, wodurch die größeren Partikel vermehrt anwachsen. Zudem werden aufgrund lokaler Übersättigung der Reaktionslösung beim Eintropfen neuer Natronlauge weiterhin neue Kristallisationskeime gebildet, welche für die Verbreiterung der Verteilungskurve, anstatt einer Verschiebung zu größeren Durchmessern, sorgt. Lediglich der Durchmesser aus dem gemittelten Volumen nimmt von pH = 11 nach pH = 14 leicht ab, was auf die erhöhte Anzahl von Partikeln zwischen 18 und 30 nm bei pH = 11 zurückzuführen ist, welche auch in den exemplarischen TEM-Aufnahmen in Abbildung 41 zu erkennen sind. Dieser Effekt bedarf weiterer Untersuchungen.

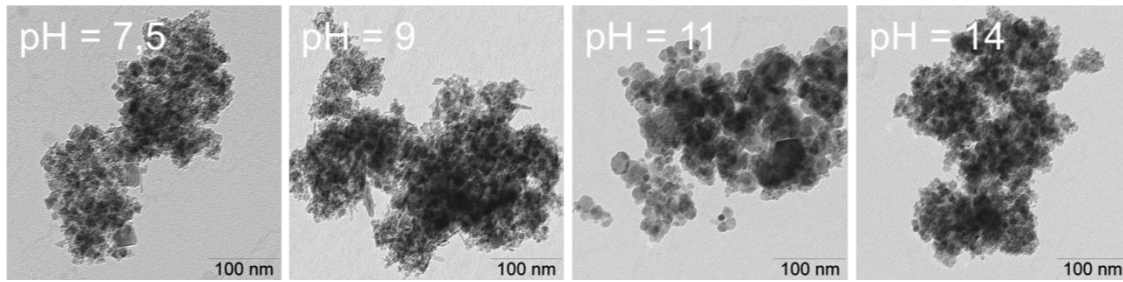


Abbildung 41: Beispiel TEM-Aufnahmen von Magnetit-Nanopartikeln hergestellt mit verschiedenen End-pH-Werten für die Reaktionslösung.

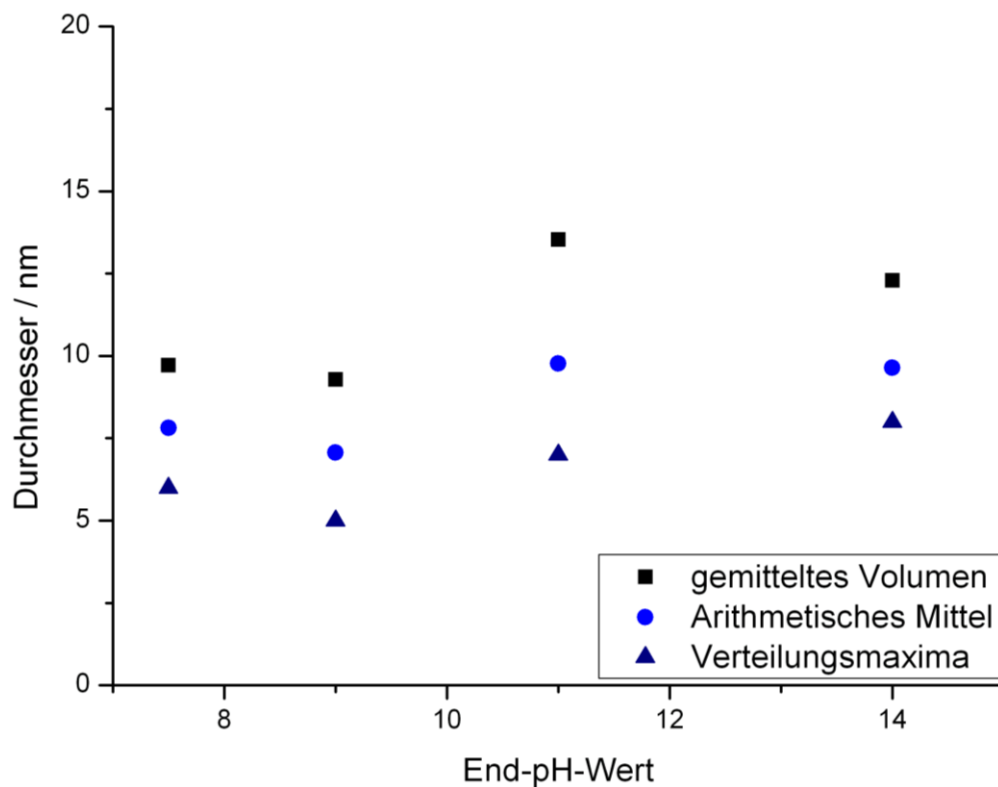


Abbildung 42: Zusammenfassung der Mittelwerte für den End-pH-Wert bei der Magnetit-Nanopartikel-Herstellung.

Abschließend ist zu sagen, dass zur Herstellung von möglichst kleinen Partikeln mit einer engen Größenverteilung eine vorsichtige Zugabe der Natronlauge bis zu einem pH-Wert zwischen 7,5 und 9 notwendig ist, und höhere End-pH-Werte eher zu größeren Partikeln führen, welche eine breitere Partikelgrößenverteilung aufweisen. Ein Vorteil der Zugabe von Natronlauge bis zu einem Überschuss ($\text{pH} > 14$) ist jedoch die vereinfachte Reaktionsführung, da das Messen des pH-Wertes entfallen kann, und die schwierige Einstellung des pH-Wertes zum Reaktionsende hin ebenfalls entfällt.

5.1.2.7. Variation des Reaktionsvolumens

Zur Untersuchung des Einflusses des gewählten Reaktionsvolumens zu Beginn der Reaktion wurde neben dem sonst in dieser Arbeit verwendeten Startvolumen von 100 ml Eisenchlorid-Lösung Versuche mit 2000 ml Startvolumen durchgeführt. Hierbei zeigte sich, dass durch das Up-Scaling der Reaktion sich die Verteilungskurve der Partikelgrößen (Abbildung 43) an ihrer Spitze leicht verbreitert und insgesamt um ca. 5 nm von 7 zu 12 nm hin verschiebt. Allerdings läuft die Verteilung bei größeren Startvolumina steiler aus und schneidet die 100 ml Kurve ein zweites Mal bei ca. 25 nm Durchmesser. Zudem wurden keine Magnetit-Nanopartikel größer als 35 nm gefunden, wodurch der mittlere Durchmesser ermittelt über das gemittelte Volumen (Abbildung 44) nur geringfügig von 13,5 nm auf 14,0 nm ansteigt. Der arithmetische Mittelwert erhöht sich aufgrund dieser beiden gegenläufigen Effekte nur mäßig von 9,8 nm auf 12,6 nm.

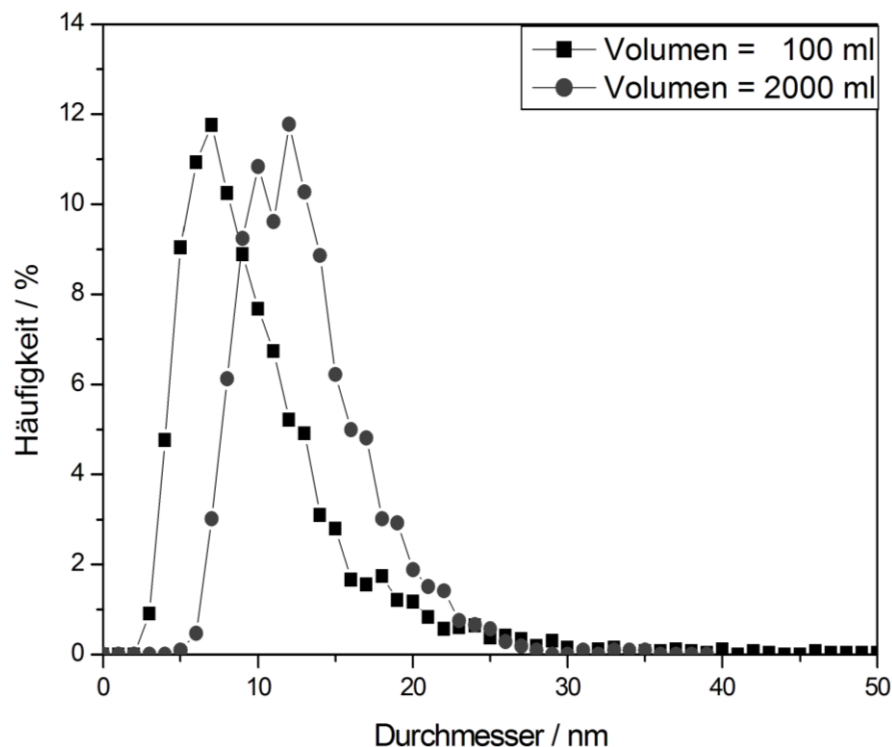


Abbildung 43: Partikelgrößenverteilungen der Magnetit-Nanopartikel in Abhängigkeit des Reaktionsvolumens.

Die hier gefundene Verschiebung der Verteilungsfunktion kann auf die bessere Durchmischung der Reaktionslösung bei größerem Startvolumen zurückgeführt werden. Zu Beginn der Reaktion kommen gerade gebildete Kristallisationskeime wegen des großen Reaktionsvolumens nicht so häufig mit neuer Natronlauge, die nur an einer Stelle in die Reaktion eingetropft wird, in Kontakt, wodurch die Bildung vieler neuer Kristallisationskeime begünstigt wird. Ab einer bestimmten Menge an gebildeten Kristallisationskeimen kommen diese verstärkt mit Hydroxidionen in Kontakt, wodurch ein relativ gleichmäßiges Partikelwachstum stattfindet. Zum Reaktionsende hin sind ca.

2,5 l Reaktionslösung mit geringer Eisensalz-Konzentration vorhanden in denen sich die zugegebene Natronlauge verteilen muss, wodurch sich eine hohe Verdünnung jedes zugegebenen Tropfens Natronlauge ergibt. Diese homogene Reaktionsumgebung ohne große lokale Konzentrationsunterschiede begünstigt zum Reaktionsende hin das Partikelwachstum, und die Neigung zur Bildung neuer Reaktionskeime wird, aufgrund seltener vorkommender lokaler Übersättigung der Reaktionslösung, verringert. Somit entstehen zum Reaktionsende hin weniger neuen Partikel als in dem geringeren Reaktionsvolumen, was sich in dem späten Beginn der Verteilungskurve zeigt.

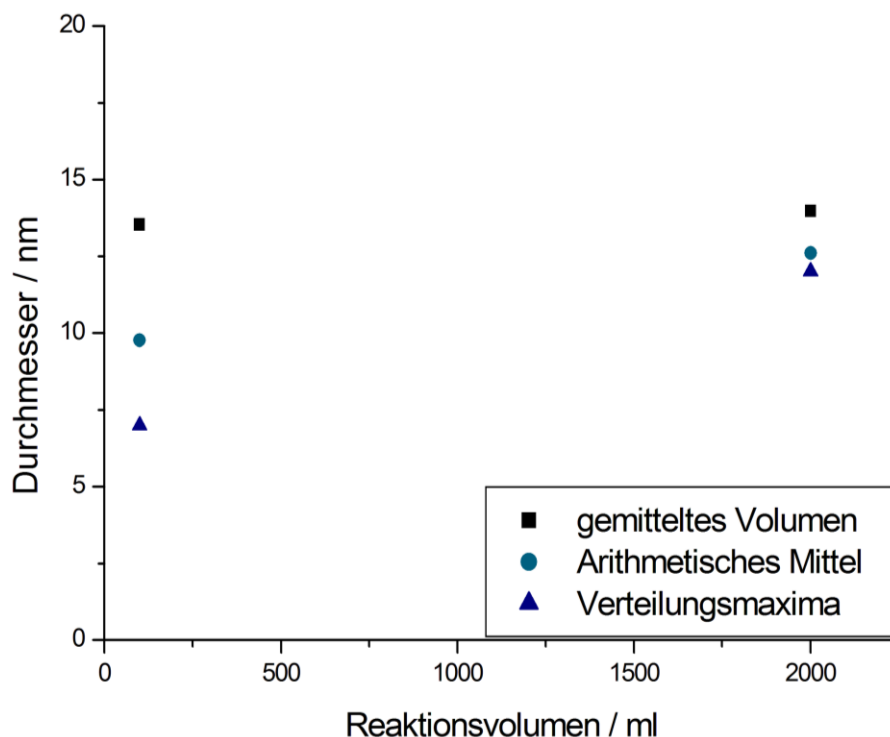


Abbildung 44: Zusammenfassung der Mittelwerte in Abhängigkeit vom Reaktionsvolumen bei der Magnetit-Nanopartikel-Herstellung.

Somit führt eine Vergrößerung des Reaktionsvolumens von 100 ml zu 2000 ml zu einer Verschiebung der Verteilungsfunktion um 5 nm zu größeren Werten, sorgt allerdings auch dafür, dass weniger Partikel über 25 nm Durchmesser vorhanden sind, und somit die Größenverteilung enger wird. Höhere Reaktionsvolumina führen also mit den hier verwendeten Mischeinrichtungen zu homogeneren Partikelmischungen. Dieser Effekt sollte jedoch auch bei kleineren Reaktionsvolumen mit einer veränderten Misch- und Zugabetechnik erreicht werden können.

5.1.3. Zusammenfassung der Parameterstudie

Die in dieser Arbeit angefertigte Studie der Reaktionsparameter für die Herstellung von Magnetit-Nanopartikeln mittels Kopräzipitation hat einige wichtige Punkte für eine kontrollierte Herstellung der Partikel ergeben.

Der Minimal-pH-Wert, welcher zur Bildung von Magnetit-Nanopartikeln notwendig ist, liegt bei $\text{pH} = 7,5$ und darf nicht unterschritten werden. Zudem konnten nur sehr wenige Partikel unter 4 nm Durchmesser gefunden werden, was darauf hinweist, dass der kritische Radius für Magnetit-Nanopartikel bei 1,5 nm liegt, und somit nur Partikel über 3 nm Durchmesser stabil sind.

Um möglichst einheitliche Partikel zu erhalten, hat sich gezeigt, dass die beste Reaktionstemperatur bei 60 °C liegt und die Natronlauge bis zu $\text{pH} = 9$ vorsichtig zugegeben werden sollte. Jedoch vereinfacht eine schnelle Zugabe der Natronlauge bis zu einem Überschuss ($\text{pH} > 14$) die Reaktionsführung, sorgt so allerdings für größere Partikel, wobei sich die gegenläufigen Effekte auf die Breite der Partikelgrößenverteilung gegenseitig aufheben sollten.

Im Weiteren zeigen vor allem die Konzentrationen der Edukte einen starken Einfluss auf die Größe der entstehenden Partikel und die Breite der Größenverteilung, wodurch mittels dieser Parameter eine gewünschte Partikelgröße eingestellt werden kann. So führen hohe Konzentrationen im Allgemeinen zu größeren Partikeln mit breiteren Verteilungen, und hohe Verdünnungen eher zu kleinen Partikeln mit einer engen Verteilung. Um die erhaltene Partikelgröße noch weiter zu erhöhen, bieten sich sowohl eine schnelle Zugabe der Natronlauge, als auch eine anschließende Reifung der Reaktionslösung an.

5.1.4. Kontinuierliche Partikelherstellung

Da in Abschnitt 5.1.2.6 nachgewiesen werden konnte, dass der End-pH-Wert und somit die Menge an überschüssigen Hydroxidionen in der Reaktionslösung einen Einfluss auf die Größe der entstehenden Partikel besitzt, und angenommen werden kann, dass eine kontinuierliche Reaktionsführung zu einer engeren Größenverteilung, also gleichmäßigeren Partikeln führen wird, wurde der hier beschriebene Reaktor entworfen und gebaut. Um erste Erfahrungen mit dem Reaktor zu bekommen wurde die in Tabelle 2 aufgeführte Versuchsreihe durchgeführt.

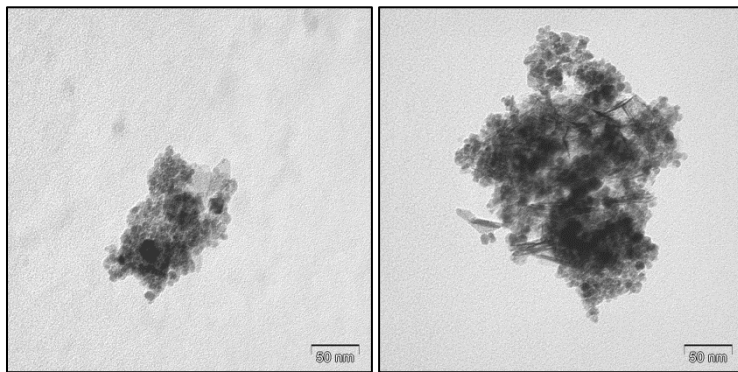
Bei der Versuchsreihe zeigte sich, dass die Versuche R-1, R-2 und R-4 zu Magnetit-Nanopartikeln führen. Bei diesen Versuchen wurden sowohl mit einem Überschuss an Natronlauge, gleichen Volumenströmen beider Pumpen und in einem Geschwindigkeitsbereich in dem die Pumpen nahezu kontinuierlich arbeiten, gearbeitet. Bei den Versuchen R-1 und R-2 beträgt die Reaktionszeit 32 s und bei R-4 320 s, somit beträgt die theoretische Ausbeute bei 100 % Umsatz für R-2 2,32 g/min und für R-1 und R-4 je 0,23 g/min. Da jedoch hohe Verluste in der Ausbeute durch Waschen und Trocknen des Produkts, sowie keine ideale Durchmischung bei der Reaktion, entstehen, konnten bei R-1 und R-4 zwar ein schwarzer Feststoff erkannt werden, der auf Magnetfelder reagiert, jedoch nicht genug Ausbeute erzeugt werden um Analysen daran durchzuführen. Bei Versuch R-2 konnte genug Feststoff aufgearbeitet werden, um daran weitere Untersuchungen durchzuführen.

Tabelle 2 (Wiederholung): Variierte Parameter bei der Synthese von Magnetit mittels Fließ-Reaktor.

Versuch	C_{NaOH}	C_{FeClX}	$V (P_{\text{NaOH}}:P_{\text{FeCl}})$
R-	[mol/l]	-*	[ml/min]
1	1	0,1	10:10
2	5	1	10:10
3	1	1	10:10
4	5	1	1:1
5	5	1	1:5
6	1	0,1	1:5
7	5	1	30:30
8	1	0,1	30:30

* $C_{\text{FeClX}} = 1$ entspricht: $C_{\text{Fe(II)Cl}} = 0,25 \text{ mol/l}$ und $C_{\text{Fe(III)Cl}} = 0,5 \text{ mol/l}$

Die TEM-Aufnahmen der in R-2 hergestellten Partikel sind in Abbildung 45 zu sehen. Diese Partikel zeigen nahezu sphärische Partikel mit einer relativ engen Größenverteilung, was durch die Partikelgrößenverteilung (Abbildung 46) bestätigt wird. Hier ist zum Vergleich nochmal in grau die Verteilung der Partikel, die mittels Batch-Prozess hergestellt wurden, (Absatz 5.1.1) eingefügt. Es ist zu erkennen, dass die Partikel eine engere Verteilungsbreite zeigen und dass keine Partikel über 23 nm zu finden sind. Dies ist wahrscheinlich auf den kürzeren Reaktionsprozess und die gleichmäßigere Reaktionszeit für alle Partikel zurückzuführen.

**Abbildung 45: Beispiel TEM-Aufnahmen von Magnetit-Nanopartikeln hergestellt mittels kontinuierlichem Fließ-Reaktor.**

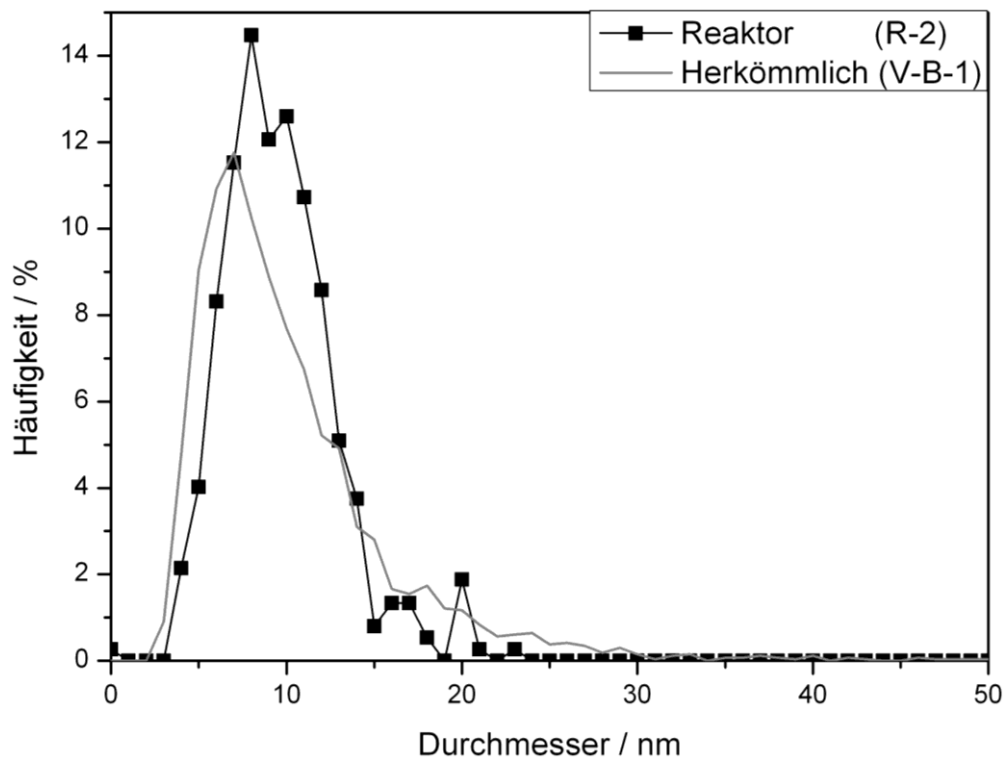


Abbildung 46: Partikelgrößenverteilungen der Magnetit-Nanopartikel hergestellt mittels Reaktor (R-2) im Vergleich zu bei Standardbedingungen im Batchprozess hergestellten Partikeln (V-B-1).

Die zuvor beschriebene Einstellung der Natronlauge-Konzentration auf $\text{pH} = 11$ im Endprodukt, wie sie in den Versuchen R-3 und R-5 durchgeführt wurde oder auf $\text{pH} = 13$ wie in Versuch R-6 durchgeführt, führt nicht zu Magnetit-Nanopartikeln. Hierbei kann kein Produkt erhalten werden wenn der Reaktor mit gleichen Volumenströmen an beiden Pumpen beschickt wird (R-3), wenn die Reaktionszeit von 10 s auf 32 s also das 3,2fache erhöht wird (R-5, R-6) oder die Verdünnung und der Ziel-pH-Wert erhöht wird (R-6). Alle drei beschriebenen Versuche führten zu trüben, bräunlich-gelben Produkten, die keine Reaktion auf Magnetfelder zeigten. Hierbei handelt es sich wahrscheinlich um Eisenchlorid und Eisen(II)-Eisen(III)-Mischoxide.

Im Weiteren zeigten die Versuche R-7 und R-8 ähnliche unmagnetische Produkte wie zuvor beschrieben, da hier im Schlauch nach der Mischkammer eine deutliche Taktung der Natronlauge und der Eisenchloridlösung zu erkennen waren, und somit eine unzureichende Durchmischung der Edukte. Dies ist auf die Charakteristik der Pumpen zurückzuführen. Da es sich um Kolbenpumpen handelt, und sie bei R-7 und R-8 auf maximaler Geschwindigkeit laufen, ist die Kolbenvorschub- und rückzugszeit nahezu identisch. Hierdurch werden die Medien nicht mehr kontinuierlich gefördert, sondern stoßweise. Da beide Pumpen nicht aufeinander abgestimmt werden können entsteht eine unkontrollierte, teilweise abwechselnde Förderung der Medien. Dieses Problem kann durch eine Veränderung der eingesetzten Pumpentechnologie umgangen werden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass es mit der in dieser Arbeit verwendeten Methode möglich ist Magnetit-Nanopartikel, mit einer ähnlichen Qualität wie in dem zuvor beschriebenen Batch-Prozess, kontinuierlich herzustellen. Hierbei sind jedoch

weitere technische Anforderungen unter Kontrolle zu bekommen, wie die Pumpenauslegung, die kontinuierlicher, ohne die für Kolbenpumpen typischen Unterbrechungen im Fluss, arbeiten sollten. Im Weiteren sollte die Auslegung der Mischkammer überarbeitet werden, so dass eine bessere Durchmischung der Lösungen bei unterschiedlichen Volumenströmen gewährleistet wird, und die Ausbeute pro Stunde durch eine höhere Flussrate erhöht werden kann.

5.2.Funktionalisierung von Magnetit

In diesem Abschnitt werden die Charakterisierungen der verschiedenen in dieser Arbeit durchgeführten Funktionalisierungen an Magnetit-Nanopartikeln beschrieben. Hierbei wird zunächst auf die Funktionalisierung mit Dynasylan MEMO, also das Anbringen einer polymerisierbaren Methacrylgruppe auf der Partikeloberfläche, eingegangen, dann auf den Aufbau von SiO₂-Multilayer-Schichten mittels TEOS, eine Hydrophobierung der Partikel mittels Ölsäure und die Funktionalisierung mit Si-208 um Oktylgruppen an den Partikeln anzubringen, und die Optimierung der Reaktionstemperatur bei der Si-208 Funktionalisierung. Abschließend werden die Funktionalisierungen untereinander verglichen und speziell auf ihren Einfluss auf die Temperatur der Magnetit-Maghemit-Oxidation eingegangen.

5.2.1. Funktionalisierung mit Dynasylan[®] MEMO

Bei der Funktionalisierung von Magnetit-Nanopartikeln mit 3-Methacryloxypropyl-trimethoxysilan (Dynasylan[®] MEMO) entstand ein schwarzes, hydrophobes Produkt. Bei der Vermessung der Partikel mittels dynamischer Lichtstreuung (DLS) in Ethanol wiesen sie einen durchschnittlichen hydrodynamischen Durchmesser von 35 nm auf, was im Vergleich mit dem Durchmesser der unfunktionalisierten Nanopartikel (Abschnitt 5.1.1) von 1318 nm darauf hinweist, dass geringere Anziehungskräfte zwischen den einzelnen Partikeln wirken, und somit eine leichtere Deagglomeration des Produkts in Ethanol möglich ist.

Mittels IR-Spektroskopie (Anhang 8.3 Abbildung 80) kann die Funktionalisierung anhand der Alkylschwingung bei 2800-3000 cm⁻¹ nachgewiesen werden, die typische Banden für Acrylat im Fingerprintbereich sind nicht zu erkennen, da die Magnetit-Banden diese überlagern.

Wie in der TGA (Abbildung 47) zu erkennen ist, wandeln sich mit Dynasylan[®] MEMO funktionalisierte Magnetit-Nanopartikel bei 191 °C in Maghemit um. Des Weiteren ist zu erkennen, dass eine Massenabnahme zwischen 190 und 600 °C stattfindet, welche sich durch das Verbrennen von Kohlenwasserstoffen erklärt, was hier auf die Verbrennung von nicht abreagierten Ethanolgruppen und Propyl-Acryl-Gruppen zurück zu führen ist. Somit lässt sich auf eine Gesamtmenge von 4 Gew.% Funktionalisierung inklusive der nicht mittels TGA detektierbaren Silizium-Atome auf der Partikeloberfläche schließen. Dies entspricht bei einer spezifischen Oberfläche von

10.486 cm²/g (siehe Abschnitt 4.1.1) einem Bedeckungsgrad von 16 nmol/cm² also $9,6 \cdot 10^{15}$ Moleküle/cm².

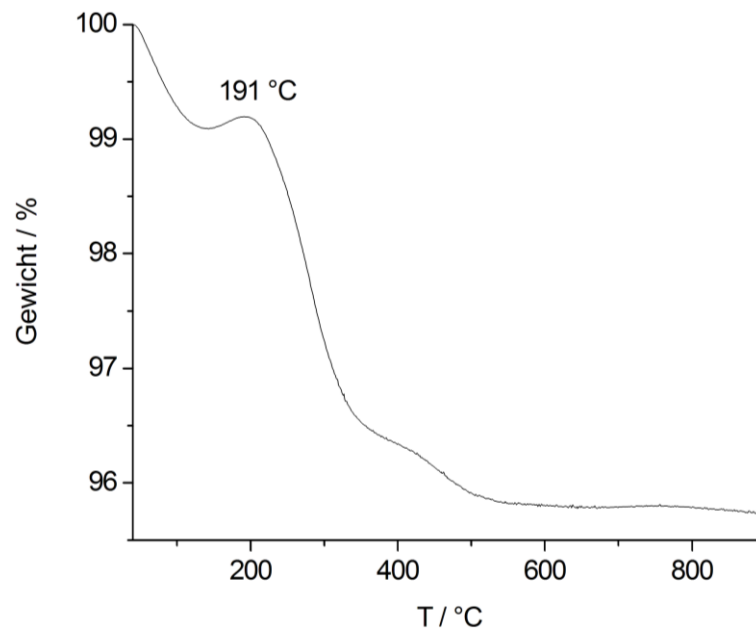


Abbildung 47: TGA-Kurve von Magnetit-Nanopartikeln funktionalisiert mit Dynasylan® MEMO unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre mit einer Aufheizrate von 20 °C/min aufgenommen. Markiert ist das Maximum der Umwandlung in γ -Fe₂O₃.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass eine Funktionalisierung von Magnetit-Nanopartikeln mit Dynasylan® MEMO, wie in dieser Arbeit durchgeführt, funktioniert und zu gut deagglomerierbaren Partikeln mit 4 Gew.% Oberflächenfunktionalisierung führt.

5.2.2. Funktionalisierung mit TEOS

Bei der Funktionalisierung von Magnetit-Nanopartikeln mit Tetraethylorthosilikat (TEOS) entstand ein schwarzes, hydrophiles Produkt. Bei der Vermessung der Partikel mittels DLS in Ethanol wiesen sie einen durchschnittlichen hydrodynamischen Durchmesser von 51 nm auf, was im Vergleich mit dem Durchmesser der unfunktionalisierten Nanopartikel von 1318 nm darauf hinweist, dass geringere Anziehungskräfte zwischen den einzelnen Partikeln wirken, und somit eine leichtere Deagglomeration durch die Funktionalisierung möglich ist. Der im Vergleich zu einer Funktionalisierung mit Dynasylan MEMO um 14 nm erhöhte hydrodynamische Durchmesser kann zum einen an der besseren chemischen Verträglichkeit von SiO₂ mit Ethanol liegen, wodurch eine dickere Solvatschicht ausgebildet wird, zum anderen kann es an der Ausbildung einer mehrlagigen SiO₂-Schicht gegenüber der maximal einlagigen Schicht aus organischen Gruppen mittels Dynasylan MEMO liegen.

Unter den hier verwendeten Reaktionsbedingungen konnte eine durchgehende SiO_2 -Schale von ca. 2 nm Dicke auf den Magnetit-Nanopartikeln aufgebracht werden. Diese Schale ist gut auf den TEM-Aufnahmen der Partikel zu erkennen. (Abbildung 48)

Wie in der TGA (Abbildung 49) zu erkennen ist, wandeln sich mit TEOS funktionalisierte Magnetit-Nanopartikel bei 189 °C in Maghemit um. Des Weiteren ist zu erkennen, dass eine Massenabnahme zwischen 190 und 400 °C stattfindet, welche sich durch das Verbrennen von Kohlenwasserstoffen erklärt, was hier auf die Verbrennung von nicht abreagierten Ethanolgruppen des TEOS zurück zu führen ist. Jedoch kann von der Abnahme der Masse nicht auf die Menge des an die Partikeloberfläche gebundenen SiO_2 geschlossen werden.

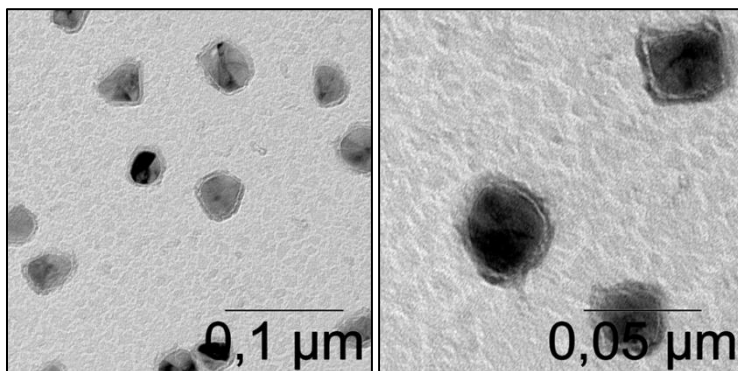


Abbildung 48 TEM-Aufnahmen von mit TEOS funktionalisierten Magnetit-Nanopartikeln.

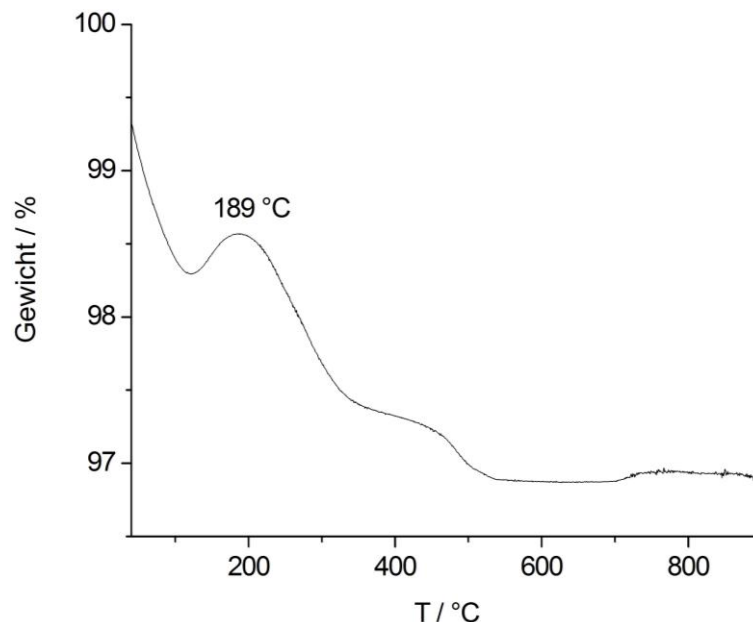


Abbildung 49: TGA-Kurve von Magnetit-Nanopartikeln funktionalisiert mit TEOS unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre mit einer Aufheizrate von 20 °C/min aufgenommen. Markiert ist das Maximum der Umwandlung in $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass eine Funktionalisierung von Magnetit-Nanopartikeln mit TEOS, wie in dieser Arbeit durchgeführt, funktioniert und zu gut

deagglomerierbaren Partikeln mit einer ca. 2 nm dicken SiO₂-Schale führt. Diese Funktionalisierung führt zu einer Erhöhung der Oxidationstemperatur des Magnetits, und schützt somit die Partikel.

5.2.3. Funktionalisierung mit Ölsäure

Die in dieser Arbeit durchgeführte Funktionalisierung mit Ölsäure wurde streng nach Literaturvorschrift durchgeführt und nicht weiter durch technische Analyseverfahren bestätigt.

Eine erfolgreiche Funktionalisierung der Partikel zeigte sich dadurch, dass die Partikel sich während der Funktionalisierung innerhalb von ca. 5 min komplett aus der Reaktionslösung abschieden, und einen öligen Film an der Kolbenwandung erzeugten. Nach dem Abtrennen der wässrigen Phase war eine Redispersion der Partikel in Wasser nicht mehr möglich, dafür aber in Cyclohexan, wo sich eine gegen Magnetfelder stabile Suspension bildete, welche die Eigenschaften einer magnetorheologischen Flüssigkeit aufwies.

5.2.4. Funktionalisierung mit Si-208

Bei der Funktionalisierung von Magnetit-Nanopartikeln mit Triethoxyoctylsilan (Si-208) entsteht bis zu einer Reaktionstemperatur von 50 °C ein schwarzes hydrophiles Produkt, welches jedoch auch gut in Cyclohexan dispergiert werden kann. Aus beiden Lösungsmitteln können die funktionalisierten Partikel magnetisch gefällt werden. Bei Reaktionstemperaturen von 10 °C und weniger findet keine Reaktion zwischen Si-208 und den Magnetit-Nanopartikeln statt, und es kann kein organischer Bestandteil mittels TGA nachgewiesen werden, da diese Temperatur anscheinend nicht für die benötigte Aktivierungsenergie der Reaktion sorgen kann.

Die erfolgreiche Funktionalisierung der Magnetit-Nanopartikel mit Si-208 konnte mittels Infrarotspektroskopie anhand der Alkylschwingungsbanden der Oktylesterreste zwischen 2800 und 3000 cm⁻¹, wie in Abbildung 50 gezeigt, nachgewiesen werden.

Zur Berechnung der Masse der Funktionalisierung wurde mittels TGA die Probe unter Luftatmosphäre mit 10 °C/min bis auf 600 °C aufgeheizt (Beispiel in Abbildung 51), die prozentuale Massenänderung (Y) der Probe von 180 bis 400 °C aufgenommen und ihr Anteil an der prozentualen Restmasse bei 180 °C (X) berechnet. Diese Massenänderung entspricht 80 % der Funktionalisierung, da das Silizium des Silans in diesem Temperaturbereich noch nicht reagiert hat, und somit nicht in die gemessene Massenänderung mit einfließt. Die Ergebnisse dieser Messungen in Abhängigkeit von der Temperatur sind in Abbildung 52 zusammengefasst, und es zeigt sich, dass der Grad der Funktionalisierung im untersuchten Temperaturbereich zwischen 30 und 50 °C einen Plateauähnlichen Bereich besitzt. Ab einer Reaktionstemperatur von 60 °C ändert sich die Farbe der Partikel während der Reaktion von Schwarz nach Rotbraun, was auf eine Oxidation zu Maghämät schließen lässt, jedoch steigt nach diesem Temperaturbereich der Funktionalisierungsgrad stärker an als zuvor. Aus der Masse der

Funktionalisierung und der in Abschnitt 5.1.1 berechneten spezifischen Oberfläche der Magnetit-Nanopartikel kann der Bedeckungsgrad der Proben errechnet werden. Hieraus kann der Bedeckungsgrad mit Si-208 von 16,8 nmol/cm² bei 20 °C bis 20,8 nmol/cm² bei 70 °C berechnet werden.

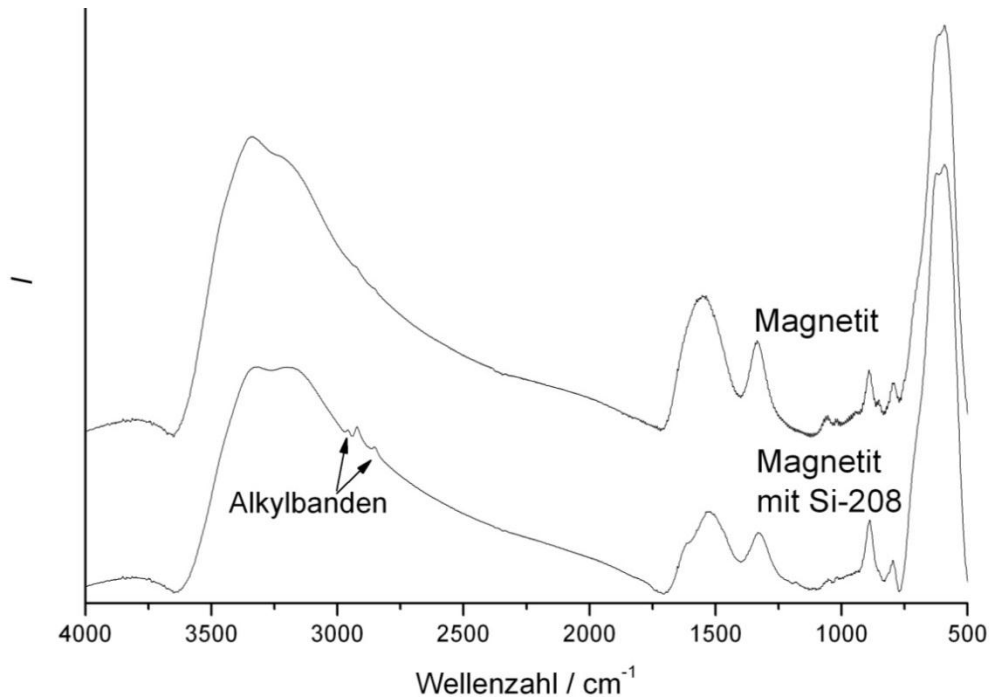


Abbildung 50: Infrarot-Spektren von unfunktionalisierten Magnetit-Nanopartikeln (oben) und mit Si-208 funktionalisierten Magnetit-Nanopartikeln (unten).

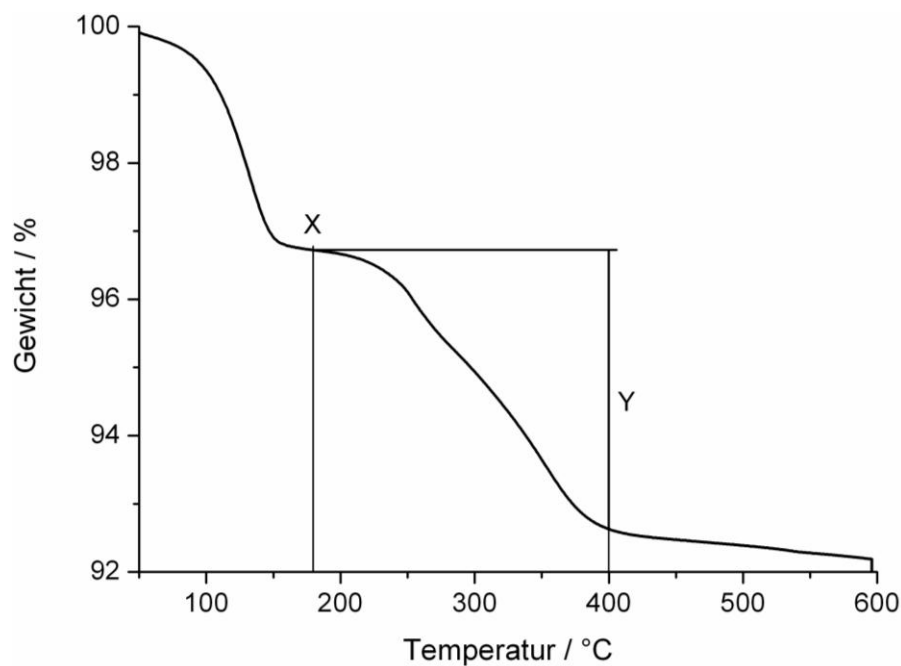


Abbildung 51: TGA-Kurve einer mit Si-208 funktionalisierten Magnetit-Probe. X ist die prozentuale Restmasse bei 180 °C und Y ist die prozentuale Massenänderung zwischen 180 und 400 °C.

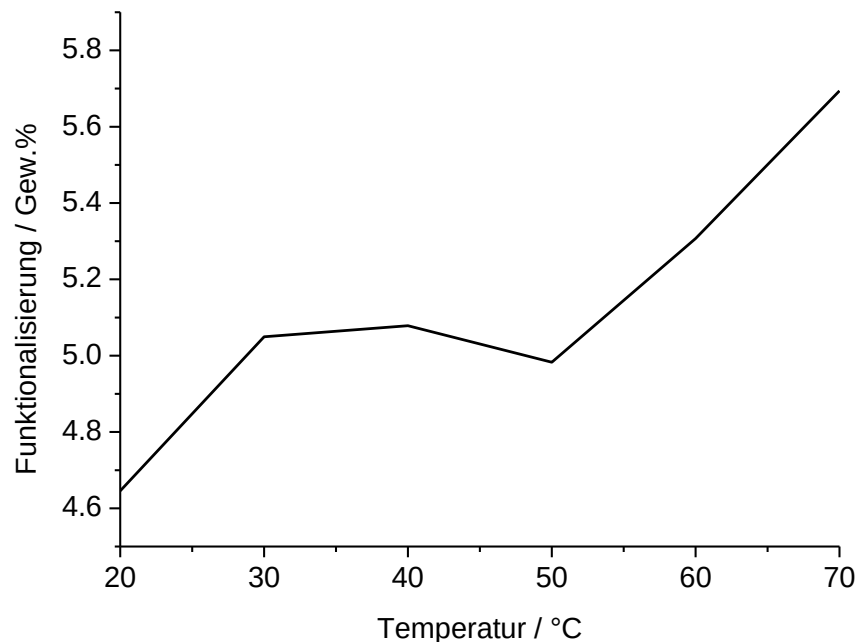


Abbildung 52: Abhängigkeit der Masse an angelagertem Si-208 von der Funktionalisierungstemperatur.

Mittels SQUID wurde für eine bei 50 °C funktionalisierte Magnetit Probe der Verlauf der Magnetisierung gegen das äußere magnetische Feld bei 300 K aufgenommen (Abbildung 53). Diese Kurve zeigt annähernd den gleichen Verlauf wie die Kurve für die unfunktionalisierte Probe (Abbildung 25), jedoch ist die maximale Magnetisierung der Probe bei 5 T mit 58,6 emu/g etwas geringer als bei reinem Magnetit mit 65 emu/g. Dies liegt daran, dass bei den hier durchgeführten Messungen die Magnetisierung auf die Masse bezogen wird, und bei der funktionalisierten Probe noch die 5 Gew.% der Funktionalisierung mit einbezogen werden müssen. Somit ergibt sich für den Magnetitanteil der Probe eine Magnetisierung von 62 emu/g, womit der Wert in guter Näherung zu dem Wert der unfunktionalisierten Magnetit Probe passt.

Durch das Anpassen einer Brillouin-Fit-Funktion kann das durchschnittliche magnetische Moment eines Partikels der Probe errechnet werden. Hierbei ergibt sich ein Wert von 20.000 μ_B der, bei einem magnetischen Moment von 4,9 μ_B pro Formeleinheit Magnetit, einer durchschnittlichen Größe der Partikel von 4100 Formeleinheiten pro Partikel entspricht, und mit der Größe der Elementarzelle von $a=8,3985(5) \text{ \AA}$, einen durchschnittlichen Durchmesser von 17 nm ergibt. Dieser erhöhte Wert gegenüber dem Wert der unfunktionalisierten Magnetit-Probe kann zum einen durch eine Ostwald-Alterung der Partikel während der Funktionalisierungsreaktion erklärt werden, zum anderen durch eine erhöhte Kristallinität der Partikel aufgrund verringerter Oberflächeninstabilitäten.

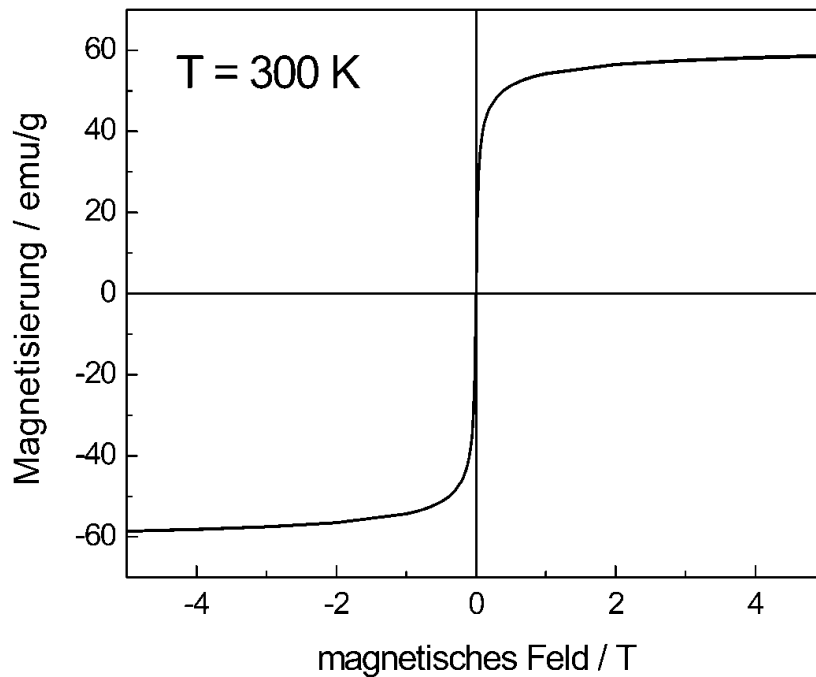


Abbildung 53: Mittels SQUID bei 300 K aufgenommene magnetische Hysteresekurve für mit Si-208 funktionalisierte Magnetit-Nanopartikel.

Aus den hier erzielten Ergebnissen kann geschlossen werden, dass eine Funktionalisierung von Magnetit-Nanopartikeln mit Si-208 wie in dieser Arbeit beschrieben erfolgreich ist. Hierbei ist die ideale Synthesetemperatur zwischen 30 und 50 °C, da bei dieser Temperatur noch keine Oxidation des Magnetits zu Maghämīt stattfindet, aber Funktionalisierungsgrade um 5 Gew.% erreicht werden können.

5.2.5. Einfluss der Funktionalisierung auf die Phasenumwandlung

In Abbildung 22, Abbildung 47 und Abbildung 49 ist zu erkennen, dass sich die Temperatur, bei der eine Umwandlung von Magnetit in Maghemit stattfindet, durch die Funktionalisierung der Partikel beeinflussen lässt. So erhöht sich die Umwandlungstemperatur von 166 °C für unfunktionalisiertes Magnetit, über 189 °C für mit TEOS funktionalisiertes Magnetit hin zu 191 °C für mit Dynasylan MEMO funktionalisiertes Magnetit.

Dieses Ergebnis zeigt, dass durch die Funktionalisierung der Magnetit-Nanopartikel diese für den Einsatz in Elastomeren vorbereitet werden können, da somit eine Stabilisierung der Magnetit-Phase bei der Vulkanisation (Temperaturen von 160-180 °C) stattfindet.

5.3. Einarbeiten in PMMA

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der Versuche zum Einarbeiten von Magnetit-Nanopartikeln in Polymethylmethacrylat (PMMA) beschrieben. Hierbei wurde mit drei Arten von Partikeln versucht ein Kompositmaterial herzustellen: Mit

unfunktionalisierten Magnetit-Nanopartikeln und mit Magnetit-Nanopartikeln mit Tetraethylorthosilikat (TEOS), beziehungsweise mit 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan (Dynasylan® MEMO).

Die so hergestellten Kompositmaterialien hatten in Pulverform eine leichte Beigefärbung und zeigten nach dem sie zu einer Platte verschmolzen wurden eine tiefe schwarz-braune Färbung sowie eine gute optische Transparenz. Beim Lösen in Aceton färbte sich die Lösung bräunlich, und es wurden in der Lösung aus unfunktionalisierten Magnetit-Nanopartikeln in PMMA mit dem Auge sichtbare Agglomerate identifiziert, was auf eine schlechte Dispergierung der Partikel in der Matrix hinweist. In den anderen beiden Lösungen konnten keine großen Agglomerate gefunden werden. Beim Ausfällen der Partikel mittels eines Magneten aus der Aceton-Lösung, konnten aus den Lösungen mit unfunktionalisierten und mit TEOS funktionalisierten Partikeln die Partikel vom Polymer separiert werden welches in Lösung verblieb. Dies zeigt eine ungenügende Anbindung der Magnetit-Nanopartikel an die PMMA-Matrix. Die mittels Dynasylan MEMO funktionalisierten Nanopartikel waren über einige Minuten in Lösung stabil, dann begann sich das Kompositmaterial, also die Partikel samt Polymer, aus der Lösung abzuschneiden. Es war nicht möglich die Partikel mittels eines Magneten aus Lösung vom Polymer zu trennen, was für eine sehr gute Anbindung der Partikel an die Matrix spricht. Dieses Kompositmaterial wurde fein gefällt und mittels TEM untersucht (Abbildung 54), wobei die gute Dispergierung der Partikel in der Matrix nachgewiesen werden konnte. Wie auf den TEM-Aufnahmen zu erkennen ist sind einige kleine bis mittlere Agglomerate von 2-20 Nanopartikeln Größe vorhanden, jedoch auch ein großer Anteil an vereinzelt Partikeln.

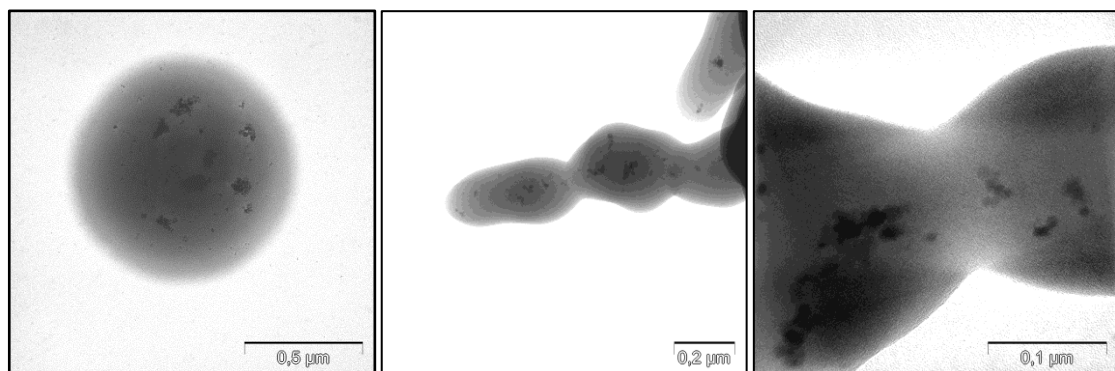


Abbildung 54: TEM-Aufnahmen von Magnetit-Nanopartikeln funktionalisiert mit Dynasylan MEMO (schwarz) einpolymerisiert in PMMA (grau). Ganz rechts ist die Vergrößerung des zentralen Bereichs des mittleren Bildes um 180° gedreht.

Zur Berechnung der Masse der einpolymerisierten Magnetit-Nanopartikel mit Dynasylan MEMO Funktionalisierung wurde mittels TGA die Probe unter Luftatmosphäre mit 10 °C/min bis auf 600 °C aufgeheizt (Abbildung 55), die prozentuale Massenänderung der Probe von 200 bis 600 °C aufgenommen und ihr Anteil an der prozentualen Restmasse bei 600 °C berechnet. Hierbei ergab sich ein Magnetit-Gehalt von 7,0 %

Mittels IR-Spektroskopie (Anhang 8.2 Abbildung 79) konnte lediglich nachgewiesen werden, dass es sich bei der gemessenen Probe um PMMA handelt, die typische Bande für Magnetit bei ca. 600 cm^{-1} war nicht zu erkennen.

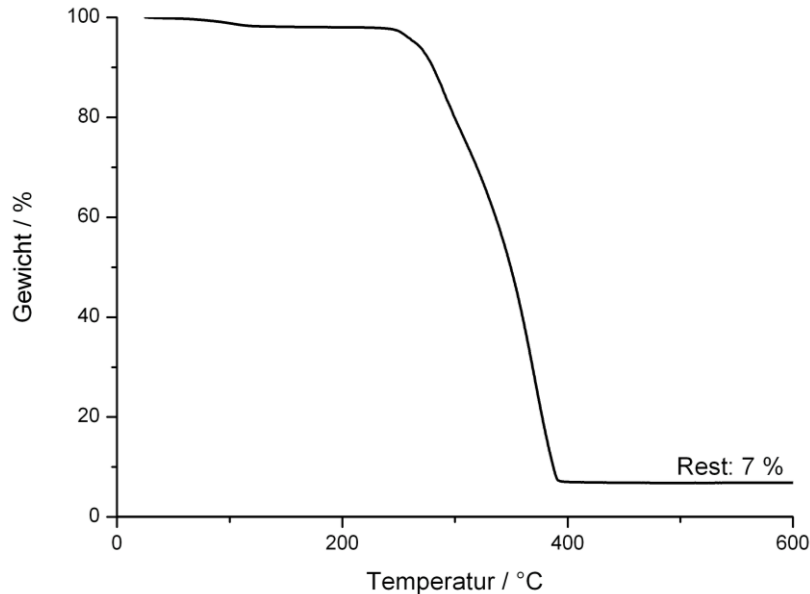


Abbildung 55: TGA-Kurve von PMMA gefüllt mit Dynasylan® MEMO funktionalisierten Magnetit-Nanopartikeln. Die Restmasse, und somit der Magnetit-Gehalt beträgt 7,0 %.

Die in dieser Arbeit hergestellten Magnetit-PMMA-Kompositmaterialien zeigen, dass eine Funktionalisierung der Partikel vor ihrer Einarbeitung zu einer stark verbesserten Anbindung an die Matrix führt. Besonders die Funktionalisierung mit Dynasylan MEMO und eine anschließende Aufpolymerisation von PMMA auf die Partikel erzeugt ein sehr stabiles, nicht mehr trennbares Kompositmaterial, welches hohes Potential für technische Anwendungen zeigt.

5.3.1. Elektrogesponnene Magnetit-PMMA-Hybridfasern

Die mittels Elektrosponning hergestellten Magnetit-PMMA-Hybridfasern werden im REM mit dem BSE-Detektor auf ihre Morphologie und die Verteilung der Magnetitpartikel untersucht (Abbildung 56). Hierbei zeigt sich deutlich die bessere Dispergierung der Partikel durch die an das Polymer angepasste Funktionalisierung. Durch eine Funktionalisierung der Magnetit-Nanopartikel mit TEOS sind deutlich weniger Agglomerate im μm -Bereich gegenüber der unfunktionalisierten Probe zu erkennen, wobei in der mit Dynasylan MEMO funktionalisierten und chemisch bei der Polymerisation gebundenen Probe letztendlich nur noch vereinzelte Agglomerate im μm -Bereich zu finden sind. Somit zeigt sich, dass durch eine Funktionalisierung der Magnetit-Nanopartikel die Dispersion stark verbessert werden kann, wobei die Effektivität von physikalisch an die Polymermatrix angebundenen Nanopartikeln (hier

TEOS-Funktionalisierung) geringer ist als durch eine chemische Anbindung der Partikel an die Polymermatrix (hier durch eine Acrylatbindung des Dynasilan MEMO).

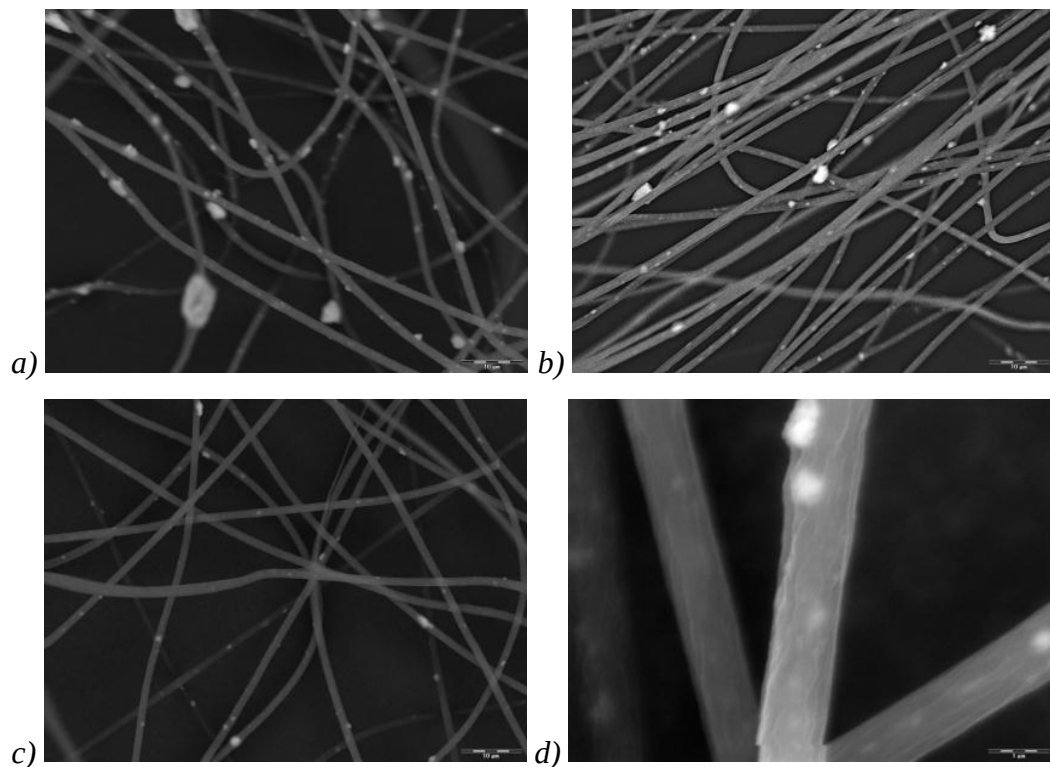


Abbildung 56: REM-Aufnahmen von Elektrogesponnenen PMMA Hybridfasern mit a) 33 Gew.% unfunktionalisierten Magnetit-Nanopartikeln, b) mit 33 Gew.% mit TEOS funktionalisierten Magnetit-Nanopartikeln und c),d) mit 7 Gew.% Dynasilan MEMO funktionalisierten Magnetit-Nanopartikeln.

Die Verbesserung der Dispersion der Partikel ist ebenfalls anhand des mittleren Faserdurchmessers zu erkennen, der anhand der REM Aufnahmen ermittelt wurde. Sowohl der mittlere Faserdurchmesser als auch die Faserdurchmesserverteilung nimmt durch die Funktionalisierung der Partikel mit TEOS geringfügig von 1,9 auf 1,8 μm und durch die Funktionalisierung mit Acrylat stärker auf 1,5 μm ab. (Abbildung 57)

Die von der Funktionalisierung der Partikel ausgelöste Tendenz zu einer Verringerung des mittleren Faserdurchmessers wie auch der Schwankungsbreite können auf zwei Ursachen zurückgeführt werden. Einerseits wird durch die Funktionalisierung die Dispersion der Partikel in den zu verspinnenden Lösungen verbessert und eine Clusterbildung vermindert. Andererseits kann die, durch die Funktionalisierung aufgebrauchte, organische Grenzschicht auf den Partikeln die Oberflächenspannung der Lösung beeinflussen. Hierbei würden durch eine Verringerung der Oberflächenspannung die Rayleigh-Instabilitäten geringer werden, und die Fasern eine glattere Morphologie mit einem einheitlicheren Durchmesser aufweisen.

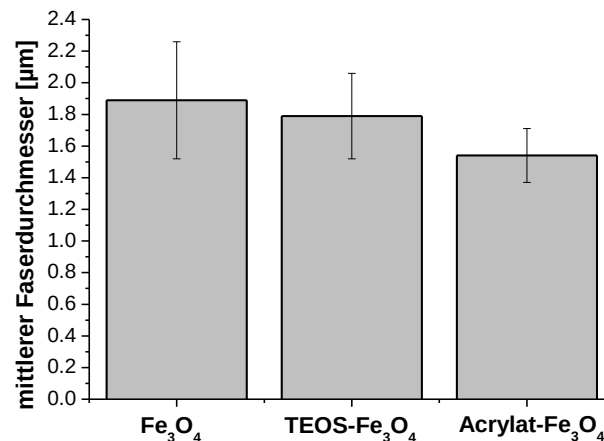


Abbildung 57: Auswertung der mittels REM-Aufnahmen gemessenen Faserdurchmesser in Abhängigkeit von der Art der Funktionalisierung der Magnetit-Nanopartikel.

Die Untersuchungen zeigen, dass grundsätzlich magnetische Nanofasern auf PMMA-Basis aus entsprechenden Suspensionen von funktionalisierten Magnetit-Nanopartikeln in einer PMMA-Lösung dazustellen sind. An den vorliegenden Beispielen der vorherigen Funktionalisierung der Magnetit-Nanopartikel wurde deutlich, dass diese zum einen für die Dispersion der Partikel in den Fasern und zum anderen für den Durchmesser der entstehenden Fasern von Bedeutung sind. Hierbei ist die chemische Verbindung von PMMA und Magnetit durch Dynasylan MEMO besser geeignet als eine physikalische Anbindung über TEOS-Funktionalisierung.

Diese magnetischen Nanofasern könnten zur Ausrichtung der magnetischen Partikel oder auch der Fasern in einem faserverstärkten Material benutzt werden. Zudem könnten sie auch zum Bau von Sensoren, welche die Deformation von kleinen Objekten, wie Blutgefäßen oder kleinen mechanischen Bauteilen, detektieren, benutzt werden. Die hier gemachten Erkenntnisse können zudem in weiteren Forschungsarbeiten zur Herstellung von magnetischen Nanofasern auf Kautschukbasis herangezogen werden, welche dann ebenfalls zur Orientierung der Partikel in einer polymerbasierten Matrix dienen können.

5.4. Untersuchungen zum Einmischen von Magnetit in Silikonöl

Wie auch schon die vorherigen Absätze zeigen, ist besonders die Dispersion und Distribution der Magnetit-Nanopartikel eine große Herausforderung zur Herstellung magnetisch aktiver Elastomere. Um dieser Herausforderung zu begegnen, ist ein tiefergehendes Verständnis der Effekte von Magnetit-Nanopartikeln mit und ohne Funktionalisierung in der jeweiligen Polymermatrix notwendig.

Hier sollen zunächst die Effekte und Verträglichkeit von verschiedenen Funktionalisierungen auf eine Silikonmatrix untersucht werden. Um dafür ein einfacher zu untersuchendes System zu benutzen, welches eines geringeren apparativen und weniger materialintensiven Aufwands bedarf, und zudem nicht vom Vernetzungsgrad des Polymers abhängig ist, wurden die verschiedenen Proben in Silikonöl dispergiert.

Die Bestimmung der rheologischen Eigenschaften von Magnetit-Silikonöl-Suspensionen, die unter die klassischen magnetorheologischen Flüssigkeiten (MRFs) fallen, unter dem Einfluss von verschiedenstarken Magnetfeldern kann hierbei als Modellsystem für den Einsatz der Partikel in Silikonkautschuk als MAE dienen.

5.4.1. Herstellung von Magnetit-Silikonöl-Suspensionen

Zur Herstellung der Magnetit-Silikonöl-Suspensionen wurden zunächst Proben der verschiedenen Partikelarten in Silikonöl, mit so wenig Silikonöl, dass sich gerade eine Suspension ausbildet, hergestellt. Als erstes wurden unfunktionalisierte Magnetit-Nanopartikel untersucht, welche sich in einem Verhältnis von 4:1 mit Silikonöl zu einer Suspension verarbeiten lassen, welche jedoch nach 48 h eine Separation der Phasen voneinander zeigt. Dies weist auf eine Unverträglichkeit zwischen den Phasen hin, was zudem bestätigt wird durch das Vorliegen von sehr großen Agglomeraten in der Suspension. Diese Agglomerate erklären zudem das hohe Mischungsverhältnis dadurch, dass große Agglomerate ein geringes Oberfläche-Volumen-Verhältnis besitzen, und somit wenig Silikonöl zum Benetzen und Dispergieren einer großen Masse Partikel benötigt wird. Das zweite untersuchte Material sind mit Ölsäure funktionalisierte Magnetit-Nanopartikel, die zu einer Suspension mit einem Verhältnis von 5:1 verarbeitet werden können welche auch nach 48 h keine Separation der Phasen voneinander zeigt. Dies weist auf eine gute Verträglichkeit zwischen dem Silikonöl und den Ölsäure-funktionalisierten Partikeln hin. Als drittes wurden mit TEOS funktionalisierte Magnetit-Nanopartikel untersucht, welche sich nur in einem Verhältnis von 2:1 zu einer Suspension verarbeiten lassen und nach 48 h eine Separation der Phasen zeigen, was auf eine relativ schlechte Verträglichkeit zwischen Partikeln und Silikonöl hindeutet. Als viertes wurden mit Si-208 funktionalisierte Magnetit-Nanopartikel untersucht, welche sich in einem Verhältnis von 3,3:1 in Silikon dispergieren lassen und keine Phasenseparation zeigen.

Tabelle 3 (Wiederholung): Mischungsverhältnisse der Magnetit-Nanopartikel und funktionalisierten Magnetit-Nanopartikel mit Silikonöl.

Nummer	Partikelspezies	m _{Magnetit} [g]	m _{Silikonöl} [g]	Massenverhältniss
I	Magnetit	1,2	0,3	4:1
II	Magnetit	1,0	0,5	2:1
IV	Mag. - Si-208	1,0	0,3	3,3:1
V	Mag. - Si-208	1,0	0,5	2:1
VI	Mag. - Si-208	0,5	0,5	1:1
VII	Mag. - Ölsäure	1,0	0,2	5:1
VIII	Mag. - Ölsäure	1,0	0,5	2:1
IX	Mag. - Ölsäure	0,5	0,5	1:1
X	Mag. - TEOS	1,0	0,5	2:1
XI	Mag. - TEOS	1,0	0,75	4:3
XII	Mag. - TEOS	1,0	1,0	1:1

Im Weiteren wurden von allen Partikelvarianten Mischungen im Verhältnis 2:1 und, bis auf von den unfunktionalisierten Magnetit-Nanopartikeln, 1:1 hergestellt (Tabelle 3). Diese Mischungen wurden in einem Rheometer mit Magnetzelle auf ihre magnetorheologischen Eigenschaften untersucht. Eine Beispielmessung ist in Abbildung 58 zu sehen, hierbei wurde abwechseln 20 s ohne Magnetfeld und 40 s mit Magnetfeld gemessen, wobei das Magnetfeld immer zwei Messintervalle hintereinander konstant gehalten wurde und dann in 0,2 T Schritten erhöht wurde (schwarze Linie in Abbildung 58).

5.4.2. Vergleich der Systeme

Um eine Vergleichbarkeit zwischen den Messungen zu erreichen werden die magnetischen Schalteffekte der einzelnen Suspensionen, also die $\Delta G'$ -Werte, in Abbildung 59 miteinander verglichen. Diese errechnen sich je aus dem höchsten gemessenen G' -Wert beim zweiten Durchlauf einer Magnetfeldstärke abzüglich des minimalen G' -Wertes des vorherigen Messzyklus ohne Magnetfeld. Hierbei wird zum Vergleich jeweils der zweite Durchlauf bei einer Magnetfeldstärke genommen, da eine Vorausrichtung der Partikel während des ersten Durchlaufs stattfindet, was an dem steileren Anstieg des Speichermoduls und früheren Erreichen eines Plateaus im jeweils zweiten Durchlauf zu erkennen ist (siehe Abbildung 58).

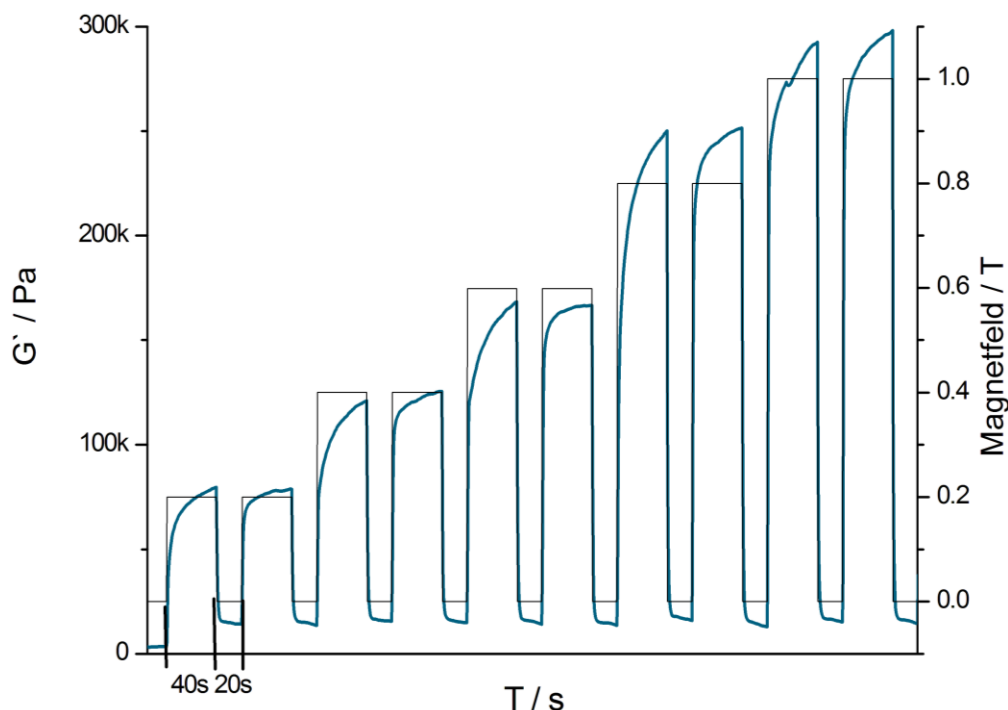


Abbildung 58: Rheometermessung des Speichermoduls (G') von mit Si-208 funktionalisierten Magnetit-Nanopartikeln in Silikonöl im Massenverhältnis 2:1 unter variierendem Magnetfeld (schwarze Linie).

Bei der Auswertung zeigen die mit Ölsäure funktionalisierten Magnetit-Nanopartikel einen sehr geringen Schalteffekt von maximal 3.800 Pa (Verhältnis 5:1, $B = 1\text{ T}$), so dass sie für eine weitere Anwendung in Silikonkautschuk nicht in Frage kommen und nicht in Abbildung 59 erscheinen. Die unfunktionalisierten Partikel haben trotz eines hohen Massenanteils einen geringen Schalteffekt, was auf eine schlechte Deagglomeration und schlechte Dispersion der Partikel im Silikonöl hinweist. Die mit TEOS und mit Si-208 funktionalisierten Partikel haben im Rahmen der Messmethode die gleichen Schalteffekte. Die mit Si-208 funktionalisierten Partikel können hierbei durch ihre bessere Verträglichkeit mit dem Silikonöl (Suspension mit doppelt so viel Massenanteil wie bei TEOS-Funktionalisierung) einen doppelt so hohen Schalteffekt erreichen.

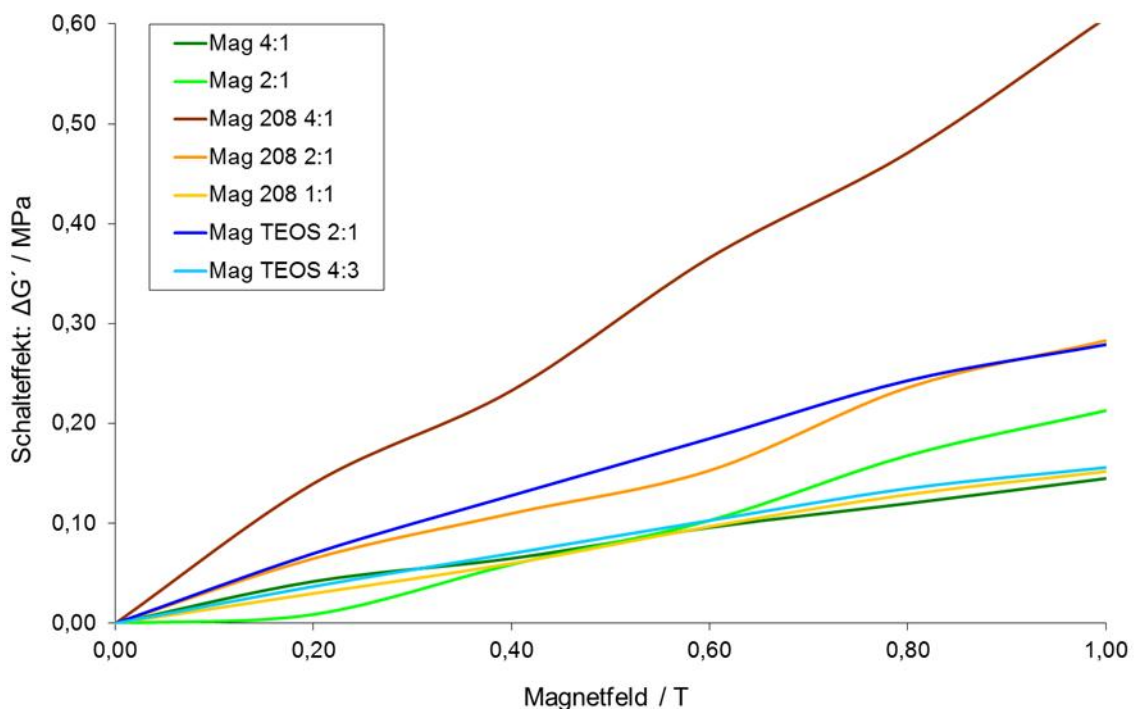


Abbildung 59: Vergleich der magnetischen Schalteffekte von Magnetit-Nanopartikeln ohne Funktionalisierung und mit Funktionalisierung durch Si-208 beziehungsweise TEOS mit verschiedenen Massenverhältnissen in Silikonöl Dispergiert bei verschiedenen Magnetfeldstärken.

Der erreichbare Schalteffekt einer Magnetit-Nanopartikel Suspension in Silikonöl hängt linear vom enthaltenen Feststoffanteil ab. Dieses ist exemplarisch am Beispiel von mit Si-208 funktionalisierten Magnetit-Nanopartikeln in Abbildung 60 gezeigt.

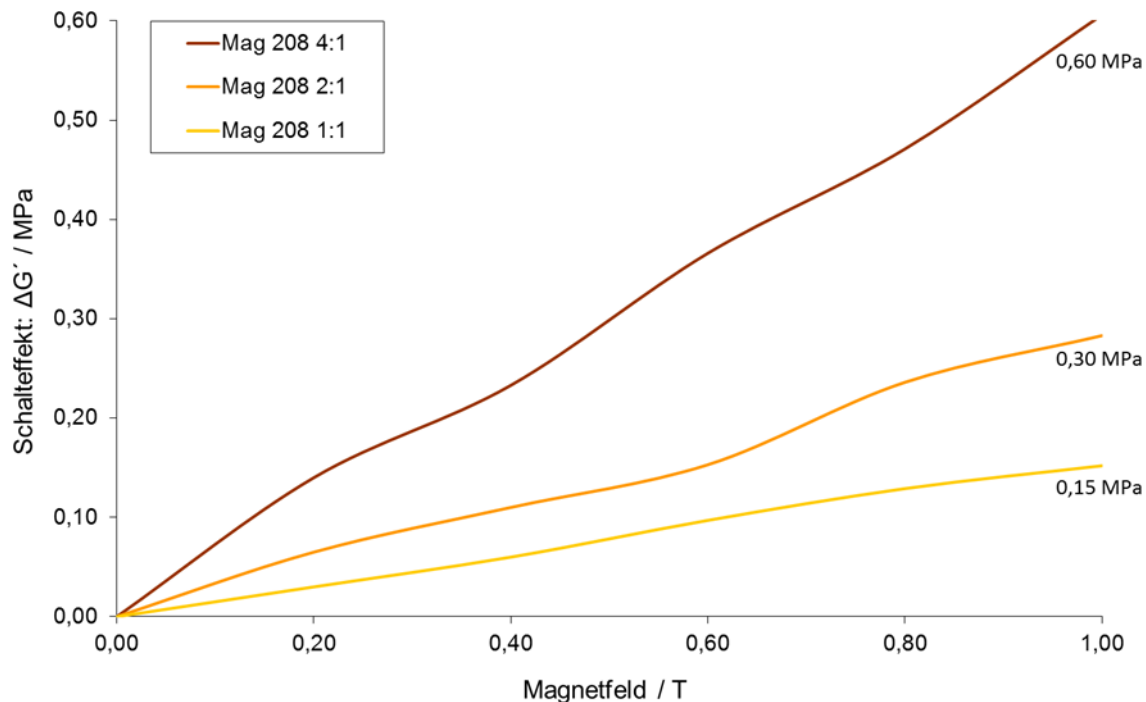


Abbildung 60: Abhängigkeit des magnetischen Schalteffekts von mit Si-208 funktionalisierten Magnetit-Nanopartikel in Silikonöl vom Feststoffanteil der Suspension.

5.4.3. Zusammenfassung der Ergebnisse

Aus den Dispersionsversuchen der verschiedenen Magnetit-Nanopartikel-Spezies in Silikonöl und den mit den Suspensionen durchgeführten Rheometermessungen folgt, dass unfunktionalisierte Partikel ein zu geringes Deagglomerationsverhalten in Silikonöl zeigen und mit Ölsäure funktionalisierte Partikel einen zu geringen magnetischen Schalteffekt aufweisen. Somit sind beide Partikelspezies für den weiteren Einsatz in Silikonkautschuk nicht geeignet. Die mit Si-208 und TEOS funktionalisierten Partikel zeigen zwar ähnliche magnetische Schalteffekte, jedoch zeigen die mit Si-208 funktionalisierten Partikel die bessere Verträglichkeit zu einer Silikonmatrix. Somit kann aus diesen Versuchen geschlossen werden, dass für den Einsatz in Silikonkautschuk mit Si-208 funktionalisierte Magnetit-Nanopartikel am besten geeignet sind. Diese gute Verträglichkeit ist wahrscheinlich auf die Möglichkeit der Oktylgruppen zurückzuführen, von dem Silikonöl umschlossen zu werden, und somit eine physikalisch gebundene Silikonöl-Grenzschicht auf der Partikeloberfläche zu erzeugen, die zur Dispersion der Partikel beiträgt.

5.5. Untersuchungen zu Magnetit in Silikonkautschuk

Die in dieser Arbeit hergestellten Kompositmaterialien aus Magnetit mit Silikonkautschuk wurden, aus den im vorherigen Abschnitt erläuterten Gründen, mit Si-208 funktionalisiertem Magnetit produziert. Als Elastomer dient Elastosil[®] RT-604 von Wacker, da es sich hierbei um ein kaltvernetzendes Zweikomponenten-Flüssig-

Silikon handelt, und somit der apparative Aufwand beim Mischen und bei der Vernetzung stark minimiert wird. Es konnten somit auch kleine Ansätze zum testen der Eigenschaften hergestellt werden, und der Materialaufwand verringert werden.

Um sowohl den Einfluss des Füllgrades, als auch einer Ausrichtung der Partikel zu untersuchen wurde eine Mischungsreihe (Tabelle 7) angefertigt, wobei eine Ausrichtung der 100 phr Probe nicht möglich war, da sich diese wie eine magnetorheologische Flüssigkeit verhielt, unter dem externen Magnetfeld sehr fest wurde und aus der Form kroch.

Die hergestellten Proben wurden mittels nano-Computertomographie auf ihre Dispersion und mittels Rheometer mit magnetischer Messzelle auf ihre magnetorheologischen Eigenschaften untersucht. Im Weiteren wurde die 100 phr Mischung als Referenz mittels SQUID auf ihre magnetischen Eigenschaften untersucht.

5.5.1. Vergleich der unausgerichteten Proben

Um zunächst den generellen Effekt von verschiedenen Füllgraden von Magnetit-Nanopartikeln in Silikonkautschuk zu untersuchen wurden Mischungen mit 25, 50 und 100 phr Si-208-funktionalisierten Magnetit-Nanopartikeln hergestellt.

Die unausgerichteten Proben mit 25, 50 und 100 phr Si-208-Magnetit-Nanopartikeln zeigen in ihren magnetorheologischen Eigenschaften zunächst ein zu erwartendes Ansteigen des Grund-Speichermoduls mit steigendem Füllgrad von 213,7 kPa (25 phr) über 222,2 kPa auf 238,0 kPa. (Abbildung 61) Das ist, bei einem Wert für ungefüllten Silikonkautschuk von 104,0 kPa, eine zu erwartende Verstärkungswirkung der Partikel.

Im Weiteren zeigen alle drei Mischungen einen Schalteffekt in Abhängigkeit vom angelegten Magnetfeld, wobei der Schalteffekt für die 50 phr Mischung mit 3,2 % bei 1 T geringer ausfällt, als im Vergleich mit den beiden anderen Mischungen (4,6 % für 25 phr und 14,1 % für 100 phr bei 1 T) zu erwarten wäre. Dies ist zurückzuführen darauf, dass alle Proben per Hand gemischt wurden, und der Punkt, an dem das Vernetzungssystem beginnt den Kautschuk zu Verfestigen und das Gemisch gerade noch streichfähig ist, nur abgeschätzt werden konnte. Aus diesem Grund ist auf den CT-Aufnahmen sowohl der 25 phr Mischung (Abbildung 63), aber vor allem der 50 phr Mischung (Abbildung 67) eine schlecht Dispersion und starke Sedimentation der Partikel zu beobachten, welche letztendlich zu den schwächer ausgeprägten Schalteffekten führen. Die erhaltenen Schalteffekte sind trotz dieser Dispersionsprobleme für alle drei Proben deutlich ausgeprägt, und schalten sehr schnell bei Anlegen des Magnetfeldes um mindestens 95 % des bei der angelegten Feldstärke maximal möglichen Schalteffekts. Der insgesamt maximal mögliche Schalteffekt wird bei den Proben mit 25 und 50 phr bereits zwischen 0,6 und 0,8 T Feldstärke erreicht, während die 100 phr Probe bei 1 T noch nicht in die Sättigung kommt, und ein weiterer Anstieg bei höheren Feldstärken zu erwarten ist.

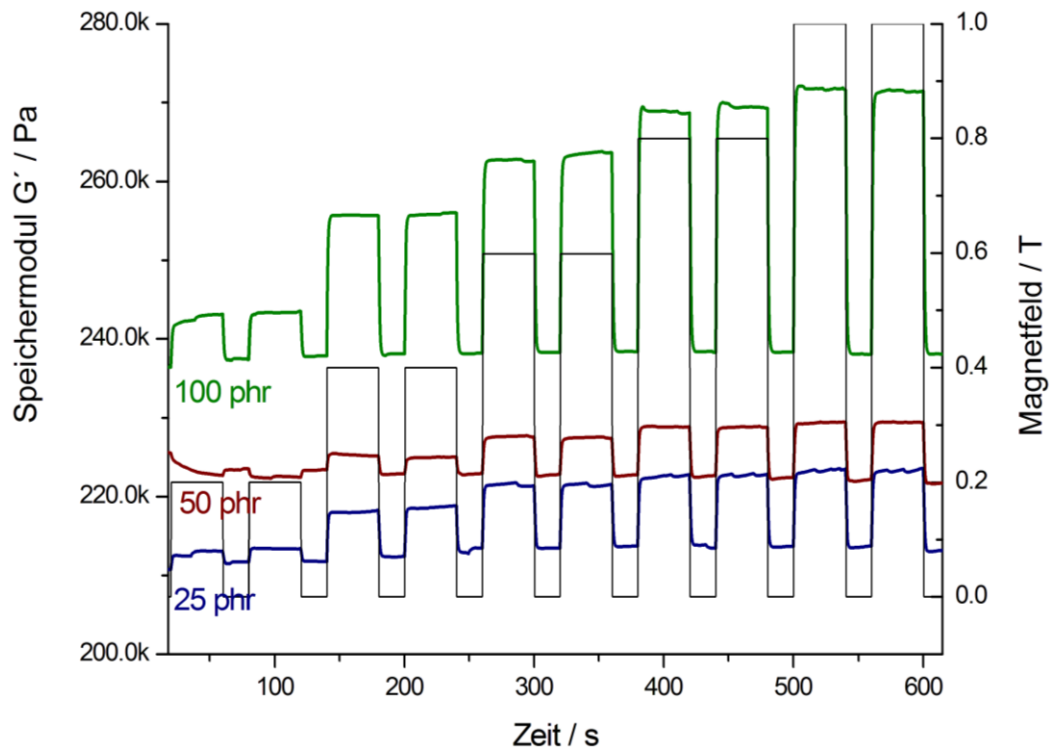


Abbildung 61: Rheometermessung des Speichermoduls (G') unter variierendem Magnetfeld (schwarze Linie) von Silikokautschuk (RT-604) gefüllt mit 25 phr, 50 phr und 100 phr Si-208 funktionalisierten Magnetit-Nanopartikeln.

Tabelle 7: Zusammengefasste Werte der Schalteffekte des Speichermoduls für Silikonkautschuk mit Si-208 funktionalisierten Magnetit-Nanopartikeln, mit und ohne Ausrichtung durch einen Permanentmagneten während der Vernetzung.

Probe	G'_0 [kPa]	G'_1 [kPa]	$\Delta G'$ [kPa]	$\Delta G'/G'_0$ [%]
0 phr	104,0	104,0	0,0	0,0
25 phr	213,7	223,6	9,9	4,6
25 phr ausgerichtet	154,8	161,2	6,4	4,1
50 phr	222,2	229,4	7,2	3,2
50 phr ausgerichtet	293,0	305,3	12,3	4,2
100 phr	238,0	271,5	33,5	14,1
100 phr	-	-	-	-

5.5.2. Untersuchung der ausgerichteten Proben

Die magnetorheologischen Messungen der mittels Magnetfeld während der Vernetzung ausgerichteten Proben mit 25 und 50 phr werden jeweils im Vergleich mit den unausgerichteten Proben dargestellt (Abbildung 62 und Abbildung 66). Hierbei sind Effekte zu erkennen, die eine Veränderung des Schalteffekts ($\Delta G'$) hervorrufen und sich mit Hilfe der CT-Aufnahmen (Abbildung 64 und Abbildung 68) erklären lassen.

5.5.2.1. Proben mit 25 phr Füllgrad

Bei den Proben mit 25 phr Füllgrad sinkt durch das Ausrichten der Partikel mittels eines externen Magnetfeldes der Grundspeichermodul (G'_{0}) von 213,7 kPa auf 154,8 kPa und liegt somit nur noch bei 46 % der möglichen Verstärkung des Materials (Abbildung 62). Ebenfalls sinkt der maximale absolute Schalteffekt durch die Ausrichtung der Partikel um 35 % von 9,9 kPa auf 6,4 kPa. Dies ist darauf zurückzuführen, dass, wie in Abbildung 64 und Abbildung 65 zu erkennen ist, eine Entmischung des Materials durch das Ausrichten der Partikel stattfindet.

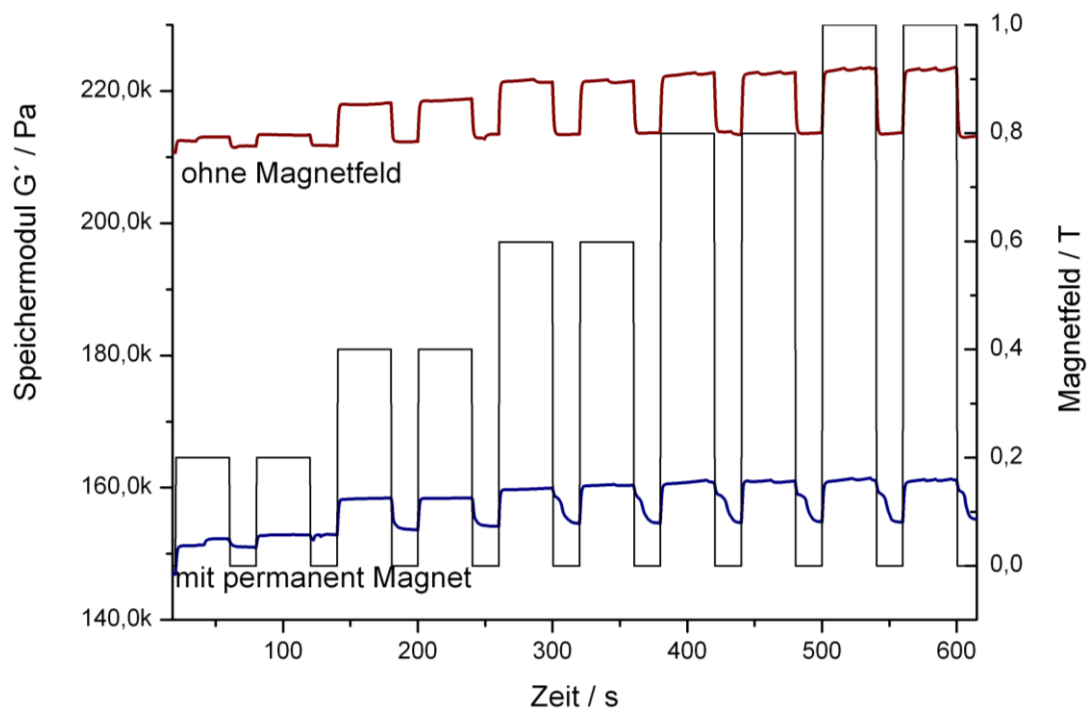


Abbildung 62: Rheometermessung des Speichermoduls (G') von Silikonkautschuk (RT-604) gefüllt mit 25 phr Si-208 funktionalisierten Magnetit-Nanopartikeln, mit und ohne Magnetfeld (permanent Magnet) auspolymerisiert, unter variierendem Magnetfeld (schwarze Linie).

Es findet zwar eine deutliche Ausrichtung der Partikel entlang der angelegten Magnetfeldlinien statt (hier: z-Richtung), und es sind im Querschnitt durch die Probe (Abbildung 64 rechts) die entstandenen, baumartigen Strukturen zu erkennen, jedoch sind zu wenig Partikel in der Probe vorhanden, um auch ein Netzwerk in x-y-Richtung zu erzeugen. Dadurch kann ein Großteil des Materials als ungefüllt angesehen werden, was sich auch auf den lichtmikroskopischen Aufnahmen der Probe in Aufsicht (Abbildung 65) zeigt. Auf diesen sind große dunkle Bereiche zu erkennen (linkes Bild), dies sind die Baumstrukturen in Aufsicht, und einige vereinzelte kleine Agglomerate zwischen den Baumstrukturen (rechtes Bild). Im Weiteren sind auf den CT-Aufnahmen einige größere Agglomerate mit einer Größe von über 100 μm zu erkennen, die auf eine schlechte Dispersion des Materials, trotz Mörsern der Partikel und Ultraschallbehandlung des Gemischs, hindeuten. Diese Effekte sorgen zusammen für

eine Schwächung der Matrix, und somit für die Erniedrigung des Grundspeichermoduls und Verringerung des Schalteffekts.

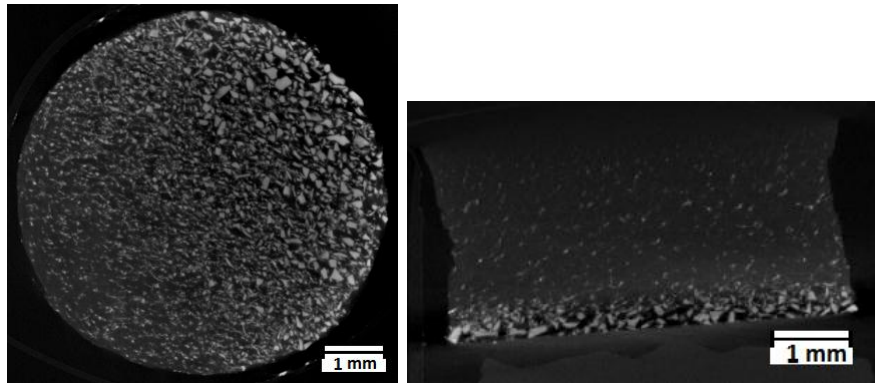


Abbildung 63: Computertomographische Aufnahmen von Silikonkautschuk (dunkelgrau) mit 25 phr Magnetit-Nanopartikeln mit Si-208-Funktionalisierung (hellgraue Partikel). Links: Aufsicht auf die Platte; Rechts: Querschnitt durch die Platte.

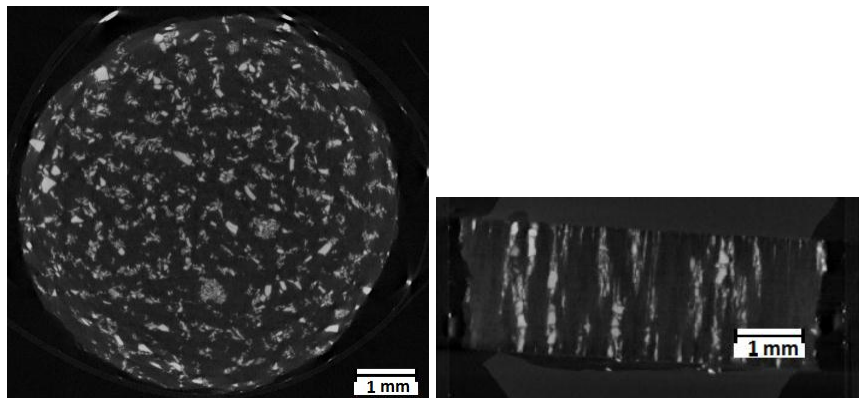


Abbildung 64: Computertomographische Aufnahmen von Silikonkautschuk (dunkelgrau) mit 25 phr Magnetit-Nanopartikeln mit Si-208-Funktionalisierung (hellgraue Partikel) ausgerichtet im Magnetfeld. Links: Aufsicht auf die Platte; Rechts: Querschnitt durch die Platte.

5.5.2.2. Proben mit 50 phr Füllgrad

Bei den Proben mit 50 phr Füllgrad wird durch die bessere Ausrichtung der Partikel im Kautschuk der Grundspeichermodul angehoben und der Schalteffekt erhöht sich. Dies ist im Vergleich zum einen auf die schlechtere Dispersion der Partikel in der unausgerichteten Probe zurückzuführen, die gut auf den CT-Aufnahmen (Abbildung 67) zu erkennen ist, und zum anderen auf die Ausbildung der feinen Baumstrukturen, die auch in x-y-Richtung zum Teil ein Netzwerk bilden (Abbildung 68). Durch diese Verstärkung in allen drei Raumrichtungen, und die eng zusammenliegenden Partikelstrukturen kann das Material auf Deformationen bei angelegtem Magnetfeld besser mit einer Verstärkung reagieren, was den erhöhten Schalteffekt erklärt. Der erhöhte Grundspeichermodul lässt sich durch die bessere Mikrodispersion der Partikel, und die somit erhöhte Kontaktoberfläche zwischen Kautschuk und Partikeln erklären.

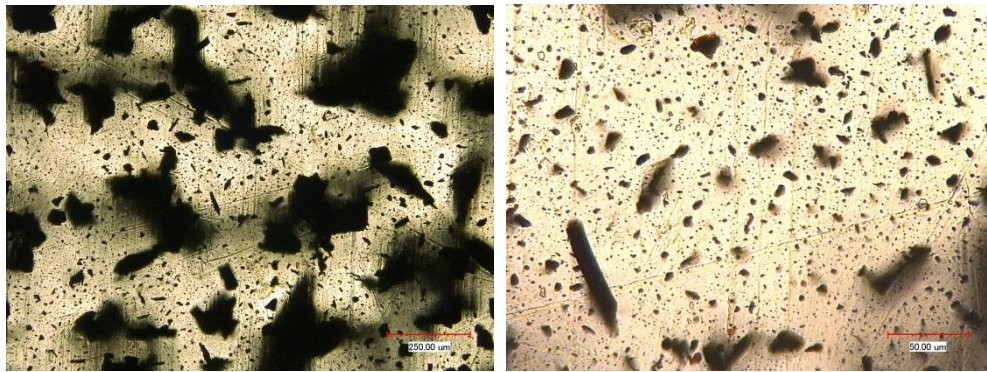


Abbildung 65: Lichtmikroskopische Aufnahmen von Silikonkautschuk (RT-604) gefüllt mit 25 phr Si-208 funktionalisierten Magnetit-Nanopartikeln, ausgerichtet mit einem Permanentmagneten. Aufsicht auf die entstandenen Strukturen.

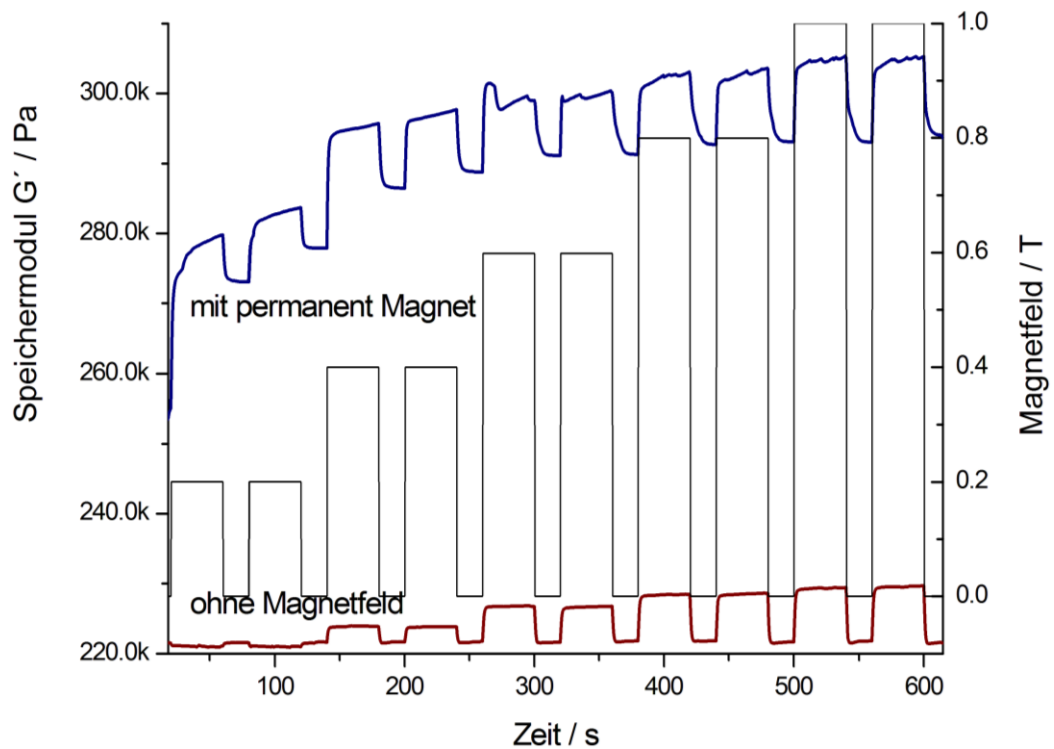


Abbildung 66: Rheometermessung des Speichermoduls (G') von Silikonkautschuk (RT-604) gefüllt mit 50 phr Si-208 funktionalisierten Magnetit-Nanopartikeln, mit und ohne Magnetfeld (permanent Magnet) auspolymerisiert, unter variierendem Magnetfeld (schwarze Linie).

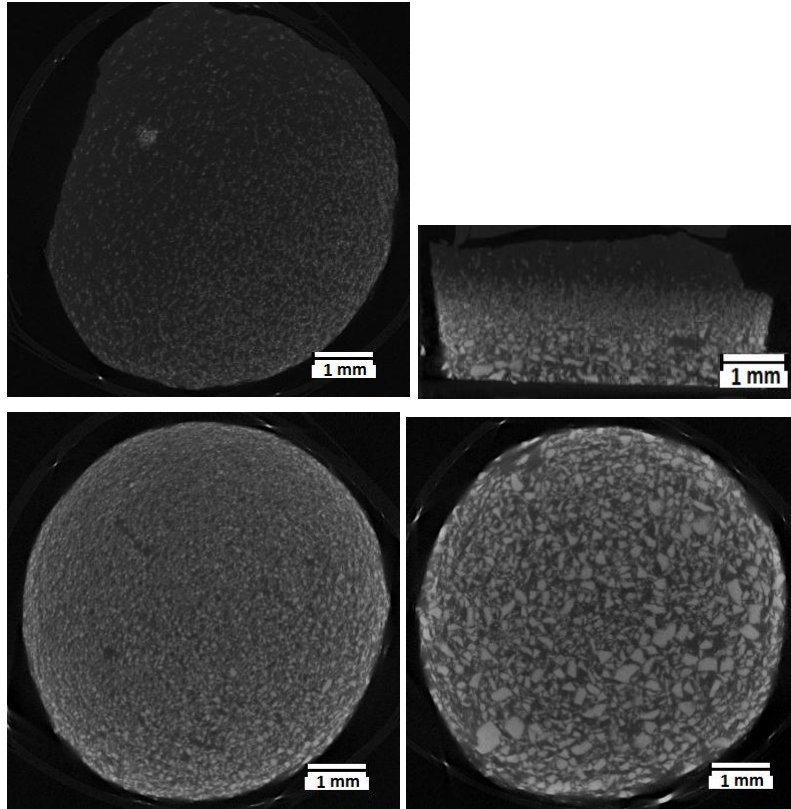


Abbildung 67: Computertomographische Aufnahmen von Silikonkautschuk (dunkelgrau) mit 50 phr Magnetit-Nanopartikeln mit Si-208-Funktionalisierung (hellgraue Partikel). Rechts-Oben: Querschnitt durch die Platte; Links-Oben: Aufsicht auf die Platte im oberen Drittel; Links-Unten: Aufsicht auf die Platte in der Mitte; Rechts-Unten: Aufsicht auf die Platte im unteren Drittel.

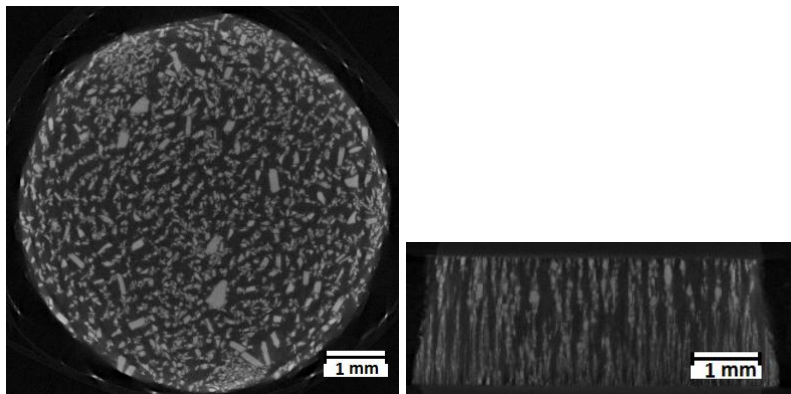


Abbildung 68: Computertomographische Aufnahmen von Silikonkautschuk (dunkelgrau) mit 50 phr Magnetit-Nanopartikeln mit Si-208-Funktionalisierung (hellgraue Partikel), ausgerichtet im Magnetfeld. Links: Aufsicht auf die Platte; Rechts: Querschnitt durch die Platte.

5.5.3. Magnetische Eigenschaften der Probe mit 100 phr Füllgrad

Bei der Probe mit 100 phr Magnetit-Nanopartikeln zeigt sich auf den CT-Aufnahmen (Abbildung 69) eine gute, homogene Dispersion der Partikel. Aus diesem Grund wurde die Probe für weitere Untersuchungen mittels SQUID ausgewählt. Hierbei korreliert der Verlauf der Magnetisierungskurve (Abbildung 70) gut mit dem Verlauf für die reinen

Magnetit-Nanopartikel (Absatz 5.1.1), wobei die Erniedrigung der maximalen Magnetisierung des Materials auf 28 emu/g durch das Mischen mit unmagnetischem Silikonkautschuk, im Verhältniss 50:50 zu Stande kommt. Dasselbe Verhalten zeigt sich ebenfalls in den Field-cooled- / Zero-field-cooled-Kurven des Kompositmaterials (Abbildung 71).

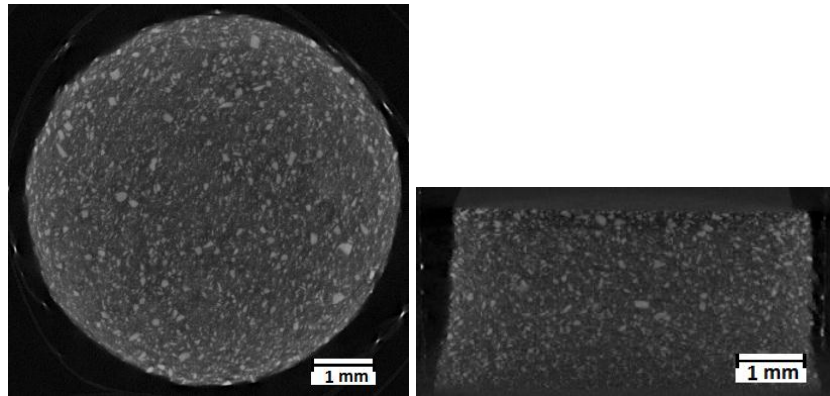


Abbildung 69: Computertomographische Aufnahmen von Silikonkautschuk (dunkelgrau) mit 100 phr Magnetit-Nanopartikeln mit Si-208-Funktionalisierung (hellgraue Partikel). Links: Aufsicht auf die Platte; Rechts: Querschnitt durch die Platte.

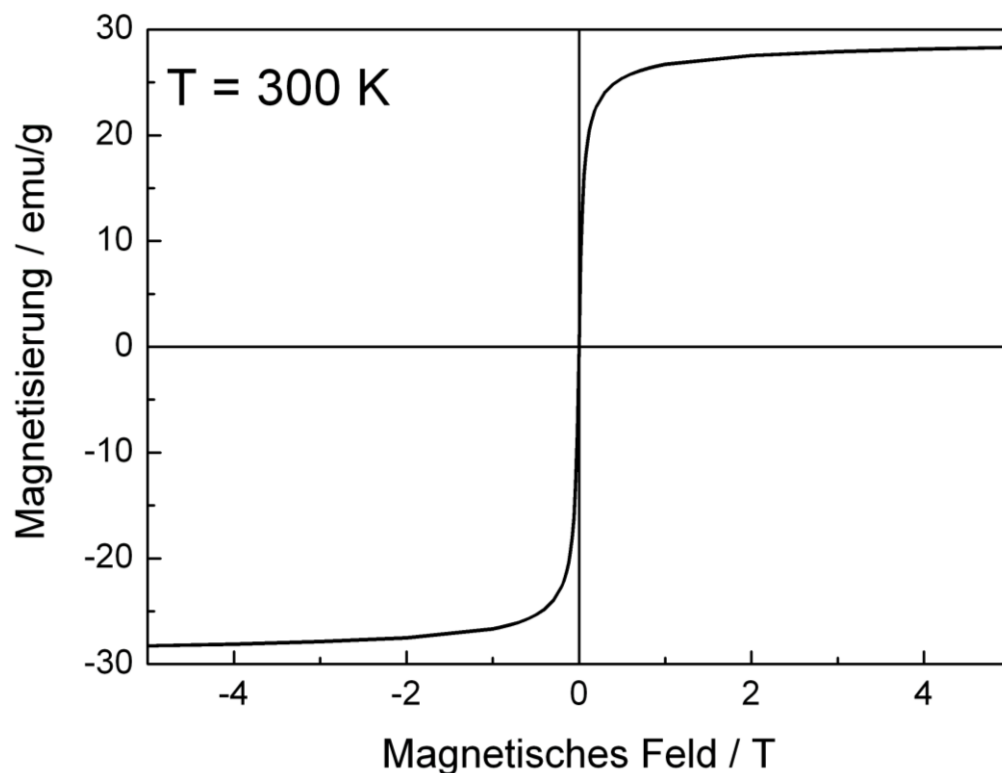


Abbildung 70: Mittels SQUID bei 300 K aufgenommene magnetische Hysteresekurve für Silikonkautschuk mit 100 phr Magnetit-Nanopartikel mit Si-208-Funktionalisierung.

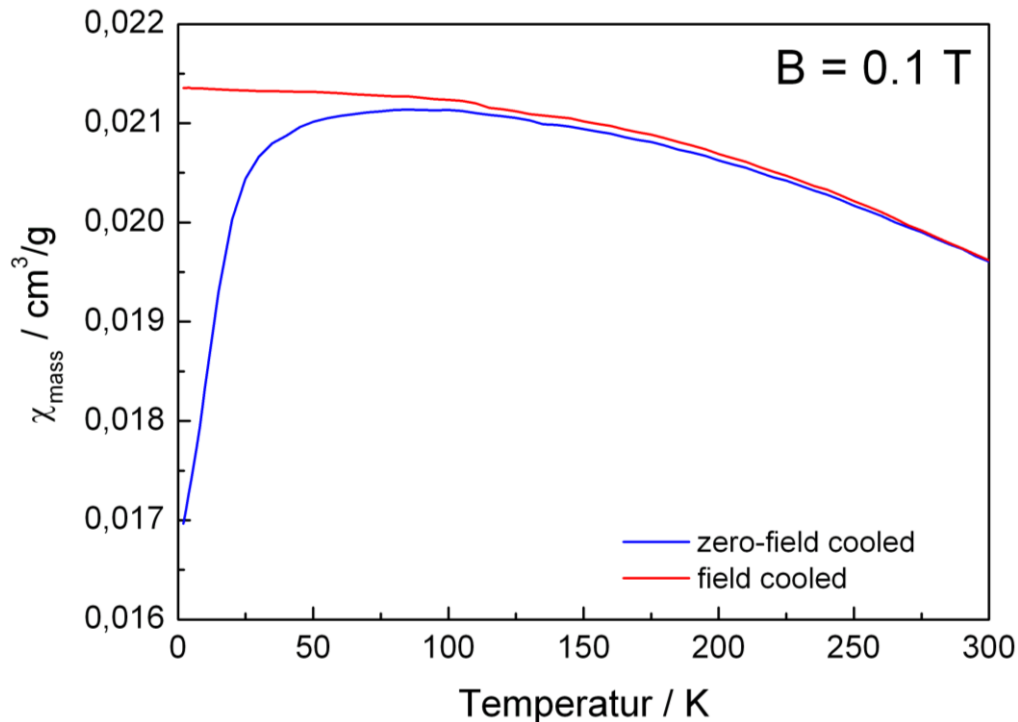


Abbildung 71: Field-cooled- / Zero-field-cooled-Kurven für Silikonkautschuk mit 100 phr Magnetit-Nanopartikel mit Si-208-Funktionalisierung.

5.5.4. Zusammenfassung

Abschließend kann gesagt werden, dass die Herstellung von Kompositmaterialien aus Silikonkautschuk und Si-208 funktionalisierten Magnetit-Nanopartikeln prinzipiell möglich ist, jedoch vor allem Schwierigkeiten beim Mischen und Dispergieren der Partikel weiterer Optimierung bedürfen. Hierbei sollte besonders der Sedimentation der Magnetit-Nanopartikel während des Aushärtens des Materials entgegengewirkt werden, da diese zu starken Uneinheitlichkeiten im Kompositmaterial führt. Die erwarteten Strukturen für ausgerichtete Proben, die auch schon in der Literatur für magnetorheologische Flüssigkeiten beschrieben wurden, (188) (189) sind mittels computertomographischer Untersuchungen bestätigt worden und zeigen, dass eine Ausrichtung der Partikel mittels eines Permanentmagneten funktioniert. Jedoch führt eine Ausrichtung der Partikel bei zu geringem Füllgrad zu einer Schwächung der mechanischen Eigenschaften des gefüllten Polymers, da die Ausrichtung eine Entmischung weiterer Bereiche der Polymermatrix hervorruft.

Alle hier hergestellten Proben zeigen einen guten Schalteffekt, was darauf hindeutet, dass bei den Magnetit-Silikon-Kompositen zunächst die Dispersion der Partikel wichtig ist, und anschließend eine Ausrichtung der Partikel während der Vernetzung in einem Magnetfeld. Diese Ausrichtung erhöht die erhaltenen magnetorheologischen Schalteffekte des Materials, und führt zudem zu einem anisotropen Verhalten des Materials, welches in weiteren Untersuchungen mit anderen Probengeometriene genauer untersucht werden sollte.

5.6. Untersuchungen zum Einarbeiten in Naturkautschuk

Magnetisch aktive Elastomerkomposite werden bevorzugt durch mechanisches Einarbeiten von magnetischen Nanopartikeln in eine Polymerschmelze mit anschließender chemischer Vernetzung des Polymers hergestellt. Entscheidend für die mechanischen und magnetorheologischen Eigenschaften des Kompositmaterials ist hierbei, wie der vorangegangene Absatz zeigen konnte, neben der guten Dispersion der Nanopartikel deren Orientierung vor der Vernetzung. Um hierzu Untersuchungen an einem Polymer mit einer höheren Viskosität als dem bisher betrachteten Zwei-Komponenten-Silikon, und zudem einem auf Schwefel basierten Vernetzungssystem welches erhöhte Temperaturen benötigt, durchzuführen, wurde eine Versuchsreihe mit verschiedenen Füllgraden von Magnetit-Nanopartikeln in Naturkautschuk angefertigt.

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der verschiedenen Messungen an Kompositmaterialien aus Naturkautschuk und, mit Si-208 funktionalisierten, Magnetit-Nanopartikel (NR-Magnetit-Komposite) mit unterschiedlichen Füllgraden von 0 bis 400 phr jeweils mit und ohne Ausrichtung der Nanopartikel während der Vulkanisation beschrieben. Hierbei entspricht ein Füllgrad von 100 phr einem Volumenbruch an Partikeln von 0,23, ein Füllgrad von 200 phr einem Volumenbruch von 0,34 und ein Füllgrad von 400 phr einem Volumenbruch von 0,53.

5.6.1. Untersuchung der Härte von NR-Kompositen

In Tabelle 8 werden die gemessenen Härten für die NR-Magnetit-Kompositmaterialien in IRHD (International Rubber Hardness Degree) nach DIN ISO 48 angegeben. Wie in Abbildung 72 zu erkennen ist, steigt die Härte der unausgerichteten Proben mit zunehmendem Füllgrad nahezu linear an. Da die Magnetit-Nanopartikel einen inaktiven Füllstoff darstellen ist dieses das zu erwartende Ergebnis.

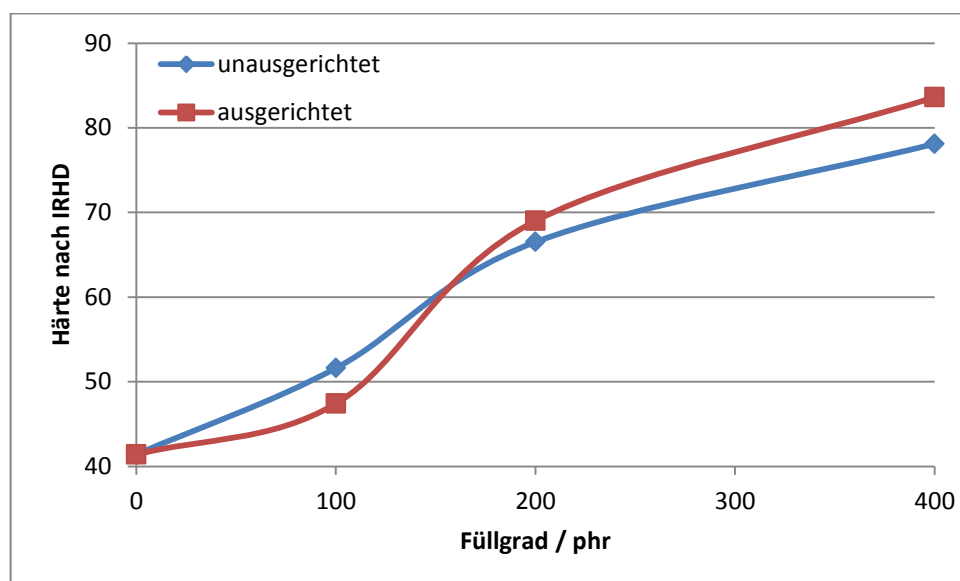


Abbildung 72: Härteverlauf (IRHD) der NR-Magnetit-Komposite über den Füllgrad für unausgerichtete und ausgerichtete Proben.

Tabelle 8: Ergebnisse der Härtemessungen nach DIN ISO 48 der NR-Magnetit-Komposite.

Partikelkonzentration [phr]	IRHD 1	IRHD 2	IRHD 3	Durchschnitt
400 (Ausgerichtet)	85,7	82,6	82,6	83,6
400	76,6	78,7	79,1	78,1
200 (Ausgerichtet)	72,1	67,7	67,3	69,0
200	65,1	66,0	68,3	66,5
100 (Ausgerichtet)	46,7	47,3	48,2	47,4
100	51,3	51,1	52,5	51,6
0	41,4	41,3	41,6	41,4

Im Weiteren ist in Abbildung 72 die Härte für die in einem Magnetfeld bei der Vulkanisation ausgerichteten Nanopartikel dargestellt. Hierbei ist bei der ausgerichteten 100 phr Mischung eine geringere Härte als bei der unausgerichteten Mischung zu erkennen, was auf den in Abschnitt 5.5 beschriebenen Effekt der Entmischung einer zu niedrig gefüllten Polymermatrix durch die Ausrichtung der Partikel zurück zu führen ist. Durch diesen Effekt gewinnt das unverstärkte Volumen zwischen den einzelnen baumartigen Magnetitsträngen, welche sich entlang der Magnetfeldlinien während der Vulkanisation gebildet haben, so stark an Bedeutung, dass bei einer Härtemessung nur noch wenig Füllstoff dem Prüfkörper Widerstand bietet. Dies ist in Abbildung 73 schematisch dargestellt. Bei den Kompositmaterialien mit 200 und 400 phr Füllgrad ist die Härte höher als bei den unausgerichteten Kompositmaterialien. Dies ist auf eine lokale Konzentrationserhöhung der Nanopartikel entlang der während der Vulkanisation vorhandenen Magnetfeldlinien zurückzuführen, da die Messrichtung der IRHD-Messung senkrecht zu den Magnetfeldlinien während der Vulkanisation stattgefunden hat. So stehen dem Prüfkörper genügend starre Füllstoffstrukturen gegenüber um eine erhöhte Verstärkung gegenüber der unausgerichteten Probe aufzuweisen.

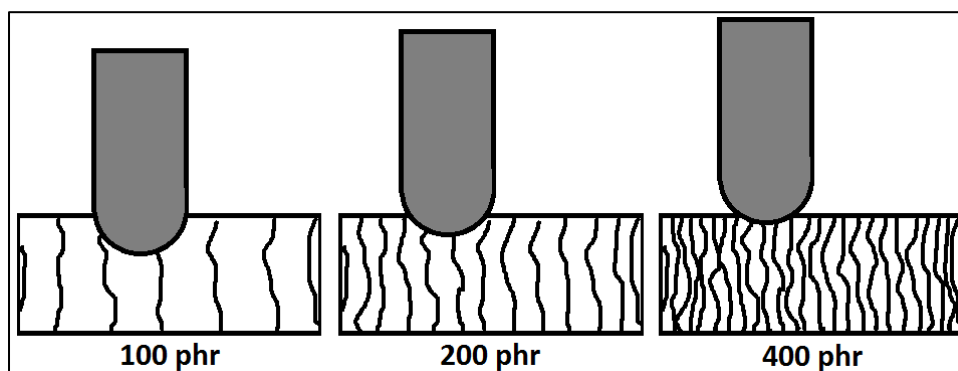


Abbildung 73: Schematische Darstellung der mittels IRHD-Messung gemessenen Verhärtung eines Kompositmaterials mit verschiedenen Füllgraden an ausgerichteten Magnetit-Nanopartikeln. Grau dargestellt ist der stilisierte Prüfkörper.

Der Anstieg der Härte der ausgerichteten Komposite gegenüber den unausgerichteten Kompositen zeigt sich auch in der prozentualen Veränderung der jeweiligen Härte. So zeigen die 100 phr Proben einen Abfall der Härte um -8,1 %, die Härte der 200 phr Proben steigt von unausgerichtet zu ausgerichtet um 3,8 % und die Härte der 400 phr Proben um 7 %.

Somit kann aus den Härtemessungen der NR-Magnetit-Komposite geschlossen werden, dass ein Füllgrad von 100 phr für eine Ausrichtung der Magnetit-Nanopartikel in der Probe noch zu gering ist, da hierbei ein zu hoher Grad an Entmischung der Kautschukmatrix auftritt. Bei höheren Füllgraden führt die Ausrichtung der Partikel zu einer Erhöhung der Härte in Magnetfeldrichtung, also einer erhöhten Verstärkung der Probe.

5.6.2. Untersuchung der magnetorheologischen Eigenschaften

Alle hergestellten Naturkautschuk-Magnetit-Kompositmaterialien wurden auf ihre magnetorheologischen Eigenschaften untersucht. Hierbei wurde, wie in Abbildung 74, Abbildung 75 und Abbildung 76 an den roten Kurven zu sehen ist, zunächst für 40 s ohne magnetisches Feld der Speichermodul gemessen, dann für 40 s mit einem magnetischen Feld von 0,2 T, anschließend wieder ohne magnetisches Feld für 40 s und dann mit umgekehrt gepolten magnetischen Feld von 0,2 T. Diese Prozedur wurde vier Mal jeweils mit um 0,2 T gesteigertem Magnetfeld wiederholt bis zuletzt das Magnetfeld 1,0 T betrug. Bei diesen Messungen zeigte sich, dass bei allen NR-Magnetit-Kompositen durch die Ausrichtung der Magnetit-Nanopartikel während der Vulkanisation an einem Magnetfeld der Grundwert des Speichermoduls (G'_{00}) abnimmt (100 phr = -31,5%; 200 phr = -61%; 400 phr = -19%), jedoch der spätere Schalteffekt durch ein externes Magnetfeld, also die Veränderung des Speichermoduls, durch die Ausrichtung zunimmt, wie es auch schon in der Literatur berichtet wurde. (19) Besonders hervorzuheben sind hierbei das schnelle Ansprechverhalten der Komposite bei Anlegen eines externen Magnetfeldes von unter einer Sekunde und das Erreichen des maximalen Schalteffektes bei 0,4 T (100 phr), 0,6 T (200 phr) bzw. 1,0 T (400 phr), (z. B. im Vergleich mit Abbildung 58) was für die Einsetzbarkeit dieser Materialien in Bauteilen, aufgrund des geringeren Aufwandes zur Erzeugung eines externen Magnetfeldes, von Vorteil ist.

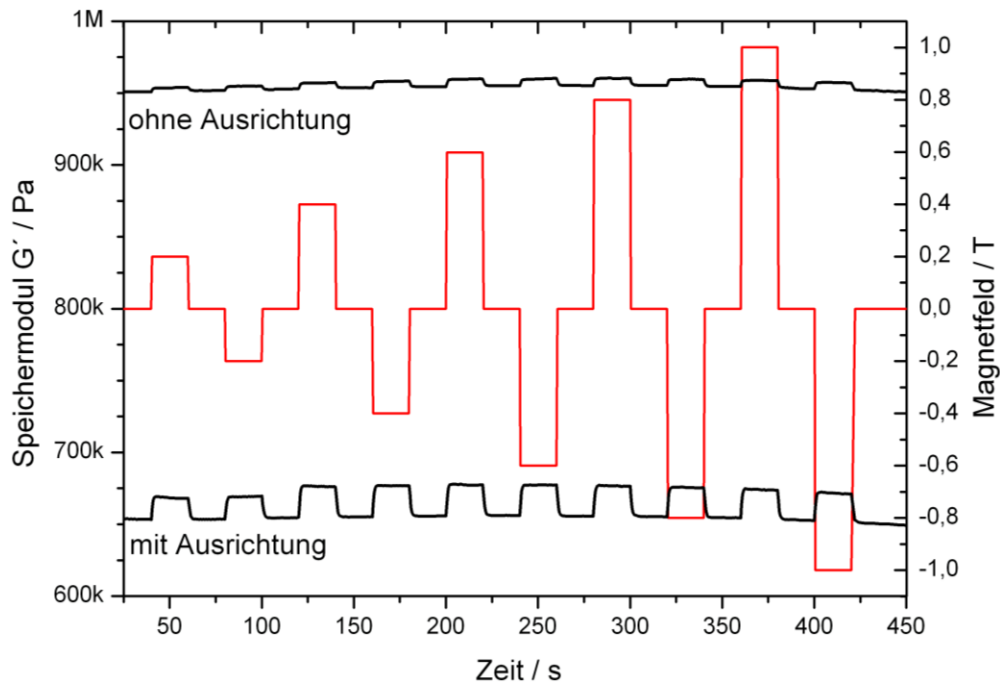


Abbildung 74: Rheometermessung des Speichermoduls (G') unter variierendem Magnetfeld (rote Linie) von Naturkautschuk gefüllt mit 100 phr mit Si-208 funktionalisierten Magnetit-Nanopartikeln, mit und ohne Ausrichtung in einem Magnetfeld während der Vulkanisation.

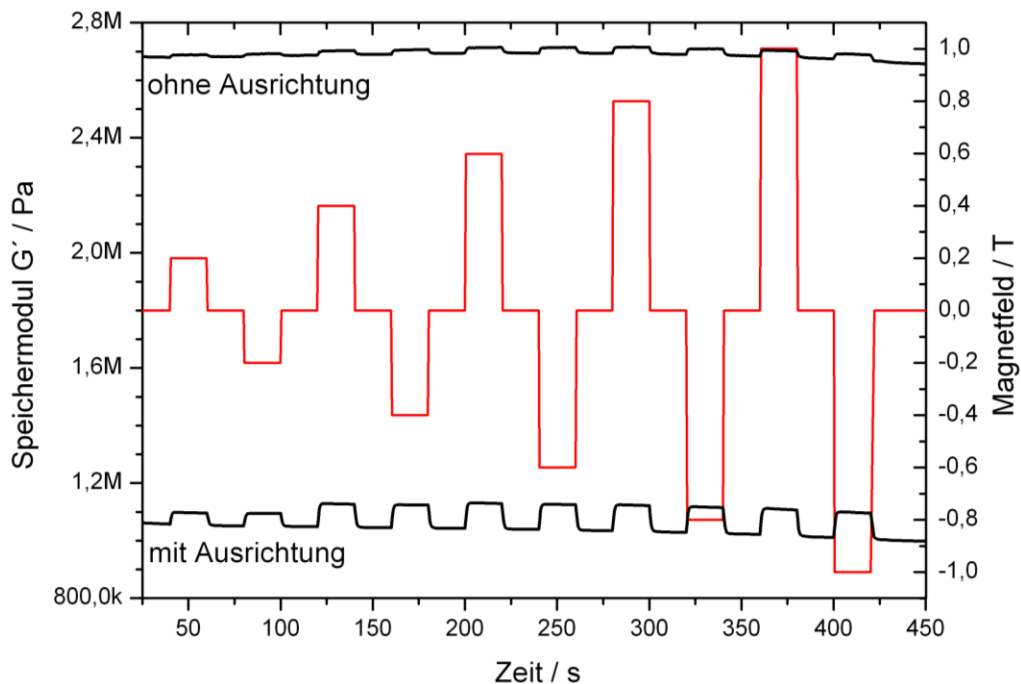


Abbildung 75: Rheometermessung des Speichermoduls (G') unter variierendem Magnetfeld (rote Linie) von Naturkautschuk gefüllt mit 200 phr mit Si-208 funktionalisierten Magnetit-Nanopartikeln, mit und ohne Ausrichtung in einem Magnetfeld während der Vulkanisation.

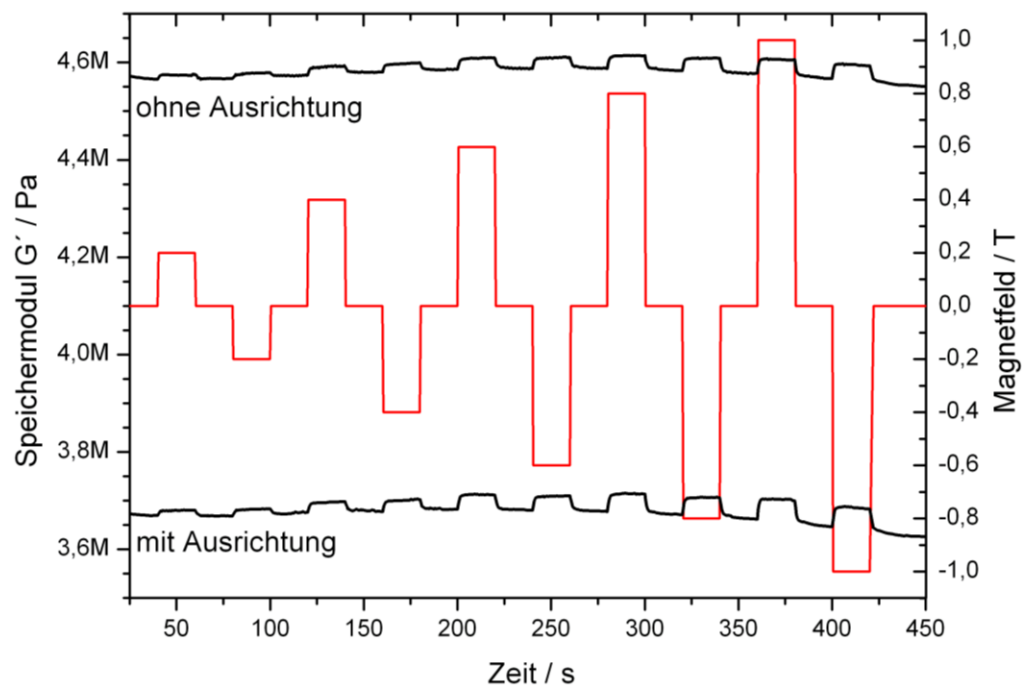


Abbildung 76: Rheometermessung des Speichermoduls (G') unter variierendem Magnetfeld (rote Linie) von Naturkautschuk gefüllt mit 400 phr mit Si-208 funktionalisierten Magnetit-Nanopartikeln, mit und ohne Ausrichtung in einem Magnetfeld während der Vulkanisation.

Tabelle 9: Gemessener Speichermodul und Schalteffekt für Naturkautschuk mit 0, 100, 200 und 400 phr Magnetit-Nanopartikeln mit Si-208-Funktionalisierung; mit und ohne Ausrichtung der Partikel während der Vulkanisation.

Probe	G'_0	G'_1	$\Delta G'$	$\Delta G'/G'_0$
	[MPa]	[MPa]	[MPa]	[%]
400phr (ausgerichtet)	3,60	3,71	0,10	2,89
200phr (ausgerichtet)	1,00	1,13	0,13	13,00
100phr (ausgerichtet)	0,65	0,68	0,03	5,10
400phr	4,54	4,60	0,06	1,38
200phr	2,67	2,73	0,06	2,06
100phr	0,96	0,96	0,01	0,65
0phr	0,60	0,60	0,00	0,00

Werden nun die Ergebnisse der Rheometermessungen bei verschiedenen Füllgraden miteinander verglichen (Tabelle 9 und Abbildung 77), stellt sich heraus, dass sowohl der höchste absolute Schalteffekt ($\Delta G' = 0,13$ MPa) als auch der höchste prozentuale Schalteffekt ($\Delta G'/G'_0 = 13$ %) bei einem Füllgrad von 200 phr ausgerichteten Magnetit-Nanopartikeln erreicht wird. Dies, sowie auch der höchste Abfall des Grundniveaus des Speichermoduls durch die Ausrichtung (-61 %) lassen darauf schließen, dass bei einem Füllgrad von 200 phr die besten Bedingungen für die Bildung von Baumstrukturen, und somit eine teilweise Entmischung der Matrix, vorliegen. Für die unausgerichteten Proben wird ebenfalls bei 200 phr der höchste prozentuale Schalteffekt erreicht, wobei

der absolute Schalteffekt zwischen 200 und 400 phr mit 0,06 MPa konstant bleibt, was dafür spricht, das 0,06 MPa der maximale erreichbare Schalteffekt in diesem System ohne eine Ausrichtung der Partikel, also in einem durchgängigen Partikelnetzwerk, ist.

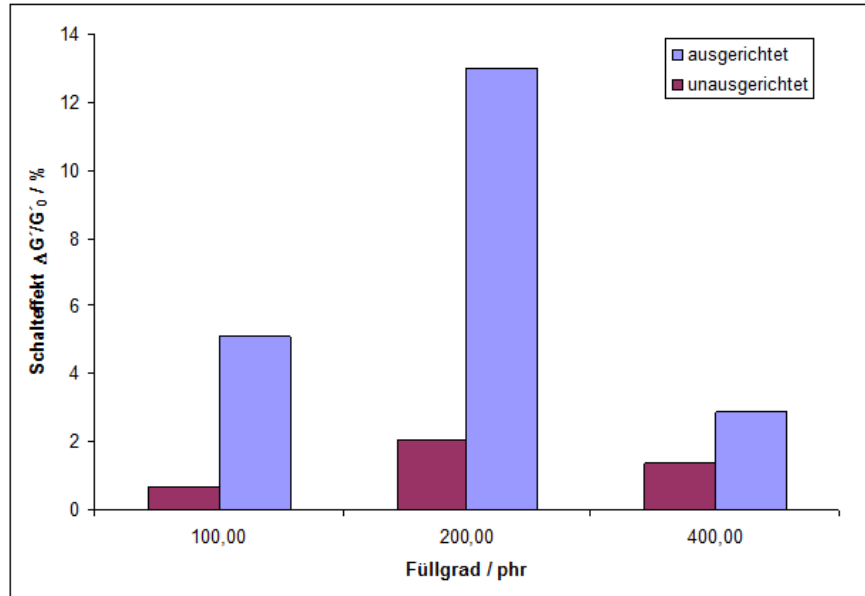


Abbildung 77: Prozentuale Schalteffekte der NR-Magnetit-Komposite mit verschiedenen Füllgraden und mit bzw. ohne Ausrichtung der Partikel während der Vulkanisation durch ein Magnetfeld.

Was im Weiteren auffällt ist, dass der Unterschied im Schalteffekt zwischen einer unausgerichteten und einer ausgerichteten Probe mit Erhöhung des Füllgrades immer weiter verringert. So zeigt Abbildung 78, dass die Abnahme der Veränderung des prozentualen Schalteffektes ($\Delta(\Delta G'/G'_0)$) durch eine Ausrichtung bei steigendem Füllgrad einem linearen Verlauf folgt, welcher mit Formel [30] beschrieben werden kann.

$$\Delta(\Delta G'/G'_0) = 991,12 \pm 40,24 - 1,93 \pm 0,15 \times \text{Füllgrad} \quad [30]$$

Aus dieser Formel lässt sich eine Abschätzung des maximalen Füllgrades machen, bei dem noch ein Schalteffektunterschied vorhanden ist, also der Füllgrad bei dem eine Ausrichtung der Partikel aufgrund ihrer Menge nicht mehr möglich ist und nur noch ein durchgängiges Füllstoffnetzwerk erhalten wird. Dieser Wert beträgt ca. 513 phr.

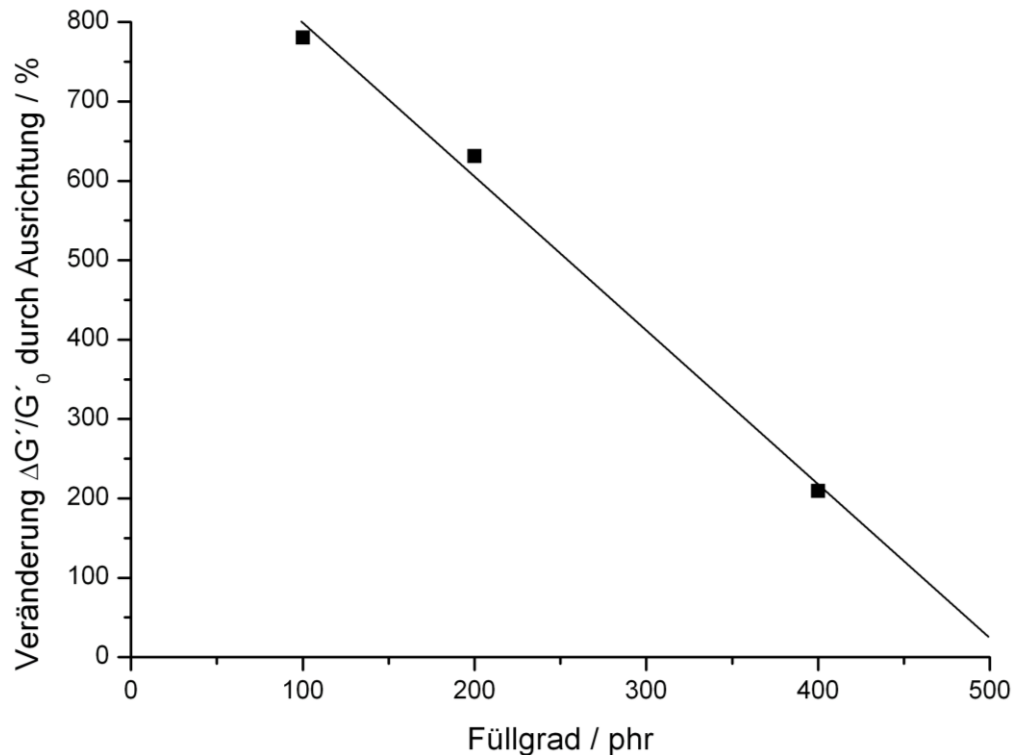


Abbildung 78: Veränderung der prozentualen Schalteffekte der NR-Magnetit-Komposite mit verschiedenen Füllgraden durch die Ausrichtung der Partikel während der Vulkanisation durch ein Magnetfeld.

5.6.3. Zusammenfassung

Aus den Versuchen zum Einmischen von mit Si-208 funktionalisierten Magnetit-Nanopartikeln in Naturkautschuk ist auffällig, dass es im Gegensatz zu den Silikonkompositen bei allen Füllgraden zu einer Erniedrigung der Verstärkungswirkung der Magnetit-Nanopartikel durch die Ausrichtung der Partikel kommt. Dies kann daran liegen, dass der Naturkautschuk eine höhere Grundsteifigkeit besitzt als der Silikonkautschuk, und somit auch eine leichte Entmischung durch die Ausrichtung zu einer Abschwächung des Füllstoffnetzwerkes führt.

Es zeigte sich, dass ein Optimum des Schalteffektes bei 200 phr erreicht wird, wobei eine vorherige Ausrichtung der Partikel während der Vulkanisation notwendig ist. Durch diese Ausrichtung bilden sich die typischen baumartigen Strukturen entlang der Magnetfeldlinien aus, die bei 100 phr Füllgrad zunächst einem Großteil an entmischter Polymermatrix gegenüberstehen, wodurch eine geringere Verstärkung durch den Füllstoff stattfindet als bei der unausgerichteten Probe. Erst ab Füllgraden über 500 phr ist eine Ausrichtung der Partikel nicht mehr erforderlich, da die Komposite hier zu hoch gefüllt sind um noch einen Effekt durch die Ausrichtung zu erhalten.

6. Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden magnetisch aktive Elastomere auf der Basis von funktionalisierten Magnetit-Nanopartikeln hergestellt und auf ihre rheologischen Eigenschaften in Anwesenheit eines magnetischen Feldes untersucht.

Es wurde zunächst gezeigt, dass die verwendete Methode zur Synthese von Magnetit-Nanopartikeln, auf Basis der Koprezipitation von Eisen(II)-Chlorid und Eisen(III)-Chlorid mittels Natronlauge, geeignet ist, um reine Magnetit-Nanopartikel mit einer engen Größenverteilung von 2 bis 30 nm herzustellen. Ebenso konnte nachgewiesen werden, dass diese Partikel Eigenschaften aufweisen, aufgrund derer sie sich für die weitere Herstellung von magnetischen Nanokompositen eignen. Hierzu gehören vor allem die superparamagnetischen Eigenschaften der Partikel, die eine Grundvoraussetzung für eine vollkommen reversible Schaltbarkeit der magnetischen Nanokomposite sind, aber auch die Reinheit des hergestellten Materials, das keine weiteren Eisenoxidmodifikationen enthält.

Im Zuge der angefertigten Studie über die Reaktionsparameter der Magnetit-Synthese konnte die Größe der Partikel und auch die Lage und Breite der Größenverteilung durch die Wahl der Reaktionsbedingungen variiert werden. Dies eröffnet verschiedene Möglichkeiten um die optimal angepassten Partikel einzusetzen. So kann vor allem durch die Variation der Konzentrationen der Edukte, also der Eisenchloridlösungen und der Natronlauge, sowie deren Zugabegeschwindigkeit und die Wahl des pH-Wertes bis zu dem Natronlauge zugegeben wird, aktiv die Größe der entstehenden Nanopartikel gesteuert werden. Hierbei sollte speziell die Zugabegeschwindigkeit der Natronlauge Bestandteil weiterführender Untersuchungen sein, da sie vermutlich auch außerhalb der betrachteten Grenzen weiteres Potential zur Partikelgrößenvariation aufweist. Ebenfalls sollte in folgenden Arbeiten eine umgekehrte Versuchsanordnung untersucht werden, bei der die Eisensalzlösungen in Natronlauge hineingegeben werden, da in der Literatur zur Herstellung von Manganferrit diese Methode großes Potential zeigt.

Im Weiteren konnte gezeigt werden, dass die optimale Reaktionstemperatur bei 60 °C liegt, da hier eine hinreichend schnelle Reaktionsgeschwindigkeit, sowie eine sehr enge Partikelgrößenverteilung gewährleistet werden kann, aber noch kein Maghämīt anstelle des Magnetits entsteht. Eine an die Reaktion angeschlossene Reifung der Partikel in der Reaktionslösung führte dazu, dass die Durchschnittsgröße der Partikel leicht erhöht werden kann. Es konnte zudem gezeigt werden, dass ein Up-Scaling der Reaktion prinzipiell möglich ist, jedoch angepasster Mischbedingungen bedarf, da diese wahrscheinlich einen hohen Einfluss haben, was jedoch näher untersucht werden sollte.

In fortführenden Arbeiten sollte zunächst der Einfluss des Verhältnisses von Eisen(II)- zu Eisen(III)-chlorid bewertet und zudem die hier erzielten Ergebnisse in Kombination untersucht werden. So sollten bei 60 °C Reaktionstemperatur hohe

Eduktkonzentrationen gepaart mit einer langsamen Zugabe der Natronlauge zu sehr großen Partikeln führen, genauso wie der umgekehrte Fall (niedrige Konzentrationen, schnelle Zugabe) untersucht werden sollte.

Auf der Grundlage der in der Parameterstudie erzielten Ergebnisse wurde ein kontinuierlich arbeitender Reaktor zur Partikelherstellung entworfen und gebaut. Bei den ersten Versuchen mit diesem Reaktor zeigte sich, dass hier besonders die Durchmischung in der Mischkammer, sowie der gepulste Fluss der Eduktlösungen, der durch die eingesetzten Kolbenpumpen erzeugt wird, zu Problemen bei der Partikelherstellung führt, diese aber durch die Optimierung der Einstellungen behoben werden konnten. Mit diesen optimierten Einstellungen konnte gezeigt werden, dass mittels des gebauten Reaktors Magnetit-Nanopartikel mit einer ähnlichen Größenverteilung wie aus dem zuvor beschriebenen Batch-Prozess hergestellt werden können. Die Herstellung der Partikel mittels des Reaktors konnte somit erfolgreich durchgeführt werden und sollte Bestandteil weiterführender Untersuchungen sein.

Die im Zuge dieser Arbeit hergestellten Magnetit-Nanopartikel wurden mit verschiedenen Silanen und Ölsäure funktionalisiert. Hierbei kamen als Silane Tetraethylorthosilikat (TEOS), Triethoxyoktylsilan (Si-208) und 3-Trimethoxysilylpropylmethacrylat (Dynasylan MEMO) zum Einsatz. Es konnte gezeigt werden, dass alle Funktionalisierungen erfolgreich durchgeführt werden können.

Bei der Funktionalisierung der Magnetit-Nanopartikel ist es möglich mittels TEOS eine ca. 2 nm dicke, amorphe SiO_2 -Schalen auf die Partikeloberfläche aufzubringen, welche eine effektive Abschirmung der Partikel gegenüber der Umgebung darstellen sollte. Hierzu bedarf es nachfolgender Untersuchungen, da eine Variation der Schichtdicke der SiO_2 -Schale zu einer weiteren Verbesserung der Eigenschaften der Partikel führen kann.

Die Funktionalisierung der Magnetit-Nanopartikel mit Si-208 wurde im Weiteren genauer betrachtet, da sich in Vorversuchen eine hohe Verträglichkeit der Oktylgruppen mit verschiedenen Polymeren abzeichnete. So konnte mittels TGA nachgewiesen werden, dass der Bedeckungsgrad der Partikeloberfläche mit Oktylgruppen über die Reaktionstemperatur der Funktionalisierungsreaktion variiert werden kann. Ein optimaler Temperaturbereich für die Funktionalisierung liegt hier bei 50 °C, da ab einer Funktionalisierungstemperatur von 60 °C eine Umwandlung der Magnetit-Partikel zu Maghämīt stattfindet.

Im dritten Abschnitt dieser Arbeit wurden magnetisch aktive, polymerbasierte Kompositmaterialien auf Basis von unfunktionalisierten und funktionalisierten Magnetit-Nanopartikeln, sowie verschiedenen Polymeren hergestellt. Als Polymere wurden hierbei Polymethylmethacrylat (PMMA), Naturkautschuk (NR) und Silikonkautschuk (QR) eingesetzt. Diese drei Kompositmaterialien zeigen sehr

unterschiedliche Eigenschaften, die aus dem Verbund mit den Magnetit-Nanopartikeln hervorgehen.

Das hergestellte PMMA-Kompositmaterial kann, wie gezeigt, zur Herstellung von magnetischen Nanofasern mittels Elektrosinning benutzt werden, welche wiederum als Füllstoffe für Elastomere dienen können. Somit sind die in dieser Arbeit angefertigten Magnetit-PMMA-Fasern als Vorstufe für MAEs zu sehen. Es zeigte sich, dass für die Herstellung der PMMA-Komposite vor allem eine Funktionalisierung der Magnetit-Nanopartikel mit Dynasylan[®] MEMO, welches eine Methacrylgruppe besitzt, und eine anschließende direkte Anpolymerisation des PMMA an die Partikel zu einem sehr stabilen Kompositmaterial führt. Eine physikalische bzw. sterische Anbindung des Polymers an die Partikeloberfläche bei den unfunktionalisierten Partikeln, sowie den mittels TEOS und Si-208 funktionalisierten Partikeln, erwies sich als weniger effektiv.

Im Weiteren sollten die hergestellten magnetischen Nanofasern zum einen als Füllstoff für MAEs genutzt, aber auch auf ihre Eignung im Bereich der Sensorik untersucht werden. So könnte auf Grundlage dieser oder ähnlicher Fasern, eine aktive mikro-Sensorik für den medizinischen *in vivo*-Einsatz entwickelt werden, welche die berührungsfreie Aufnahme von Bewegungen in Körpern ermöglicht. Ebenfalls kann diese Sensorik auch zur Detektion von Materialbewegungen an schwer zugänglichen Bauteilen von Maschinen dienen, da sie einen geringen Platzbedarf aufweisen kann.

In einer Versuchsreihe zu der Verträglichkeit der funktionalisierten Magnetit-Nanopartikel bezüglich einer silikonbasierten Matrix, bei der Silikonöl als Referenzmaterial diente, konnte gezeigt werden, dass, von den in dieser Arbeit verwendeten Funktionalisierungen, eine Si-208 Funktionalisierung die besten Ergebnisse erzielt. Hierbei konnte zudem eine lineare Abhängigkeit des Schalteffektes vom Füllgrad bestätigt werden.

Auf den Ergebnissen der Vorversuche beruhend, wurden Magnetit-Silikon-Komposite mit Si-208 funktionalisierten Magnetit-Nanopartikeln hergestellt. Das hergestellte Magnetit-Silikon-Komposit ist zwar im Labormaßstab einfach zu verarbeiten, jedoch ist die Dispersion der Partikel aufgrund der niedrigeren Viskosität des Materials vor der Vernetzung problematisch und die Partikel neigen zum Absetzen während das Material aushärtet. Es konnte an diesem Material sehr gut die Ausrichtung der Partikel während der Vernetzung durch ein Magnetfeld nachgewiesen und gezeigt werden, dass ein zu geringer Füllgrad bei der Ausrichtung zu einer Minderung der Verstärkungseffekte durch Entmischung der Polymermatrix führt. Im Weiteren zeigt dieses Material gute magnetische Eigenschaften mit Schalteffekten bis zu 14,1 % und somit den höchsten in dieser Arbeit erreichten Effekt. In weiteren Versuchen sollte eine bessere Ausrichtung und Dispersion der Partikel im Vordergrund stehen.

Beim direkten Einmischen von Si-208-funktionalisierten Magnetit-Nanopartikeln in Naturkautschuk wird ein MAE erhalten, welches gute magnetorheologische Eigenschaften mit Schalteffekten von bis zu 13 % zeigt. Hierbei konnte nachgewiesen werden, dass es für die magnetische Aktivität des Materials notwendig ist die Partikel

vor der Vulkanisation auszurichten, da somit eine optimale Ausnutzung der magnetischen Eigenschaften gewährleistet wird. Die Erhöhung des Effekts der durch eine Ausrichtung im Vergleich mit dem unausgerichteten Material erreicht wird, nimmt linear mit dem Füllgrad ab. Bei ca. 500 phr Füllgrad wird durch eine Ausrichtung der Partikel in der Matrix keine weitere Verbesserung der Eigenschaften erreicht, was auf die Ausbildung eines dreidimensionalen Füllstoffnetzwerkes hinweist, welches keine Anisotropie des Materials mehr zulässt.

Sowohl das NR- als auch das QR-Kompositmaterial zeigen ein sehr schnelles Ansprechverhalten, welches besser ist als das von magnetorheologischen Flüssigkeiten und herkömmlichen MAEs auf Basis von Eisencarbonyl-Partikeln. Somit sind die Magnetit-MAEs aufgrund der geringeren Stärke der magnetischen Effekte und des damit verbundenen geringer ausfallenden Schalteffektes nicht mit den Eisen-MAEs zu vergleichen, dafür aber aufgrund ihres schnelles Ansprechverhaltens als gute Erweiterung des Spektrums an MAEs zu sehen. Die hier hergestellten MAEs auf Basis von Magnetit-Nanopartikeln eignen sich besonders für Einsätze, die ein schnelles Schalten des Materials erfordern.

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass es möglich ist magnetische Kompositmaterialien auf Basis von Magnetit-Nanopartikeln herzustellen. Die hierzu notwendigen Partikel können mittels Kopräzipitation in einem Batch-Prozess oder auch kontinuierlich synthetisiert werden und durch anpassen der Reaktionsbedingungen in ihrer Größe variiert werden. Um die Partikel zu deagglomerieren und eine Dispersion zu erleichtern, konnten erfolgreich verschiedene Oberflächenfunktionalisierungen durchgeführt werden, die für unterschiedliche polymere Matrices geeignet sind. In den Untersuchungen zum Herstellen der Kompositmaterialien konnten sowohl magnetische PMMA-Nanofasern hergestellt werden, als auch Komposite auf Basis von Naturkautschuk und Silikonkautschuk. Zudem wurde die erfolgreiche Vorausrichtung der Partikel während der Vernetzung und ihr positiver Effekt auf die magnetorheologischen Eigenschaften der Komposite nachgewiesen.

7. Literaturverzeichnis

1. **Hochella Jr., M. F., et al., et al.** *Science*. 319, 2008, S. 1631.
2. **Kirschvink, J. L., Kirschvink-Kobayashi, A. und Woodford, B. J.** *Proc. Natl. Acad. Sci.* 89, 1992, S. 7683.
3. **Wiltshko, R. und Wiltshko, W.** *Magnetic Orientation in Animals*. Berlin : Springer , 1995.
4. **Kirschvink, J. L.** *Bioelectromagnetics*. 10, 1989, S. 239.
5. **Stokroos, I., et al., et al.** *Nature*. 411, 2001, S. 654.
6. **Tarduno, J. A.** *Geophys. Res. Lett.* 22, 1995, S. 1337.
7. **Schmid, G.** *Nanoparticles - From Theory to Application*. Weinheim : Wiley-VCH, 2004.
8. **Gubin, S. P.** *Magnetic Nanoparticles*. Weinheim : Wiley-VCH, 2009.
9. **Sun, S., et al., et al.** *Science*. 287, 2000, S. 1989.
10. **Jain, T. K., et al., et al.** *Mol. Pharm.* 2, 2005, S. 194.
11. **Chourpa, I., et al., et al.** *Analyst*. 130, 2005, S. 1395.
12. **Castellain, M., et al., et al.** *Adv. Eng. Mater.* 6, 2004, S. 235.
13. **Bulté, J. W.** *Methods Mol. Med.* 124, 2006, S. 419.
14. **Burtea, C., et al., et al.** *J. Inorg. Biochem.* 99, 2005, S. 1135.
15. **Modo, M. und Bulté, J. W.** *Mol. Imaging*. 4, 2005, S. 143.
16. **Charles, S. W. und Popplewell, J.** *Endeavour*. 6, 1982, S. 153.
17. **He, J. T. und Traina, S. J.** *Environ. Sci. Tech.* 39, 2005, S. 4499.
18. **Chun, C. L., Hozalski, R. M. und Arnold, W. A.** *Environ. Sci. Tech.* 39, 2005, S. 8525.
19. **Zschunke, F.** *Aktoren auf Basis des magnetorheologischen Effekts [Dissertation]*. Erlangen : s.n., 2005.
20. **Gao, J., Gu, H. und Xu, B.** *Acc. Chem. Res.* 42, 2009, S. 1097.
21. **Rainbow, J.** *Transactions Am. Inst. El. Eng.* 67, 1948, S. 1308.
22. **Janocha, H.** *Aktoren, Grundlagen und Anwendungen*. Berlin, Heidelberg, New York : Springer Verlag, 1992.
23. **Jolly, M. R., Carlson, J. D. und Munoz, B. C.** *Smart. Mater. Struct.* 5, 1996, S. 607.
24. **Ginder, J.M., et al., et al.** *Proc. Smart Struct. Mater. 1999: Smart Mater. Tech.* 1999, S. 131.
25. **Poole, C. P. Jr. und Owens, F. J.** *Introduction to Nanotechnology*. Weinheim : Wiley-VCH, 2003.

26. Rao, C. N. R., Müller, A. und Cheetham, A. K. *The Chemistry of Nanomaterials*. Weinheim : Wiley-VCH, 2004.
27. Cushing, B. L., Kolesnichenko, V. L. und O'Connor, C. J. *Chem. Rev.* 104, 2004, S. 3893.
28. Laurent, S., et al., et al. *Chem. Rev.* 108, 2008, S. 2064.
29. Batzer, H. *Polymere Werkstoffe - Technologie 2*. Stuttgart, New York : Georg Thieme Verlag, 1984. Bd. III.
30. Reed, M. A. *Spektrum der Wissenschaft*. 3, 1993, S. 52.
31. Homann, K.-H. *Angew. Chem.* 110, 1998, S. 2572.
32. Kroto, H. W., et al., et al. *Nature*. 318, 1985, S. 162.
33. Endres, H.-J. und Siebert-Raths, A. *Technische Biopolymere*. München : Carl Hanser Verlag, 2009.
34. Reneker, D. H. und Chun, I. *Nanotechnology*. 7, 1996, S. 216.
35. Huang, Z.-M., et al., et al. *Compos. Sci. Tech.* 63, 2003, S. 2223.
36. Sun, Z. *Adv. Mater.* 15, 2003, S. 22.
37. Yarin, A. L. *J. Mater. Chem.* 17, 2007.
38. Zussman, E. *Adv. Mater.* 18, 2006.
39. Jorda, S. *Physik J.* 8, 2009, S. 11.
40. Geim, A. K. und Novoselov, K. S. *Nature Mater.* 6, 2007, S. 183.
41. Stankovich, S., et al., et al. *Nature*. 442, 2006, S. 282.
42. Wagenknecht, U., et al., et al. *Chem. Ing. Tech.* 80, 2008, S. 1683.
43. Puppe, L. *Chemie in unserer Zeit*. 20, 1986, S. 117.
44. Iler, R. K. *The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica*. New York : John Wiley and Sons, 1979.
45. Mažeika, K., et al., et al. *Lithuanian J. Phys.* 46, 2006, S. 451.
46. Goya, G. F. *Solid State Commun.* 130, 2004, S. 783.
47. A. Menéndez-Manjón, A. Schwenke, T. Steinke, M. Meyer, U. Giese, P. Wagener, S. Barcikowski. *Appl. Phys. A*. 2012, submitted.
48. Houbertz, R., et al., et al. *Phys. in unserer Zeit*. 36, 2005, S. 278.
49. Ci, L., et al., et al. *Nano Res.* 1, 2008, S. 116.
50. Lu, A.-H., Salabas, E. L. und Schüth, F. *Angew. Chem.* 119, 2007, S. 1242.
51. Grimm, S., et al., et al. *J. Mater. Sci.* 32, 1997, S. 1083.
52. Guo, L., et al., et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3, 2001, S. 1661.
53. Huber, D. L. *Small*. 1, 2005, S. 482.
54. Sun, Y.-P., Rollins, H. W. und Guduru, R. *Chem. Mater.* 11, 1999, S. 7.

55. **Goldberg, E. D.** *Black Carbon in the environment: properties and distribution*. New York : J. Wiley and Sons, 1985.
56. **Schmidt, H. K.** *Chemie in unserer Zeit*. 35, 2001, S. 176.
57. **Brinker, C. J. und Scherer, G. W.** *Sol Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Boston : Academic Press, 1990.
58. **Volmer, M. und Weber, A.** *Z. Phys. Chem.* 119, 1926, S. 227.
59. **Farkas, L.** *Z. Phys. Chem.* 125, 1927, S. 236.
60. **Kashchiev, D.** *Nucleation Basic Theorie with Application*. s.l. : Butterworth-Heinemann, 2000.
61. **Debenedetti, P. G.** *Metastable Liquids: Concepts and Principles*. Princeton : Princeton University Press, 1996.
62. **Kapinski, P. H. und Wey, J. S.** *Handbook of Industrial Crystalization*. 2. Stoneham : Butterworth-Heinemann, 2001.
63. **Mersmann, A.** *Crystallization Technology Handbook*. New York : Marcel Dekker Inc., 1995.
64. **Hillert, M.** *Acta Metallurgica*. 13, 1965, S. 227.
65. **Füredi-Milhofer, H.** *Pure Appl. Chem.* 53, 1981, S. 2041.
66. **Lifshitz, I. M. und Slyozov, V. V.** *J. Phys. Chem. Solids*. 19, 1961, S. 35.
67. **Wagner, C.** *Zeitschrift für Elektrochemie*. 65, 1961, S. 581.
68. **Ostwald, W.** *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. 34, 1900, S. 495.
69. **Bramley, A. S., Hounslow, M. J. und Ryall, R. L.** *J. Coll. Interf. Sci.* 183, 1996, S. 155.
70. **Lueken, H.** *Magnetochemie*. Stuttgart, Leipzig : Teubner Studienbücher, 1999.
71. **Atkins, P. W.** *Physikalische Chemie*. 3. Weinheim, New York : Wiley-VCH, 2001.
72. **Dobrinski, P., Krakau, G. und Vogel, A.** *Physik für Ingenieure*. 8. Aufl. Stuttgart : Teubner, 1993.
73. **Fischer, H.** *Werkstoffe in der Elektrotechnik*. München, Wien : Carl Hanser Verlag, 1982.
74. **Samara, G. A. und Giardini, A. A.** *The physical Rev.* 186, 1969, S. 577.
75. **Rau, C. und Eichner, S.** *Phys. Rev. B*. B34, 1986, S. 6347.
76. **Bedanta, S. und Kleemann, W.** *J. Phys. D: Appl. Phys.* 42, 2009, S. 013001.
77. **Sorensen, C. M.** *Magnetism in Nanoscale Materials in Chemistry*. New York : Wiley-Interscience Publication, 2001.
78. **Holleman, A. F. und Wiberg, E.** *Anorganische Chemie*. 101. Auflage. New York : Walter de Gruyter, 1995.
79. **Huheey, J., Keiter, E. und Keiter, R.** *Anorganische Chemie*. 2. Auflage. Berlin, New York : Walter de Gruyter, 1995.

-
80. **Riedel, E.** *Anorganische Chemie*. 5. Auflage. Berlin, New York : Walter de Gruyter, 2002.
81. **Okrusch, M. und Matthes, S.** *Mineralogie: Eine Einführung in die spezielle Mineralogie, Petrologie und Lagerstättenkunde*. 7. Auflage. Berlin, Heidelberg, New York : Springer Verlag, 2005.
82. **Fleet, J. J.** *Solid State Chem.* 62, 1986, S. 75.
83. **Riedel, E. und Janiak, Ch.** *Anorganische Chemie*. 7. Berlin, New York : Walter de Gruyter, 2007.
84. **Millar, R. W.** *J. Am. Chem. Soc.* 51, 1929, S. 215.
85. **Verwey, E. J. W.** *Nature*. 144, 1939, S. 327.
86. **Zhang, W. J.** *Nanopart. Res.* 5, 2003, S. 323.
87. **Loffler, J. F., et al., et al.** *Phys. Rev. B* 57, 1998, S. 2915.
88. **de Herr, W. A., Milani, P. und Chatelain, A.** *Phys. Rev. Lett.* 65, 1990, S. 488.
89. **Dehlinger, A. S., et al., et al.** *Surf. Coat. Tech.* 174, 2003, S. 331.
90. **Gangopadhyay, S., et al., et al.** *Phys. Rev. B* 45, 1992, S. 9778.
91. **van Wonterghem, J., et al., et al.** *Phys. Rev. Lett.* 55, 1985, S. 410.
92. **Gubin, S.P. und Koksharov, Y. A.** *Neorg. Mater.* 38, 2002, S. 1287.
93. **Dinega, D. P. und Bawendi, M. G.** *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 38, 1999, S. 1788.
94. **Kitakami, O.** *Phys. Rev. B* 56, 1997, S. 849.
95. **Bi, L., et al., et al.** *J. Mag. Mag. Mater.* 277, 2004, S. 363.
96. **Wang, W. N., et al., et al.** *Mater. Sci. Eng., B.* 111, 2004, S. 69.
97. **Sourmail, T.** *Prog. Mater. Sci.* 50, 2005, S. 816.
98. **Li, G. T., et al., et al.** *J. Mag. Mag. Mater.* 190, 1998, S. 277.
99. **Li, X. G., Chiba, A. und Takahashi, S.** *J. Mag. Mag. Mater.* 170, 1997, S. 339.
100. **Afanas'ef, A. M., et al., et al.** *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* 58, 1970, S. 115.
101. **Sun, S., et al., et al.** *IEEE Trans. Mag.* 37, 2001, S. 1239.
102. **Hyeon, T.** *Chem. Commun.* 2003, S. 927.
103. **Warne, B., et al., et al.** *IEEE Trans. Magn.* 36, 2000, S. 3009.
104. **Weller, D. und Doerner, M. F.** *Annu. Rev. Mater. Sci.* 30, 2000, S. 611.
105. **Schnoor, A., Petersen, S. und Barcikowski, S.** *Chem. Ing. Tech.* 82, 2010, S. 317.
106. **Schwertmann, U. und Murad, E.** *Clays Clay Miner.* 31, 1983, S. 277.
107. **Hansen, M. F., Koch, C. B. und Morup, S.** *Phys. Rev. B* 62, 2000, S. 1124.
108. **Zhang, Z. J., et al., et al.** *J. Am. Chem. Soc.* 120, 1998, S. 1800.
109. **Vijayalakshimi, A. und Gajbhiye, N. S.** *J. Appl. Phys.* 83, 1998, S. 400.
110. **Shafi, K. V. P. M. und Gedanken, A.** *Nanostruct. Mater.* 12, 1999, S. 29.

111. **Bellusova, D., et al., et al.** *Kautschuk Gummi Kunststoff.* 61, 2008, S. 118.
112. **Hanzlik, M.** *Elektronenmikroskopische und magnetomineralogische Untersuchungen an magnetotaktischen Bakterien des Chiemsees und an bakteriellem Magnetit eisenreduzierender Bakterien.* München : Ludwig-Maximilians-Universität, 1999. Dissertation.
113. **Winkelhofer, M.** *Physik in Unserer Zeit.* 35, 2004, S. 120.
114. **Moronet, S., et al., et al.** *Prog. Solid State Chem.* 34, 2006, S. 237.
115. **Li, Z., et al., et al.** *Adv. Mater.* 17, 2005, S. 1001.
116. **Jordan.** *der Onkologe.* 13, 2007, S. 894.
117. **Maier-Hauff, K., et al., et al.** *J. Neurooncol.* 81, 2007, S. 53.
118. **Lu, A.-H., et al., et al.** *Angew. Chem.* 116, 2004, S. 4403.
119. —. *Angew. Chem. Int. Ed.* 43, 2004, S. 5645.
120. **Tsang, S.C., et al., et al.** *Angew. Chem.* 116, 2004, S. 5763.
121. **Gupta, A. K. und Gupta, M.** *Biomaterials.* 26, 2005, S. 3995.
122. **Hyeon, T.** *Chem. Commun.* 2003, S. 927.
123. **Sjogren, C. E., et al., et al.** *Magn. Reson. Imaging.* 15, 1997, S. 55.
124. **Nunes, A. C. und Yu, Z. C.** *J. Magn. Magn. Mater.* 65, 1987, S. 265.
125. **Babes, L., et al., et al.** *J. Colloid Interface Sci.* 212, 1999, S. 474.
126. **Yamaura, M., Camilo, R. L. und Felinto, M. C. F. C.** *J. Alloys Comp.* 344, 2002, S. 152.
127. **Caruntu, D., et al., et al.** *Chem. Mater.* 16, 2004, S. 5527.
128. **Vayssières, L., et al., et al.** *J. Colloid Interface Sci.* 205, 1998, S. 205.
129. **Kang, Y. S., et al., et al.** *Chem. Mater.* 8, 1996, S. 2209.
130. **Mann, S. und Hannington, J. P.** *J. Colloid Interface Sci.* 122, 1988, S. 326.
131. **Zaitsev, V. S., et al., et al.** *J. Colloid Interface Sci.* 212, 1999, S. 49.
132. **Yazdani, F. und Edrissi, M.** *Mater. Sci. Eng.: B.* 171, 2010, S. 86.
133. **Komarneni, S., et al., et al.** *Ceramics International.* doi:10.1016/j.ceramint.2011.11.027, 2011.
134. **Knanaprakash, G., et al., et al.** *Mater. Chem. Phys.* 103, 2007, S. 168.
135. **Gamarra, L. F., et al., et al.** *J. Mag. Mag. Mater.* 289, 2005, S. 439.
136. **Li, Z., Sun, Q. und Gao, M.** *Angew. Chem. Int. Ed.* 44, 2005, S. 123.
137. **Verges, M. A., et al., et al.** *J. Phys. D: Appl. Phys.* 41, 2008, S. 134003.
138. **Li, G., et al., et al.** *Appl. Surf. Sci.* 254, 2008, S. 4970.
139. **Sun, S. und Zeng, H.** *J. Am. Chem. Soc.* 124, 2002, S. 8204.

140. **Rockenberger, J., Scher, E. C. und Alivisatos, P. A.** *J. Am. Chem. Soc.* 121, 1999, S. 11595.
141. **Krupyanskii, Y. F. und Suzdalev, I. P.** *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* 67, 1974, S. 736.
142. **Hyeon, T., et al., et al.** *J. Am. Chem. Soc.* 123, 2001, S. 12798.
143. **Panda, R. N., Gajbhiye, N. S. und Balaji, G. J.** *Alloys. Compd.* 326, 2001, S. 50.
144. **E., Bonetti, et al., et al.** *J. Appl. Phys.* 89, 2001, S. 1806.
145. **Timko, M., et al., et al.** *Acta Phys. Pol. A.* 113, 2008, S. 573.
146. **Kodama, R. H.** *J. Mag. Mag. Mater.* 200, 1999, S. 359.
147. **Battle, X. und Labarta, A.** *J. Phys. D.* 35, 2002, S. R15.
148. **Homola, A., et al., et al.** *IEEE Trans. Mag.* 22, 2003, S. 716.
149. **Peng, D. L., et al., et al.** *Phys. Rev. B.* 61, 2000, S. 3103.
150. **Boyen, H.-G., et al., et al.** *Adv. Funct. Mater.* 13, 2003, S. 359.
151. **Bönnemann, H., et al., et al.** *Inorg. Chim. Acta.* 350, 2003, S. 617.
152. **Fried, T., Shemer, G. und Markovich, G.** *Adv. Mater.* 13, 2001, S. 1158.
153. **Raj, K. und Moskowitz, R.** *J. Mag. Mag. Mater.* 85, 1990, S. 107.
154. **Massart, R.** *IEEE Trans. Mag.* MAG-17, 1981, S. 1247.
155. **Shen, L., Laibinis, P. E. und Hatton, T. A.** *Langmuir.* 15, 1999, S. 447.
156. **Sousa, M. H., et al., et al.** *J. Phys. Chem. B.* 105, 2001, S. 1168.
157. **Cornell, R. M. und Schertmann, U.** *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses.* Weinheim : VCH, 1996.
158. **Wan, M. und Li, J. J.** *Polymer Sci.* 36, 1998, S. 2799.
159. **Tartja, P., et al., et al.** *J. Mag. Mag. Mater.* 28, 2005, S. 290.
160. **Zhang, Y., Kohler, N. und Zhang, M.** *Biomaterials.* 23, 2002, S. 1553.
161. **Kim, D. K., et al., et al.** *Chem. Mater.* 15, 2003, S. 1617.
162. **Widder, K. J., Senyei, A. E. und Scarpelli, D. G.** *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.* 58, 1978, S. 141.
163. **Senyei, A. E., Widder, K. J. und Czerlinski, C. J.** *J. Appl. Phys.* 49, 1978, S. 3578.
164. **Dresco, P. A., et al., et al.** *Langmuir.* 15, 1999, S. 1945.
165. **Xu, X., et al., et al.** *Adv. Mater.* 13, 2001, S. 1681.
166. **Ulman, A.** *Chem. Rev.* 96, 1996, S. 1533.
167. **Stöber, W., Fink, A. und Bohn, E. J.** *J. Coll. Interf. Sci.* 26, 1968, S. 62.
168. **Graf, C., et al., et al.** *Langmuir.* 19, 2003, S. 6693.
169. **Lu, Y., et al., et al.** *Nano Lett.* 2, 2002, S. 183.
170. **Gonzales-Fernandez, M. A., et al., et al.** *J. Sol. State Chem.* 182, 2009, S. 2779.

171. **Zhao, W., et al., et al.** *J. Am. Chem. Soc.* 127, 2005, S. 8916.
172. **Tago, T., et al., et al.** *J. Am. Ceram. Soc.* 85, 2002, S. 2188.
173. **Ma, M., et al., et al.** *Coll. Surf. A.* 212, 2003, S. 219.
174. **Klajn, R., Stoddart, F. und Grzybowski, A.** *Chem. Soc. Rev.* 39, 2010, S. 2203.
175. **Tie, S.-L., et al., et al.** *Coll. Surf. A.* 273, 2006, S. 75.
176. **Portet, D., et al., et al.** *J. Coll. Interf. Sci.* 238, 2001, S. 37.
177. **Stark, W. J., et al., et al.** *Chem. Commun.* 2003, S. 588.
178. **Grass, R. N. und Stark, W. J.** *J. Mater. Chem.* 16, 2006, S. 1825.
179. **Gedde, U. W.** *Polymer Physics*. London : Chapman and Hall, 1995.
180. **Lechner, M. D., Gehrke, K. und Nordmeier, E. H.** *Makromolekulare Chemie*. Basel : Birkhäuser, 2003.
181. **Lokander, M. und Stenberg, B.** *Polymer Testing*. 22, 2003, S. 245.
182. **Abts, G.** *Einführung in die Kautschuktechnologie*. München : Hanser Verlag, 2007.
183. **Leblanc, J. L.** *Prog. Polym. Sci.* 27, 2002, S. 627.
184. **Das, A., et al., et al.** *Adv. Polym. Sci.* DOI: 10.1007/12_2010_96.
185. **Zimmermann, H. und Schuster, R. H.** *Kautschuk Gummi Kunststoff*. 09 2011, S. 40.
186. **Winslow, W. M.** *Method and means for translating electrical impulses into*. 2,414,870 US Patent .
187. **See, H.** *Appl. Rheol.* 11, 2001, S. 70.
188. **Furst, E. M. und Gast, A. P.** *Phys. Rev. E.* 61, 2000, S. 6732.
189. **Grasselli, Y., Bossis, G. und Lemaire, E.** *J. Phys. Il Franc.* 4, 1994, S. 253.
190. **Zhu, Y.** *J. mod. Phys. B.* 13, 1999, S. 2044.
191. **Furst, E. M. und Gast, A.** *Phys. Rev. E.* 48, 1998, S. 3372.
192. **Oh, H. U. und Onoda, J.** *Smart. Mater. Struct.* 11, 2002, S. 156.
193. **Carlson, J. D. und Charzan, M. J.** *Magnetorheological fluid devices*. 5,284,330 USA, 1994.
194. **Bica, I.** *J. Mag. Mag. Mater.* 241, 2002, S. 196.
195. **Carlson, J. D.** *J. Int. Mat. Syst. Struct.* 13, 2002, S. 431.
196. **Ginder, J. M. und Davis, L. C.** *Appl. Phys. Lett.* 65, 1994, S. 3410.
197. **Rankin, P. J., Ginder, J. M. und Klingenberg, D. J.** *Curr. Opinion Coll. Interf. Sci.* 3, 1998, S. 373.
198. **Sowter, G. A. V.** *J. Audio Eng. Soc.* 35, 1987, S. 760.
199. **Ashour, O. und Rogers, C. A.** *J. Int. Syst. Struct.* 7, 1996, S. 123.

200. **Carlson, J. D. und Weiss, K. D.** 5,382,373 USA, 1995.
201. **Chin, B. D., et al., et al.** *Rheol. Acta.* 40, 2001, S. 211.
202. **Sedlacik, M., et al., et al.** *Coll. Surf. A.* 387, 2011, S. 99.
203. **Davis, L. C.** *J. Appl. Phys.* 85, 1999, S. 3348.
204. **Petersen, C.** *Schwingungsdämpfer im Ingenieurbau.* München : Maurer Söhne, 2001.
205. **Lokander, M. und Stenberg, B.** *Polymer Testings.* 22, 2003, S. 677.
206. **Röthemeyer, F. und Sommer, F.** *Kautschuktechnologie.* München, Wien : Hanser Verlag, 2001.
207. **Abraham, F., et al., et al.** *KGK.* 58, 2005, S. 595.
208. **M. R., Jolly, et al., et al.** *J. Int. Mater. Syst. Struct.* 7, 1996, S. 613.
209. **Hansaka, M.** *Proc. Inter-noise.* 93, 1993, S. 859.
210. **Hansaka, M. und Mifune, N.** *Proc. Inter-noise.* 94, 1994, S. 693.
211. **Jolly, M. R., et al., et al.** *J. Intel. Mater. Syst.* 7, 1996, S. 613.
212. **Carlson, J. D. und Jolly, M. R.** *Mechatronics.* 10, 2000, S. 555.
213. **Demchuk, S. A. und Kuz'min, V. A.** *J. Eng. Phys. Thermophys.* 75, 2002, S. 396.
214. **Bellan, C. und Bossis, G. J.** *Modern Phys. B.* 16, 2002, S. 2447.
215. **Zhou, G. Y.** *Smart Mater. Struct.* 12, 2003, S. 139.
216. **Yu, M., et al., et al.** *J. Mag. Mag. Mater.* 324, 2012, S. 2147.
217. **Zhu, Y.-s., et al., et al.** *Chin. J. Chem. Phys.* 19, 2006, S. 126.
218. **Zhang, X.-z., et al., et al.** *Chin. J. Chem. Phys.* 20, 2007, S. 173.
219. **Zhang, X., Li, W. und Gong, X.-L.** *Comm. Nonlin. Sci. Num. Simul.* 13, 2008, S. 1910.
220. **Chen, L., Gong, X.-I. und Li, W.-h.** *Chin. J. Chem. Phys.* 21, 2008, S. 581.
221. **Zhiqiang, L., Weixiong, Y. und Xue, Y.** *Appl. Mech. Mater.* 184-185, 2012, S. 1433.
222. **Steinke, T., et al., et al.** *Chem. Listy.* 103, 2009, S. s130.
223. **Wagner, P., et al., et al.** *Chem. Listy.* 105, 2011, S. s401.
224. **Steinke, T., et al., et al.** *Chem. Listy.* 105, 2011, S. s305.
225. **Alshuth, T., et al., et al.** *KGK.* 60, 2007, S. 448.
226. **Taylor, Sir G.** *Proc. Roy. Soc. Lond. A.* 313, 1969, S. 453.
227. **Reneker, D. H. und Yarin, A. L.** *Polymer.* 2008, S. 49.
228. **Boys, C. V.** *Proc. Phys. Soc. Lon.* 9, 1887, Bd. 8.
229. **Cooley, J. F.** *Improved methods of and apparatus for electrically separating the relatively volatile liquid component from the component of relatively fixed substances of composite fluids.* 06385 GB, 19. Mai 1900.

- 230. —. *Apparatus for electrically dispersing fluids*. 692,631 USA, 4. Februar 1902.
- 231. **Morton, W.J.** *Method of dispersin Fluids*. 0,705,691 USA, 29. Juli 1902.
- 232. **Mössbauer, R. L.** *Z. Physik*. 151, 1959, S. 124.
- 233. —. *Naturwissenschaften*. 45, 1958, S. 538.
- 234. —. *Z. Nauturforsch.* 14a, 1959, S. 211.
- 235. **Gütlich, P., Bill, E. und Trautwein, A.** *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry*. Berlin-Heidelberg-New York : Springer Verlag, 2011.
- 236. **Bauminger, R., et al., et al.** *Phys. Rev.* 122, 1961, S. 1447.
- 237. **Kündig, W. und Hargrove, S.** *Solid State Commun.* 7, 1961, S. 223.
- 238. **Sawatzky, G. A., Coey, M. D. und Morrish, A. H.** *J. Appl. Phys.* 40, 1969, S. 1402.
- 239. **Häggström, L., et al., et al.** *Hyperfine Interactions*. 5, 1978, S. 201.
- 240. **Lagarec, K. und Rancourt, D. G.** *Recoil - Mössbauer Spectral Analysis Software for Windows*. Version 1.02. Ottawa : Department of Physics, University of Ottawa, 1998.
- 241. **Buckel, W.** *Supraleitung*. 5. Aufl. Weinheim : VCH, 1994.
- 242. **Borchardt-Ott, W.** *Kristallographie*. 5. Berlin : Springer, 1995.
- 243. **Lickfeld, K. G.** *Elektronenmikroskopie*. Stuttgart : ed. E. U. Verlag, 1997.
- 244. **Flegler, S. L., Heckman, J. W. und Klomparens, K. L.** *Elektronenmikroskopie - Grundlagen, Methoden, Anwendungen*. s.l. : Spektrum Akademischer Verlag, 1995.
- 245. **Rutherford, E.** *Philosophical Magazine*. 21, 1911, S. 669.
- 246. **Geiger, H. und Marsden, E.** *Philosophical Magazine*. 25, 1913, S. 604.
- 247. **Schattschneider, P.** *Fundamentals in Inelastic Scattering*. Wien : Springer, 1986.
- 248. **Bethge, H. und Heydenreich, J.** *Elektronenmikroskopie in der Festkörperphysik*. Berlin : ed. V.D.V.d. Wissenschaften, 1982.
- 249. **Williams, D. B. und Carter, C. B.** *Transmission Electron Microscopy Spectroscopy IV*. 1. Auflage. New York : ed. S. Verlag, 1996.
- 250. **de Broglie, L.** *Licht und Materie*. Hamburg : H. Goverts Verlag, 1939.
- 251. **Wichmann, E. H.** *Quantenphysik*. Berlin : Springer, 2001.
- 252. **Goldstein, J.** *Scanning Electron Microscopy and X-Ray microanalysis*. New York : Springer, 2003.
- 253. **Reimer, L. und Pfefferkorn, G.** *Raster-Elektronenmikroskopie*. Berlin : Springer, 1999.
- 254. **Flegler, Heckmann und Klomparens.** *Elektronenmikroskopie - Grundlagen, Methoden, Anwendungen*. s.l. : Spektrum Akademischer Verlag, 1995.

255. **Jahns, M.** Quantitative Untersuchungen an Modellsystemen zur Biomineralisation von Siliciumdioxid. [Dissertation]. s.l. : Universität Hannover, 2007.
256. **Schramm, G.** *Einführung in die Rheologie und Rheometrie*. Karlsruhe : Gebrüder Haake, 1995.
257. **Günzler, H. und Gremlich, H.-U.** *IR-Spektroskopie: Eine Einführung*. Weinheim : Wiley-VCH, 2003.
258. **Hesse, M., Meier, H. und Zeeh, B.** *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*. Stuttgart : Thieme-Verlag, 2005.
259. **Hemminger, W. E. und Cammenga, H. K.** *Methoden der Thermischen Analyse*. Berlin : Springer Verlag, 1989.
260. **Höhne, G., Hemminger, W. F. und Flammersheim, H.-J.** *Differential Scanning Calorimetry - An introduction for Practioners*. Berlin : Springer-Verlag, 1996.
261. **Mathot, V. B. F.** *Calorimetry and Thermal Analysis of Polymers*. s.l. : Hanser Verlag.
262. **Moore, W. J. und Hummel, D. O.** *Physikalische Chemie*. Berlin, New York : Verlag de Gruyter, 1986.
263. **Kortüm, G.** *Einführung in die chemische Thermodynamik*. Basel : Verlag Chemie, 1981.
264. **Lide, D. R.** *Handbook of Chemistry and Physics*. Boca Raton : CRC Press, 1978.
265. *Eine neue Art von Strahlen.* **Röntgen, W. C.** Würzburg : Sitzungsbericht der Würzburger Physik-medic. Gesellschaft, 1895.
266. **Regler, F.** *Einführung in die Physik der Röntgen- und Gammastrahlung*. München : Verlag Karl Thiemig KG, 1967.
267. **Radon, J.** *Ber. Sächs. Akad. Wissensch. Leipzig Math. Phys. Kl.* 69, 1917, S. 262.
268. **Blessing, N.** *Segmentierung von industriellen 3D-CT-Voxelmodellen durch dynamische Schwellwertberechnung*. Heimsheim : Jost-Jetter Verlag.
269. **Robin, S. und Alshuth, T.** *KGK*. 9, 2010, S. 383.
270. *microglas mrt catalogue 100926*. Mainz : s.n., 06. Oktober 2010.
271. **Fleet, M. E.** *J. Solid State Chem.* 62, 1986, S. 75.
272. **Goya, G. F., et al., et al.** *J. Appl. Phys.* 94, 2003, S. 3520.
273. **Lima, E., et al., et al.** *J. Appl. Phys.* 99, 2006, S. 083909.
274. **Lu, Z. L., et al., et al.** *J. Phys. Chem. B.* 110, 2006, S. 23817.
275. **Vargas, J. M., et al., et al.** *IEEE Trans. Mag.* 39, 2003, S. 2681.
276. **Goya, G. F., et al., et al.** *J. Appl. Phys.* 94, 2003, S. 3520-3528.
277. **O`Grady, K. und et al.** *J. Mag. Mag. Mater.* 39, 1983, S. 91.
278. **Guardia, P., et al., et al.** *J. Mag. Mag. Mater.* 316, 2007, S. e756.

279. **Weiß, S.** *Das große Lapis Mineralienverzeichnis*. 4. München : Christian Weise Verlag, 2002.

280. **Payne, M. A.** *Phys. Earth Planet Inter.* 26, 1981, S. P10.

281. **Shive, P. N.** *Transactions American Geophys. Union (EOS)*. 67, 1986, S. 25.

8. Anhang

8.1. Zusammengefasste Mittelwerte der Magnetitherstellung

Tabelle 10: Zusammengefasste Mittelwerte aller Versuche zur Parametervariation bei der Magnetit-Nanopartikel-Herstellung.

V-B-	Variation	Maximum [nm]	Häufigkeit [%]	Arithmetischer Mittelwert [nm]	Gewichtsmittel [nm]
1	-	7	11,8	9,8	13,5
2	$C_{\text{FeClX}} = 0,1$	5	18,0	6,3	7,8
3	$C_{\text{FeClX}} = 5$	10	8,3	13,9	17,5
4	$C_{\text{FeClX}} = 10$	12	6,9	15,4	19,4
5	$T = 0\text{ °C}$	-	-	-	-
6	$T = 45\text{ °C}$	7	10,9	9,9	13,1
7	$T = 60\text{ °C}$	9	13,2	10,6	12,1
8	$T = 80\text{ °C}$	10	11,5	12,5	16,1
9	$C_{\text{NaOH}} = 0,1\text{ mol/l}$	5	8,2	6,3	11,5
10	$C_{\text{NaOH}} = 10\text{ mol/l}$	9	8,9	11,8	17,7
11	$t_{\text{Z NaOH}} = 5\text{ min}$	9	13,0	10,7	12,6
12	$t_{\text{A}} = 72\text{ h}$	5	8,7	10,3	13,2
13	$\text{pH}_{\text{Ende}} = 7,5$	6	16,5	7,8	9,7
14	$\text{pH}_{\text{Ende}} = 9$	5	15,7	7,1	9,3
15	$\text{pH}_{\text{Ende}} = 14$	8	10,5	9,6	12,3
16	$\text{Volumen} = 2\text{ l}$	12	11,8	12,6	14,0

8.2. IR-Spektrum von PMMA mit Dynasylan[®] MEMO-Magnetit

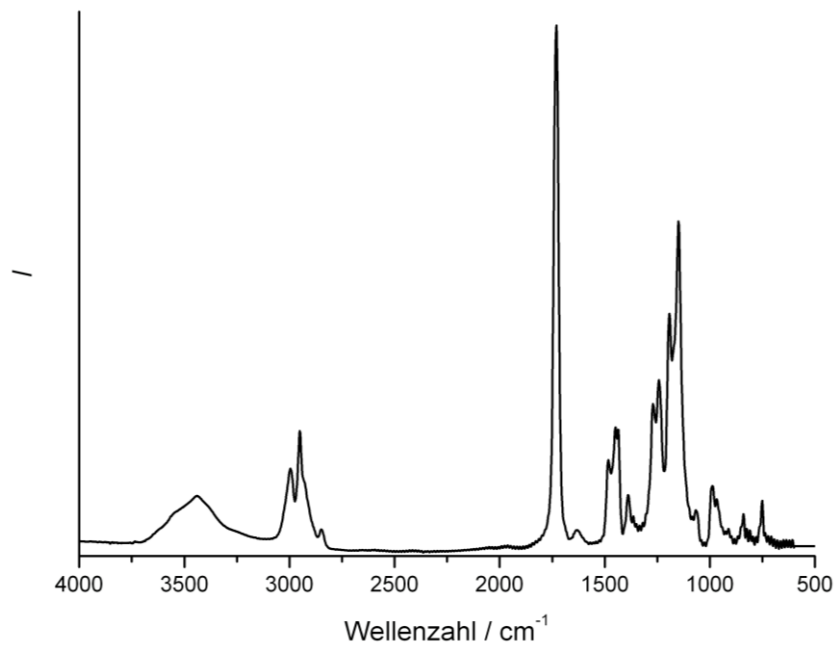


Abbildung 79: IR-Spektrum von PMMA mit 7 % Dynasylan[®] MEMO-funktionalisierten Magnetit-Nanopartikeln

8.3. IR-Spektrum von Magnetit mit Dynasylan[®] MEMO

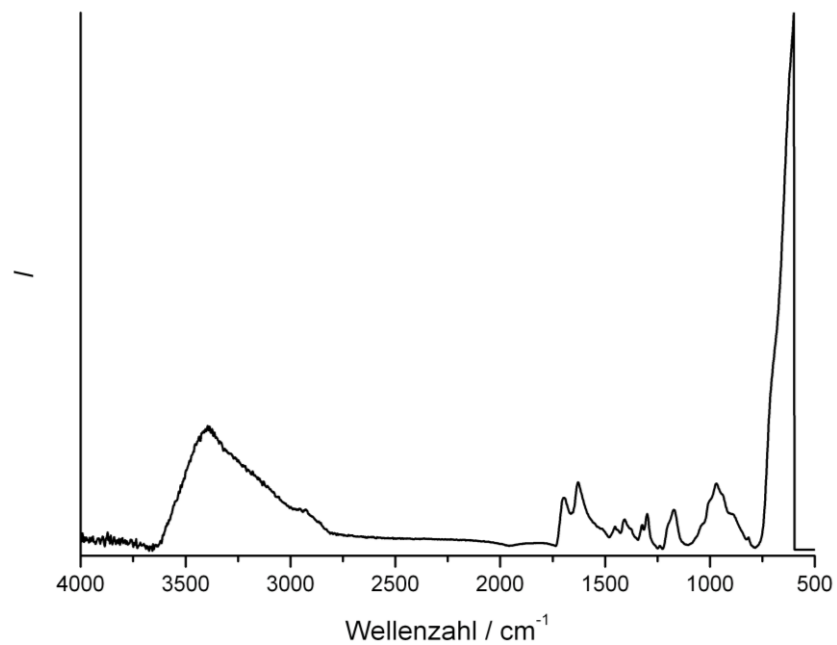


Abbildung 80: IR-Spektrum von Magnetit-Nanopartikeln mit Dynasylan[®] MEMO Funktionalisierung.

8.4. Abkürzungsverzeichnis

6PPD	- N-(1,3-dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylenediamine
acac	- Acetylacetonat
ACM	- Acrylatkautschuk
aq	- gelöst
BPO	- Dibenzoylperoxid
BR	- Butylkautschuk
BSE-Detektor	- Back-Scatter-Electron-Detektor
B _R	- magnetische Remanenz
C	- Konzentration
CBS	- N-Cyclohexylbenzothiazol-2-sulfenamid
CNTs	- Carbon-Nanotubes
CT	- Computertomograph
Cup	- Cupferron
DIK	- Deutsches Institut für Kautschuktechnologie e.V.
DLS	- Dynamische Lichtstreuung
DMF	- Dimethylformamid
DSC	- Dynamic Scanning Calorimetry
Dynasilan MEMO	- 3-Trimethoxysilylpropylmethacrylat
EDX	- energiedispersive Röntgenspektroskopie
EELS	- Elektronenenergieverlustspektroskopie
emu	- electromagnetic unit (Elektromagnetische Einheit)
EPDM	- Ethylen-Propylen-Dienkautschuk
FKM	- Fluorkautschuk
FT-IR	- Fouriertransform-Infrarotspektroskopie
H	- Henry
H _C	- Koerzitivfeldstärke
IPPD	- N-Isopropyl-N'-phenyl-p-phenylendiamin
IR	- Polyisopren
IRHD	- International Rubber Hardness Degree
MAE	- magnetisch aktives Elastomer
MMA	- Methylmethacrylat
MRE	- magneto-rheologische Elastomere
MRF	- magneto-rheologische Flüssigkeiten / Fluide

MRT	- magnetische Resonanz Tomographie
NaOH	- Natriumhydroxid, hier auch wässrige Natronlauge
NBR	-Nitrilbutadienkautschuk
NR	- Naturkautschuk
phr	- per hundred rubber; Masse der Substanz auf gesamte Kautschukmasse normiert
PMMA	- Polymethylmethacrylat
Q / QR	- Sikikonkautschuk
REM	- Raster-Elektronenmikroskop
s	- solid / fest
SBR	- Styrolbutadienkautschuk
Si-208	- n-Octyltriethoxysilan
Si-69	- Bis(triethoxysilylpropyl)tetrasulfid
SQUID	- Superconducting Quantum Interference Device
TEM	- Transmissionselektronenmikroskopie
TEOS	- Tetraethylorthosilikat
TGA	- Thermogravimetrische Analyse
THF	- Tetrahydrofuran
TMAOH	- Tetramethylammoniumhydroxid
TUP	- temperaturunabhängiger Paramagnetismus
XRD	- Röntgen-Diffraktometrie

8.5. Verwendete Formelzeichen

α	= Therm zur Berechnung des kritischen Radius
δ	= Schichtdicke
λ	= Wellenlänge der eingesetzten Strahlung
μ	= Absorptionskoeffizient bei Computertomographie
μ_0	= magnetische Feldkonstante
μ_B	= Bohrsches Magneton ($9,274 \cdot 10^{-24}$ J/T)
μ_r	= relative Permeabilität
Θ	= Beugungswinkel
Θ_0	= Lage des untersuchten Reflexes bei der Scherrer-Gleichung

$\Delta(2\theta)$	= Reflexverbreiterung
ρ	= Dichte
ρ_F	= Dichte des Festkörpers
ρ_W	= Dichte des Wassers bei Versuchstemperatur
σ	= Oberflächenenergie
τ	= Relaxationszeit
χ_{arithm}	= arithmetischer Mittelwert
χ_{mass}	= Massensuszeptibilität
χ_{Vol}	= gemitteltes Volumen
Ω	= molares Volumen
a	= Gitterparameter des kubischen Kristallsystems
a_X	= Aktivität der Komponente X
$A_{P,i}$	= Oberfläche eines Partikels des Durchmessers i
B	= Kraftflussdichte
C	= Konzentration
C	= Curie-Konstante
c	= spezifische Wärmekapazität
ΔC	= Konzentrationsunterschied
C_b	= Konzentration der Lösung
C_{eq}	= Gleichgewichtskonzentration
C_i	= Konzentration der Lösung an der Partikeloberfläche
C_1	= Standardkonzentration der Eisensalze bei der Magnetitsynthese
C_{NaOH}	= Konzentration der Natronlauge
C_{FeClX}	= Konzentration der eingesetzten Eisensalze
c	= Lichtgeschwindigkeit
D	= Diffusionskoeffizient
d	= Netzebenenabstand bzw. Dicke eines Materials
ΔE	= aufgenommene Energie
F	= Kraft
G	= Wachstumsrate von Partikeln
G'_0	= Speichermodul ohne magnetisches Feld
G'_1	= Speichermodul mit magnetischem Feld
ΔG	= Aktivierungsenergie
$\Delta G'$	= Schalteffekt des Speichermoduls G' durch Magnetfelder
$\Delta G'/G'_0$	= prozentualer Schalteffekt des Speichermoduls G' durch

	Magnetfelder
h, k, l	= Miller'sche Indizes
H	= magnetische Feldstärke
h	= Planksches Wirkungsquantum
I	= Intensität
I_0	= Intensität der einfallenden/emittierten Strahlung
J	= magnetische Polarisierung
K	= Scherrer-Formfaktor
K_{AB}	= Gleichgewichtskonstante einer Reaktion von A und B
K_{eff}	= Anisotropiekonstante
k_B	= Boltzmann Konstante ($1,381 \cdot 10^{-13}$ J/K)
k_G	= Geschwindigkeitskonstante der Wachstumsrate
L	= Kristallitgröße in der Scherrer-Gleichung
m	= Masse der Probe
m_0	= Masse des leeren Pyknometers
$m_0(T_0)$	= Anfangsmasse der Probe bei Anfangstemperatur
m_1	= Masse des mit Wasser gefüllten Pyknometers
m_2	= Masse des Pyknometers mit Feststoff
m_3	= Masse des Pyknometers mit Feststoff, gefüllt mit Wasser
$m(T)$	= Masse der Probe bei Temperatur T
m_d	= magnetischer Dipolmoment
$m_{p,j}$	= Masse eines Partikels des Durchmessers j
m_X	= Masse der Substanz X
n	= Beugungsordnung
$N_i; N_j$	= Anzahl der Partikel des Durchmessers i bzw. j
p	= Partialdruck
$p_{Sättigung}$	= Partialdruck einer Substanz in der Sättigung
pH_{Ende}	= pH-Wert am Ende der Reaktion
R	= Radius eines Partikels
r	= Kristallitradius
$R_{kritisch}$	= kritischer Radius
R_N	= Keimbildungsgeschwindigkeit
S	= Grad der Übersättigung einer Lösung
S_n	= spezifische Oberfläche eines Feststoffs

t	= Zeit
t_{90}	= Zeit bis zu 90 % der Festigkeit bei der Vulkanisation
$t_{\text{Alterung}} / t_A$	= Alterungszeit zwischen Reaktionsende und Aufarbeitung
$t_{\text{Zug,NaOH}} / t_{\text{Z NaOH}}$	= Zugabezeit für die Natronlauge
T	= Temperatur
T_C	= Curietemperatur
V	= Volumen
$V_{\text{Fe-Lsg.}}$	= Gesamtvolumen der Eisensalzlösungen
v	= Geschwindigkeit eines Teilchens
Z	= Kernladungszahl

8.6. Magnetische Einheiten und Umrechnungsfaktoren

Tabelle 11: Zusammenfassung der Magnetischen Einheiten und der Umrechnungsfaktoren zwischen CGS-Einheiten und SI-Einheiten (280) (281)

	Symbol	SI Einheit	CGS Einheit	Umrechnungsfaktor
Kraftflussdichte	B	Tesla (T)	Gauss (G)	$1 \text{ T} = 10^4 \text{ G}$
Magnetfeldstärke	H	A/m	Oersted (Oe)	$1 \text{ A/m} = 4\pi/10^3 \text{ Oe}$
Magnetisierung	M	A/m	emu/cm ³	$1 \text{ A/m} = 10^{-3} \text{ emu/cm}^3$
Massen Magnetisierung	σ	Am ² /kg	emu/g	$1 \text{ Am}^2/\text{kg} = 1 \text{ emu/g}$
Magnetischer Moment	m	Am ²	emu	$1 \text{ Am}^2 = 10^3 \text{ emu}$
Volumen Suszeptibilität	κ	Dimensionslos	Dimensionslos	$4\pi \text{ (SI)} = 1 \text{ (cgs)}$
Massen Suszeptibilität	χ	m ³ /kg	emu/Oe·g	$1 \text{ m}^3/\text{kg} = 10^3/4\pi \text{ emu/Oe}\cdot\text{g}$
Permeabilität im Vakuum	μ_0	H/m	Dimensionslos	$4\pi \times 10^{-7} \text{ H/m} = 1 \text{ (cgs)}$

9. Lebenslauf

Persönliche Daten

Geburtsdatum: 29.03.1982
Geburtsort: Hannover
Staatsangehörigkeit: deutsch

Schulausbildung

08/1988 – 06/1992 Grundschole Kaltenweide
08/1992 – 06/2001 Allgemeine Hochschulreife, IGS Langenhagen

Wehrdienst

11/2001 – 09/2002 Wehrdienst in Munster und Hannover

Studium

10/2002 Beginn des Chemiestudiums an der Universität Hannover
01/2005 Vordiplom in Chemie an der Universität Hannover
05/2007 – 11/2007 Diplomarbeit in Chemie an der Universität Hannover,
Anorganische Chemie, Arbeitskreis von
Prof. Dr. Peter Behrens:
„Gezielter Aufbau von hierarchischen Porensystemen“
01/2008 – 08/2012 Promotion am Deutschen Institut für Kautschuk-
technologie e.V.:
„Funktionalisierte, superparamagnetische Magnetit-
Nanopartikel zum Einsatz in polymeren Komposit-
materialien“
09/2012 Stelle als Materialentwickler bei
ContiTech Vibration Control GmbH

10. Liste der wissenschaftlichen Veröffentlichungen

10.1. Texte

- *Gezielter Aufbau von hierarchischen Porensystemen*; Diplomarbeit; Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover, 2007
- Timo Steinke, Ulrike Assmann, Denisá Bellusová, Robert H. Schuster; *Superparamagnetic polymer composites*; 13. Problemseminar "Polymermischungen", Merseburg, 25.-26.03.2009, ISBN 978-3-86829-117-9
- T. Steinke, U. Assmann, D. Bellusova, R. H. Schuster; *Synthesis and Functionalization of Superparamagnetic Nanoparticles for new Polymeric Composites*, Chem. Listy 103, 2009, S. s130-s131
- Timo Steinke, Ulrike Assmann, Denisá Bellusová, Robert H. Schuster; *Synthesis and Functionalization of Superparamagnetic Nanoparticles for new Polymeric Composites*; Nürnberg, 29.06 -02.07.2009, CD
- U. Assmann, A. Bischoff, L. Klafke, T. Steinke, R. H. Schuster; *Property Design of Polymeric Materials by Anisometric and Functional Nanoparticles*; 7th International Symposium on Natural Polymers and Composites, Gramado/RS-Brasilien, 07. 10.09.2010
- T. Steinke, M. Möwes, D. Menzel, T. Alshuth, R. H. Schuster; *Magneto Active Elastomers and their Applications*; Chem. Listy 105, 2011, S. s305-s307
- P. Wagner, T. Steinke, M. M. Möwes, J. McIntyre, D. Menzel, T. Alshuth, R. Schuster; *Synthesis and Characteristics of Magnetic Core-Shell Nanoparticles for Anisotropic Composites*; Chem. Listy 105, 2011, S. s401-s402
- A. Menéndez-Manjón, A. Schwenke, T. Steinke, M. Meyer, U. Giese, P. Wagener, S. Barcikowski; *Ligand-free Gold-Silver Nanoparticle Alloy Polymer Composites Generated by Picosecond Laser Ablation in Liquid Monomer*; Appl. Phys. A DOI 10.1007/s00339-012-7264-0 accepted

10.2. Posterbeiträge

- F. Heinroth, I. Bremer, S. Münzer, T. Steinke, P. Behrens, C. Reinhardt, S. Passinger, Ch. Orth, B. Chichkov; *Microstructured templates produced using femtosecond laser pulses as templates for the deposition of nanoporous silicas*; LNQE - Nanoday, Hannover, 27.09.2007 (1. Platz beim Posterpreis)
- T. Steinke, U. Assmann, D. Bellusova, R. H. Schuster; *Synthesis and Functionalization of Superparamagnetic Nanoparticles for new Polymeric Materials*; 8th KHK, Hannover, 26.-28.11.2008

- U. Assmann, T. Steinke, R. H. Schuster; *Electrospun Fibers as Reinforcing Agents*; 8th KHK, Hannover, 26.-28.11.2008
- T. Steinke, U. Assmann, D. Bellusova, R. H. Schuster; *Synthesis and Functionalization of Superparamagnetic Nanoparticles for new Polymeric Composites*; 13. Problemseminar "Polymermischungen", Merseburg, 25.-26.03.2009
- T. Steinke, U. Assmann, D. Bellusova, R. H. Schuster; *Synthesis and Functionalization of Superparamagnetic Nanoparticles for new Polymeric Composites*; PMA 2009, Bratislava (Slowakei), 20.-23.04.2009
- T. Steinke, U. Assmann, D. Bellusova, R. H. Schuster; *Synthesis and Functionalization of Superparamagnetic Nanoparticles for new Polymeric Composites*; IRC 2009, Nürnberg, 29.06.-02.07.2009
- C. Baumanis, M.E. Schweinefuß, R. Dillert, T. Steinke, D.W. Bahnemann; *α -Fe₂O₃ and its Application as a Photocatalyst for the Reduction of Redox Indicators*; SP3, Glasgow (Schottland), 12.-14.04.2010 (3. Platz beim Posterpreis)
- P. Wagner, T. Steinke, M. M. Möwes, J. McIntyre, D. Menzel, T. Alshuth, R. Schuster; *Synthesis and Characteristics of Magnetic Core-Shell Nanoparticles for Anisotropic Composites*; PMA 2011, Bratislava (Slowakei), 12.-14.04.2011

10.3. Vorträge

- T. Steinke, A. Misiun, U. Wangenheim, T. Alshuth, R. H. Schuster; *Functional Magnetic Elastomers and their Applications*; 9th KHK, Hannover, 03.-05.11.2010
- T. Steinke, M. Möwes, D. Menzel, T. Alshuth, R. H. Schuster; *Magneto Active Elastomers and their Applications*; PMA 2011, Bratislava (Slowakei), 12.-14.04.2011