

Magnetoaktive Polymerhybridsysteme: Darstellung, Phasenverhalten und Grenzflächenaktivität

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Heinrich-Heine-Universität

vorgelegt von

Andreas Kaiser

aus Düsseldorf

Februar 2009

Aus dem Institut für Organische Chemie und Makromolekulare
Chemie
der Heinrich-Heine-Universität

Gedruckt mit der Genehmigung der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
Heinrich-Heine-Universität

Referentin: Dr. Annette M. Schmidt
Korreferent: Prof. Dr. Helmut Ritter

Tag der mündlichen Prüfung: 29.04.2009

**Magnetoaktive Polymerhybridsysteme:
Darstellung, Phasenverhalten und
Grenzflächenaktivität**

Dissertation

von

Andreas Kaiser

Danksagung

Frau Dr. Annette M. Schmidt danke ich für die stets engagierte Betreuung dieser Arbeit. Besonders bedanken möchte ich mich für das Vorleben wissenschaftlicher Denk- und Arbeitsweise, die sich häufig in Form konstruktiver Diskussionen gezeigt hat, auch dann, wenn das kostbare Gut Zeit knapp wurde.

Herrn Prof. Dr. Helmut Ritter danke ich für die für ihn selbstverständliche Übernahme des Korreferates und für die Gastfreundschaft in seinem Institut.

Zahlreichen ehemaligen und aktuellen Kommilitonen und Kollegen des Institutes habe ich vieles zu verdanken, sei es durch die gute und vorbildliche Arbeitsatmosphäre in Labor 35, fachliche Diskussionen, Hilfe in Computerfragen oder Unterstützung in der Analytik. Besonders erwähnen möchte ich alle Nanogirls und -boys, sowie: Patricia Bach, Maria Beuer, Dr. Jens Bietz, Dr. Alenka Dimec, Thorsten Gelbrich, Gernot U. Marten, Bernd Müller, Dr. Sebastian Sinnwell, Dr. Andrew J. Smith und Dr. Christopher Steffens. Taina Trellenkamp danke ich für das Korrekturlesen dieser Arbeit. Thorsten und Ulf danke ich für ihre stete Hilfsbereitschaft und für die mir oft verliehene Mobilität. Nicht unerwähnt bleiben soll an dieser Stelle das große Engagement meiner Kollegen bei der Organisation von Waffelrunden, Weihnachtsmärkten und -feiern sowie zahlreicher Schnitzelabende. Haltet die Friteuse in Ehren!

Im Laufe der Jahre haben mich viele fleißige Studenten bei der praktischen Arbeit unterstützt. Dafür möchte ich herzlich danken: Mathias Feyen, Philip Bialach, Moritz Winkler, Yixian Chen, Arkus Maciollek und Kathleen Gollnisch.

Tingting Liu, RWTH Aachen, danke ich für Unterstützung bei der Durchführung von FPIA-Messungen, Christian Schlemmer, IMTEK Freiburg, für das Anfertigen von TEM-Aufnahmen, sowie Prof. Dr. Walter Frank, Universität Düsseldorf, für das zur Verfügungstellen des HF-Generators. Allen Kooperationspartnern und Kollegen des DFG SPP 1104 möchte ich sehr für die konstruktive Zusammenarbeit danken. Dabei sei besonders Dr. Robert Müller und Dr. Silvio Dutz, IPHT Jena, für das Anfertigen von VSM-Messungen gedankt.

Meiner Mutter und Hans, meinen Geschwistern, meiner gesamten Familie, meinen Freunden und Christiane danke ich von Herzen dafür, dass sie mich bis jetzt auf meinem Lebensweg begleitet und unterstützt haben.

Abstract

Advanced magnetoactive polymer hybrid systems have been synthesized and characterized thoroughly. The work focused on the investigation of the interaction of hybrid materials with each other as well as with high-frequency electromagnetic fields.

Polystyrene-coated magnetic nanoparticles were synthesized by application of surface-initiated ATRP, resulting in brush structures due to the anchoring of the polymeric chains on the particle surface in combination with a high grafting-density. Kinetic investigations showed that despite the initially heterogeneous reaction conditions a controlled/“living“ character of the polymerisation was found. The hydrodynamic diameter of the brush particles is controlled by appropriate monomer concentrations and the chosen reaction time. Transfer of the polystyrene-coated particles into a θ -solvent leads to the formation of systems that reveal a temperature dependent dispersion behaviour. The dispersion behaviour of surface-attached polystyrene was investigated and could be compared to the dispersion behaviour of free polystyrene. Volume-transition of the polymeric shell in the θ -state has been monitored as well as the phase separation process during passing the critical solution temperature for higher concentration regimes. In contrast to the volume transition, the critical solution temperature depends on the concentration and the molar mass. Magnetoactive Pickering emulsions have been obtained by mixing the thermoreversible dispersions with water. A direct influence of solid concentrations on the size of the dispersed droplets was shown by the application of microscopical methods.

By the application of high frequency alternating magnetic fields, the heat generation and transfer in magnetic nanoparticles was investigated for different thermoresponsive systems. The release of model substances from thermoresponsive dispersions and Pickering-emulsions was shown by heat generation. For the Pickering emulsions, substance release was triggered by the alternating field selectively, whereas the release was not observed by conventional heating. Incorporation of the magnetic nanoparticles in liquid crystal elastomers resulted in a novel type of remote-controlled actuators. We investigated reversible contractions under the influence of alternating magnetic fields in dependence of particle concentration and applied field strength. Additionally, heat transfer mechanisms on the nanoscale were investigated.

Zusammenfassung

Es wurden neuartige magnetoaktive Polymerhybridsysteme hergestellt und untersucht. Im Mittelpunkt standen dabei die Wechselwirkung der Hybridmaterialien untereinander sowie mit hochfrequenten elektromagnetischen Wechselfeldern.

Magnetische Nanopartikel wurden mittels einer oberflächeninitiierten ATRP mit einer Polystyrolhülle versehen. Die Verankerung der Polymerketten auf der Partikeloberfläche mit einer hohen Belegungsdichte führten zur Ausbildung von Bürstenstrukturen. Kinetische Untersuchungen ergaben, dass die Reaktion trotz zu Beginn heterogener Reaktionsbedingungen nach einem kontrollierten/“lebenden“ Mechanismus abläuft. Der hydrodynamische Durchmesser konnte über Monomerkonzentrationen und Reaktionszeiten gesteuert werden. Nach Überführung der polystyrolumhüllten Partikel in ein θ -Lösemittel wurden Systeme erhalten, die ein temperaturabhängiges Dispersionsverhalten zeigen. Der Volumenübergang der Polymerhülle im θ -Zustand sowie der bei höheren Konzentrationen auftretende Phasenübergang bei der kritischen Lösungstemperatur wurden untersucht und mit dem Dispersionsverhalten freien Polystyrols verglichen. Das kritische Lösungsverhalten ist im Gegensatz zum Volumenübergang konzentrations- und molmassenabhängig. Bei Mischung der thermoreversiblen Dispersionen mit Wasser erhält man ternäre Systeme, in denen die Bildung magnetoaktiver Pickering-Emulsionen untersucht wurde. Ein direkter Einfluss der Feststoffkonzentration auf die Größe der dispersen Tropfen konnte mittels mikroskopischer Methoden gezeigt werden.

Die Wärmeerzeugung in der direkten Umgebung magnetischer Nanopartikel durch Wechselwirkung mit hochfrequenten Feldern wurde unter Verwendung verschiedener thermoresponsiver Systeme untersucht. Aus thermoreversiblen Polymerhybriddispersen sowie aus Pickering-Emulsionen konnte durch Temperaturerhöhung im Wechselfeld die Freisetzung von Modellsubstanzen gezeigt werden. Im Falle der Emulsionen wird die Freisetzung selektiv durch das Magnetfeld ausgelöst und bei konventioneller Erwärmung nicht beobachtet. Durch Einbau magnetischer Nanopartikel in flüssigkristalline Elastomernetzwerke wurden berührungslos schaltbare Aktuatoren hergestellt. Hier konnten reversible Längenänderungen unter Einfluss von Wechselfeldern untersucht sowie Kenntnisse zur Wärmeübertragung auf der Nanoskala erhalten werden.

*Nicht das Vielwissen sättigt die Seele, sondern das Verspüren und Verkosten
der Dinge von innen her.*

Ignatius von Loyola

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Synthese nanoskaliger Polymerhybridsysteme	1
1.1.1	Herstellung superparamagnetischer Nanopartikel und ihrer Dispersionen	1
1.1.2	Oberflächeninitiierte Polymerisation zur Funktionalisierung von Grenzflächen	6
1.2	Stimulisensitive Materialien	11
1.2.1	Thermoresponsive Systeme	11
1.2.2	Magnetoresponsive Systeme	16
1.3	Polymere und Partikel an Grenzflächen	19
1.3.1	Polymerbürsten	19
1.3.2	Feststoffstabilisierte Emulsionen	20
2	Aufgabenstellung	23
3	Überblick der Veröffentlichungen	25
3.1	Herstellung von Polymerbürstenpartikeln mittels SIP	26
3.1.1	Synthese und Struktur der Hybridbürstenpartikel	26
3.1.2	Kinetische Untersuchungen zur oberflächeninitiierten ATRP von Styrol	31
3.2	Polymere und Partikel an Grenzflächen	33
3.2.1	Phasenverhalten von Bürstenpartikeln in einem θ -Lösemittel	33
3.2.2	Feststoffstabilisierte Emulsionen	37
3.3	Magnetische Erwärmbarkeit	40
3.4	Magnetoaktive Flüssigkristalline Elastomere	44
4	Zusammenfassung	49
	Literaturverzeichnis	53

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	63
Symbolverzeichnis	65
Anhang	69

1 Einleitung

Die einsetzende Industrialisierung im vorletzten Jahrhundert sowie der Anstieg der Bevölkerungszahlen und die damit erwachsenen Bedürfnisse durch Verknappung der natürlichen Ressourcen haben wesentlich zur Entwicklung der Chemie und ihrem Erfolg als anwendungsorientierte Naturwissenschaft beigetragen. Zu den Meilensteinen der von Chemikern im 19. und 20. Jahrhundert produzierten Güter zählen Kunstdünger, Sprengstoffe, Teer- und Farbstoffe, fotografische Materialien sowie Medikamente. Auch wenn man „Kunststoffe“ bereits einige hundert Jahre zuvor verwendete, so z. B. in der Malerei zur Erzeugung neuer Farbstoffe, wurde die Chemie der Kunststoffe erst durch H. Staudinger in den 1920er Jahren wissenschaftlich korrekt als Makromolekulare Chemie definiert. Eines der ersten Beispiele für den Ersatz natürlicher Materialien durch Kunststoffe ist die Verwendung von Zelluloid anstelle von Elfenbein für Billardkugeln. Während die Polymerchemie von diesen Anfängen bis weit ins 20. Jahrhundert hinein ihre Motivation genau in dem Ersatz natürlicher Ressourcen durch kostengünstige, massenhaft zu produzierende Materialien fand,^[1, 2] haben sich in jüngster Zeit vermehrt die Entwicklung nanostrukturierter bzw. „intelligenter“ Polymermaterialien und die damit verbundenen Reaktionsmechanismen als zukunftsweisend herausgestellt. Ein Fokus liegt auf der Erforschung von Materialien an der Schnittstelle zwischen Polymer- und anorganischer Chemie, sogenannter Polymerhybridsysteme.

1.1 Synthese nanoskaliger Polymerhybridsysteme

1.1.1 Herstellung superparamagnetischer Nanopartikel und ihrer Dispersionen

Die Herstellung magnetischer Kolloide stößt in vielen Bereichen der Wissenschaft auf reges Interesse.^[3-6] Heute kennt man zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten dieser Systeme in der Biomedizin (bildgebende Verfahren, drug delivery),

der magnetischen Separation, im Bereich der Sensorik, als Speichermedien oder der Katalyse. Neben der eigentlichen Partikelherstellung ist die Modifizierung der Partikeloberfläche von Bedeutung, da zum einen Agglomeration verhindert wird und zum anderen gezielt weiteren Funktionalitäten eingeführt werden können.

Bei der Herstellung nanopartikulärer Systeme kann grundsätzlich unterschieden werden in sogenannte *top-down* und *bottom-up* Herangehensweisen. Zu der erstgenannten Strategie zählen das Mahlen, Behandlung mit Ultraschall oder lithographische Methoden. So werden z. B. makrokristalline Materialien solange in einer Kugelmühle behandelt, bis die gewünschte Größe der Partikel eingestellt ist. Der Nachteil dieser Methode ist häufig in langen Reaktionszeiten, der breiten Größenverteilung oder der mangelnden Kontrolle der Oberflächenchemie begründet. Letztere ist aber in der Nanotechnologie aufgrund des hohen Verhältnisses Oberfläche zu Volumen von entscheidender Bedeutung.

Verbreiteter ist der *bottom-up* Zugang. Der *bottom-up* Zugang bietet Vorteile wie die bessere Einstellbarkeit der Partikelgröße, der Größenverteilung, der Kristallinität sowie der Geometrie der Partikel. Hier zählen zu den gängigen Methoden die Herstellung in vorgegebenen Geometrien (z. B. in Mikroemulsionen), die Reduktion von Metallsalzen und die Thermolyse von metallorganischen Vorläufern, Fällungsreaktionen und außerdem Hydrothermalsynthesen. Die Funktionalisierung der Partikel erfolgt z. B. durch Ligandenaustausch mit Polymeren oder durch oberflächeninitiierte Polymerisation (s. Abschnitt 1.1.2). Verwendete Materialien sind u. a. die Übergangsmetalle Eisen und Cobalt, Legierungen sowie die Oxide Magnetit (Fe_3O_4), Maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) und weitere Ferrite.

Metallische Partikel Die thermische Zersetzung metallorganischer Verbindungen in hochsiedenden Lösemitteln erlaubt die Herstellung monodisperser magnetischer Nanokristalle.^[7] Enge Größenverteilungen sind sowohl bei anwendungsorientierten Arbeiten als auch bei grundlegenden Untersuchungen physikochemischer Eigenschaften von Interesse. Zur Herstellung metallischer Nanopartikel finden die drei ferromagnetischen Elemente der Eisengruppe (8. Nebengruppe) Verwendung: Eisen, Cobalt und Nickel. Cobalt ist aufgrund seiner magnetischen, elektrischen und katalytischen Eigenschaften für technische Anwendungen ein vielfach geeignetes Material. Erste Arbeiten zur Herstellung von Cobaltnanopartikeln machten sich die thermolytische Zersetzung von metallorganischen Vorläufern zunutze.^[8, 9] Thomas gelang durch Thermolyse von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ die

Herstellung von Partikeln im Bereich von 2 nm bis 30 nm. Hess erweiterte den Größenbereich bis auf 100 nm. Größe und Form der Co-Partikel kann durch geeignete Wahl der Vorläuferverbindungen, der zugesetzten Tenside und der Reaktionstemperatur gesteuert werden. Geeignete metallorganische Verbindungen sind z. B. Cupferronate^[10] oder Carbonyle.^[11–14] Puentes et al. zeigen nach Zersetzung von Dicobaltoctacarbonyl $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und Verwendung von Ölsäure und Trioctylphosphinoxid die Herstellung von Cobaltpartikeln und -stäbchen.^[15, 16] Eine elegante Kontrolle der Partikeldurchmesser im Bereich von 3 nm bis 11 nm ist durch Zusatz von Aluminiumalkylen möglich.^[11, 12, 17] Unter milden Bedingungen (Verwendung synthetischer Luft) konnten engverteilte Partikel mit einer vor weiterer Oxidation schützenden Oxidhülle versehen werden, so dass relativ luftstabile magnetische Flüssigkeiten erhalten werden.

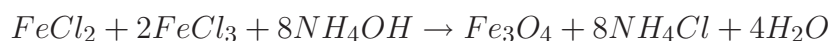
Durch Verwendung von Ölsäurederivaten wie Ricinolsäure können in situ funktionale Eisennanopartikel mittels sonochemischer Methoden dargestellt werden. Eisenpentacarbonyl ($\text{Fe}(\text{CO})_5$) wird in Gegenwart von PVP oder Ölsäure bei Raumtemperatur zersetzt, wobei Fe-Nanopartikel mit Durchmessern von 3 nm bis 8 nm entstehen.^[18] Die Gruppe um Gedanken konnte unter Einsatz von Ultraschall Fe-PS Kompositmaterialien herstellen.^[19] Hyeon zeigte die Herstellung monodisperser Fe-Partikel mit Durchmessern von 4 nm bis 20 nm durch Thermolyse von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ bei 100 °C mit Ölsäure.^[20] Metalllegierungen bei der Verwendung magnetischer Nanopartikel sind wegen ihrer magnetischen Anisotropie, erhöhter magnetischer Suszeptibilität und einer hohen Koerzivität z. B. als Speichermedien von Interesse. Engverteilte FePt-Nanopartikel wurden von Sun et al. durch Reduktion von Platinacetylacetonat und Thermolyse von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in der Gegenwart von Ölsäure und anderer Stabilisatoren hergestellt.^[21] Shevchenko et al. stellten engverteilte CoPt_3 -Partikel durch ähnliche Vorläuferverbindungen bis zu 7 nm her und zeigten deren Anordnungen in zwei- und dreidimensionalen Strukturen.^[22]

Oxide, Ferrite Übergangsmetalloxide stellen eine wichtige Verbindungsklasse in der Synthese magnetischer Nanopartikel dar, da sie neben einem sehr breiten Repertoire an Strukturen und Eigenschaften^[23–25] eine im Vergleich zu den metallischen NP bessere Temperaturbeständigkeit und geringere Oxidationsempfindlichkeit besitzen. Außerdem sind sie toxikologisch weniger bedenklich als die erstgenannten. Anwendung finden unter den magnetischen Oxiden insbesondere die Ferrite z. B. als Speichermedien oder in magnetischen Flüssigkeiten.

Ferrite sind aufgrund ihrer magnetischen Eigenschaften wichtige technische Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung MeFe_2O_4 mit $\text{Me} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cd}$. Die Kristallstruktur ist die eines inversen Spinells. Die Anionen bilden eine kubisch dichteste Packung, die Fe^{2+} -Ionen sitzen in oktaedrischen Lücken, die Fe^{3+} -Ionen sitzen zur Hälfte in tetraedrischen und zur anderen Hälfte in oktaedrischen Lücken.^[26] Es erfolgt ein schneller Elektronenaustausch zwischen den Fe^{2+} -Ionen und den Fe^{3+} -Ionen, der den Ferriten Halbleitereigenschaften verleiht.

Zur Synthese von Ferritpartikeln gibt es zahlreiche Methoden und Veröffentlichungen. Hier spielt ebenfalls die thermische Zersetzung organischer Vorläuferverbindungen eine Rolle. So konnte z. B. die Gruppe um Hyeon zeigen, dass sich monodisperse $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Nanokristallite im Bereich von 13 nm in einer zweistufigen Synthese, bestehend aus der Zersetzung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und anschließender milder Oxidation, herstellen lassen.^[20] Durch Thermolyse von Vorläuferverbindungen, die kationische Metallzentren enthalten, können direkt oxidische Partikel hergestellt werden. Nach Sun et al. führt die Zersetzung von Eisen(III)-acetylacetonat mit Tensiden zur Bildung monodisperser Fe_3O_4 -Partikel.^[27] Eine weitere Methode zur Erzeugung monodisperser Eisenoxidpartikel wurde von Park et al. vorgestellt.^[28] Eisen(III)-chlorid als Vorläufer in Kombination mit Natriumoleat können in situ zur Bildung eines Eisenchelatkompleses genutzt werden. Dieser führt bei thermischer Zersetzung zur Bildung von Eisenoxidpartikeln im Größenbereich von 5 nm bis 22 nm. Die Größe kann z. B. über die Zersetzungstemperatur gesteuert werden.

Neben der Methode der thermischen Zersetzung werden oxidische Eisenpartikel häufig durch Fällungsmethoden gewonnen. Fe^{2+} - und Fe^{3+} -Salze werden durch Zugabe einer Base (oder umgekehrt) in einer Inertgasatmosphäre zu $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ - oder Fe_3O_4 -Partikeln umgesetzt. Eine einfache und reproduzierbare Methode zur Herstellung von Magnetit ist die nasschemische Fällung von Eisen(II)- und Eisen(III)-salzen, die in untenstehender Gleichung gezeigt ist. Erste Arbeiten, bei denen die Fällung im alkalischen Medium verwendet wurde, gehen auf Elmore zurück^[29] und wurden u. a. von Cabuil et al. weiterentwickelt.^[30, 31]



Dispersionen magnetischer Nanopartikel

Dispersionen magnetischer Nanopartikel finden als magnetische Flüssigkeiten oder sogenannte Ferrofluide Verwendung. Diese spielen bereits heute eine Rolle in technischen Anwendungen wie z. B. als Kühl- und Dichtmittel sowie in Dämpfungssystemen. Im biomedizinischen Bereich sind magnetische Dispersionen vielversprechende Ausgangsmaterialien zur Herstellung neuartiger Wirkstoffe in der Theragnostik. Hier sind die Detektion und Separation von z. B. Proteinen von Interesse. Als Kontrastmittel in bildgebenden Verfahren (MRI), in Wirkstofffreisetzungssystemen sowie in der Hyperthermie können magnetische Nanopartikeldispersionen zur Weiterentwicklung beitragen. Dispersionen magnetischer Nanopartikel sind Destabilisierungsprozessen ausgesetzt. Bei der Verwendung von Partikeln von typischerweise 5 - 50 nm Durchmesser spielen magnetische Wechselwirkungskräfte, van-der-Waals-Kräfte sowie die Gravitation eine wichtige Rolle und wirken sich somit auf die Langzeitstabilität der Dispersionen aus. Die Stabilität von Partikeln, sofern sie nicht geschützt sind, hängt unmittelbar von ihrer Energie im Schwere- bzw. Magnetfeld und somit direkt von ihrem Durchmesser ab. Ein Überblick über das Wechselwirkungspotential stabilisierender und destabilisierender Kräfte als Funktion des normierten Partikelabstandes $l = 2\delta/d$ ist in Abb. 1.1 gezeigt.^[32]

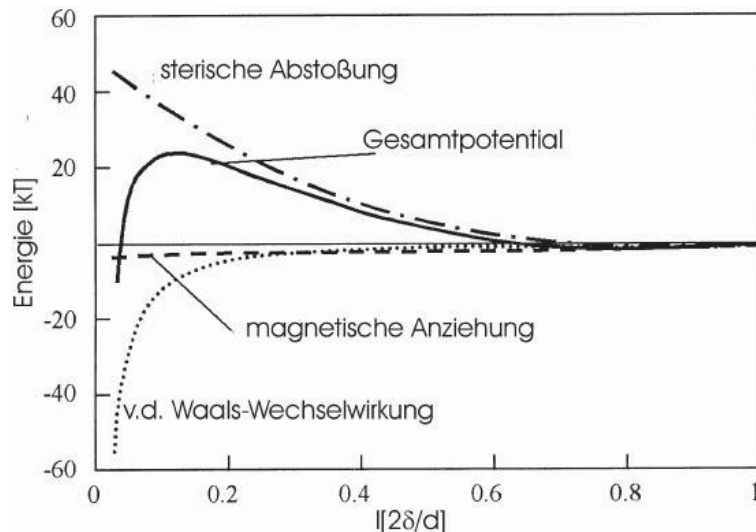


Abb. 1.1: Wechselwirkungspotential zweier Fe_3O_4 -NP, $d_c = 10$ nm, Hülldicke = 2 nm, Wiedergabe mit Genehmigung aus ^[32], ©2002 Springer-Verlag

Damit sich die destabilisierenden Kräfte nicht auswirken können, muss ein Mindestabstand der Partikel gewährleistet sein, da so ein effektives Auswirken der

oben beschriebenen Kräfte ausbleibt und Agglomeration und Sedimentation verhindert werden kann. Obwohl bei Teilchen mit einem Durchmesser unterhalb 10 nm die thermische Energie (Brownsche Molekularbewegung) eine Sedimentation verhindert, würden van-der-Waals-Kräfte und magnetische Wechselwirkungskräfte zu einer Agglomeration und somit zu einer effektiven Erhöhung des Durchmessers führen.^[33] Somit muss ein Kontakt der Teilchen verhindert werden. Bereits bei Verringerung des Abstands zweier Teilchen um weniger als die doppelte Hüllstärke erzeugen die oberflächengebundenen Moleküle eine Abstoßung, die den Kontakt der Teilchen verhindert. Um dies zu erreichen, können magnetische Nanopartikel elektrostatisch oder sterisch stabilisiert werden. Historisch bedeutende Arbeiten von Papell zur Herstellung von Ferrofluiden zeigen die Möglichkeit der elektrostatischen Stabilisierung.^[34] Bei der Stabilisierung auf sterischem Wege werden klassische Tenside oder Polymere auf Partikeloberflächen gebracht. Finden Polymere zur Stabilisierung Verwendung, erfolgt die Anbindung durch Chemi- oder Physisorption. Polymere können über funktionelle Gruppen auf Magnetitpartikeln gebunden werden, wie z. B. Carboxygruppen, Phosphate oder Sulfate.^[23] Die Polymere können außerdem zur Einbringung von Funktionalitäten genutzt werden. Die im folgenden beschriebene oberflächeninitiierte Polymerisation erlaubt die Herstellung polymerumhüllter Nanopartikel.

1.1.2 Oberflächeninitiierte Polymerisation zur Funktionalisierung von Grenzflächen

Bei der Entwicklung neuartiger Polymerhybridmaterialien spielt die Funktionalisierung von Grenzflächen eine zentrale Rolle. Die oberflächeninitiierte Polymerisation (SIP) erlaubt im Gegensatz zu den *grafting-to*-Methoden den Aufbau dichter Polymerstrukturen auf Grenzflächen und hat sich zu einer verbreiteten Methode entwickelt.^[35–39] Nahezu alle bis heute bekannten Polymerisationsmethoden werden im Bereich der SIP angewendet, darunter die freie radikalische Polymerisation (FRP)^[40–42], die „lebende“ radikalische Polymerisation (LRP)^[43–51], anionische^[52–54] und kationische^[55, 56] Polymerisation, sowie die ringöffnende (ROP)^[57, 58] und die ringöffnende Metathese-Polymerisation (ROMP).

Großes Interesse finden die kontrollierten/„lebenden“ Polymerisationsmethoden, da sie eine gute Strukturkontrolle der Polymere bieten. Im folgenden soll

so dass die Radikalkonzentration im Laufe der Reaktion gering gehalten wird. Läuft der Aktivierungs- und Deaktivierungsschritt häufig genug ab, haben alle Ketten die gleiche Wachstumswahrscheinlichkeit, was zum Aufbau von Polymeren mit kleinen Polydispersitäten und gut einstellbaren Molmassen führt. Die Art der verwendeten Endgruppe X bestimmt schließlich den Typ der LRP. Die gängigsten Beispiele hierfür sind stabile Nitroxide in der „nitroxide-mediated polymerization“ (NMP),^[59] Halogene in Verbindung mit Übergangsmetallsalzen in der „atom transfer radical polymerization“ (ATRP)^[43–49, 56, 60, 61] und Dithioester in der „reversible addition-fragmentation chain transfer“ (RAFT) Polymerisation.^[50, 51]

Die aufgezählten LRP-Methoden werden in der oberflächeninitiierten Polymerisation entweder unter Immobilisierung eines herkömmlichen Initiators oder von schlafenden Spezies auf der Oberfläche angewendet. Diese Spezies sind z. B. Chlorobenzyl- oder Haloesterverbindungen in der ATRP. Grundsätzlich unterscheidet sich die SIP von der homogenen Lösungspolymerisation dadurch, dass die initiierenden Spezies auf einer Oberfläche sitzen. Diese Oberfläche wird ggf. von Polymerketten durch Physisorption belegt und der Initiator somit dem Reaktionsgleichgewicht entzogen. Bei der SIP stellt sich demnach die Frage, wie effizient die Initiierung durch oberflächengebundene Spezies ist, bzw. wie viele der zur Verfügung stehenden Initiatormoleküle tatsächlich eine Polymerkette starten. Dies hat unmittelbar Einfluß auf die Belegungsdichte. Ein weiteres Problem kann die räumliche Nähe der radikalischen Spezies auf der Oberfläche darstellen, da so Terminierungsreaktionen gefördert werden.

Unter den kontrollierten/„lebenden“ Methoden der SIP hat sich die ATRP als eine gängige und robuste Methode bewährt. Die ATRP wurde von verschiedensten Materialien aus durchgeführt, so von flachen SiO_2 -Oberflächen,^[62–67] von porösen Materialien^[68] und von nanoskaligen Partikeln.^[69–72] Zum Zeitpunkt der Aufnahme der Arbeiten zu dieser Dissertation gab es einige Arbeiten zur Oberflächenfunktionalisierung von Eisenoxidpartikeln mit ATRP-Initiatoren und anschließender ATRP von Styrol.^[44, 45] Später wurden diese ergänzt durch kinetische Untersuchungen zur homogen geführten SIP von Styrol.^[73, 74] Eine der ersten Synthesen zur kontrollierten Umhüllung magnetischer Eisenoxidpartikel mit Polystyrol wurde von Vestal und Zhang vorgestellt, die in Abb. 1.3 schematisch dargestellt ist.^[44]

Die gezeigte Syntheseroute ist ein Beispiel für die Anbindung eines für die ATRP geeigneten Initiators mit einer Säurefunktion (3-Chlorpropionsäure) auf der

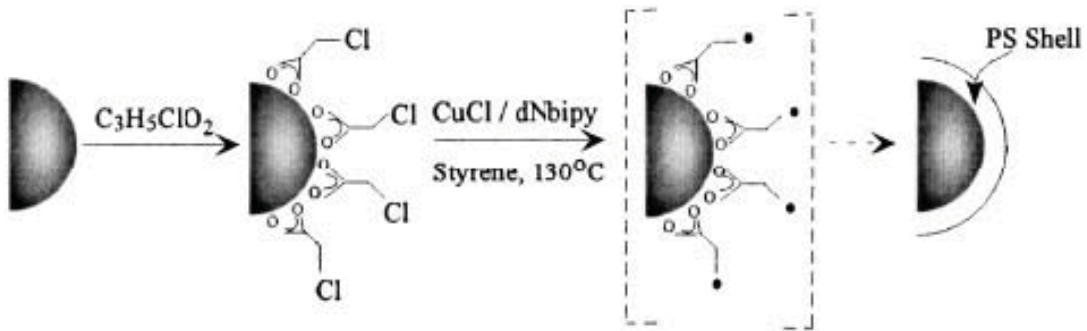


Abb. 1.3: Herstellung von MnFe₂O₄@PS-Partikeln durch SIP von Styrol, Wiedergabe mit Genehmigung aus^[44], ©2002 ACS

Oberfläche von MNPs und eine sich anschließende oberflächeninitiierte ATRP. Um einen kontrollierten Aufbau von oberflächengebundenen Polymerhüllen zu ermöglichen, sind kinetische Untersuchungen der SIP notwendig, die im folgenden Abschnitt vorgestellt werden.

Kinetik der „lebenden“ radikalischen Polymerisation

Die kinetischen Prozesse bei der homogenen ATRP von Styrol in Masse und in Lösung wurden hauptsächlich von den Arbeitsgruppen um Matyjaszewski und Percec untersucht.^[60, 75–78] Wie im vorhergehenden Abschnitt gezeigt, wird die Konzentration an freien Radikalen in der LRP gering gehalten, um Disproportionierungs- und Rekombinationsabbrüche weitgehend zu vermeiden. Die ATRP unterliegt dem von Fischer beschriebenen „persistent radical effect“ (PRE).^[79] Beim PRE werden die vorhandenen Radikalspezies nach ihrer Lebensdauer in beständige („persistent“, dies sind die Cu(II)-spezies) und kurzlebige („transient“, dies sind die Radikale) Spezies unterschieden. Zu Beginn der Reaktion nimmt die Konzentration beider Radikalspezies zu. Bei genügend hoher Radikalkonzentration dominieren Übertragungs- und Abbruchreaktionen. Da diese zur Verminderung der „transient“-Radikale im Gleichgewicht führen und die Konzentration der „persistent“-Radikale zunimmt, wird das Reaktionsgleichgewicht gem. Abb. 1.2 auf die Seite der schlafenden Spezies verschoben und so schließlich die „lebende“/kontrollierte Polymerisation ermöglicht. In der Regel sind die Molmassen gut über das Verhältnis $[M]_0 / [I]$ einstellbar und es werden enge Molmassenverteilungen mit PDI < 1,5 erzielt. Der typische Verlauf des Umsatzes ist schematisch in Abb.1.4 in linearer und halblogarithmischer

1 Einleitung

Form aufgetragen. In den semilogarithmischen Auftragungen $\ln([M]_0/[M])$ gegen die Reaktionszeit t werden lineare Zusammenhänge gefunden, was auf eine statische Konzentration aktiver Radikalspezies während der untersuchten Reaktionsdauer schließen läßt.

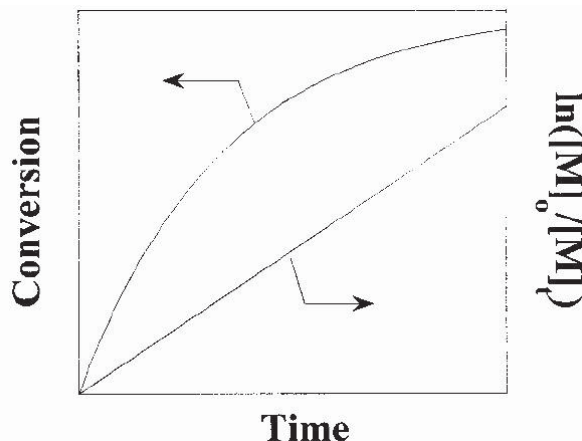


Abb. 1.4: Schematischer Verlauf des Umsatzes und von $\ln([M]_0/[M])$ für die ATRP, abgedruckt mit Genehmigung aus ^[80], ©2001 ACS

Der lineare Anstieg des Umsatzes mit der Zeit läßt auf eine Reaktion pseudo-1. Ordnung bezogen auf die Monomerkonzentration schließen. Unter Annahme von „steady-state“-Bedingungen, d. h. $[P^*] = \text{const.}$, folgt für die Geschwindigkeitskonstante der Polymerisation folgender Zusammenhang, so dass sich aus der Steigung in o. g. semilogarithmischen Auftragungen direkt $k_p[P^*]$ berechnen läßt:

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]} = k_p[P^*]t \quad \text{Gl. (1.1)}$$

- $[M]_0$: Anfangsmonomerkonzentration
- $[M]$: Monomerkonzentration zum Zeitpunkt t
- k_p : Geschwindigkeitskonstante des Kettenwachstums
- $[P^*]$: Konzentration der aktiven Radikalspezies
- t : Reaktionszeit

Für die homogene ATRP von Styrol werden in der Regel ein linearer Anstieg der Molmasse mit dem Umsatz, eine gute Einstellbarkeit der Molmasse und enge

Molmassenverteilungen beschrieben. Übertragungs- und Terminierungsreaktionen spielen eine untergeordnete Rolle, so dass auf eine „lebende“/kontrollierte radikalische Polymerisation geschlossen werden kann.

Bei der oberflächeninitiierten ATRP sind aktive Radikalspezies auf Grenzflächen gebunden. Somit ist bei diesen heterogenen Polymerisationssystemen nicht die gleiche Beweglichkeit der Radikalspezies wie in Lösungspolymerisation zu erwarten. Weiterhin könnten Probleme durch die unmittelbare Nachbarschaft der Radikalspezies auftreten, da so Abbruchreaktionen gefördert werden. Wenn es neben den oberflächengebundenen Radikalen zur Bildung freier Radikalspezies in der Lösung kommt, so kommt es zur Konkurrenz der beiden Spezies um das vorhandene Monomer- und Katalysatormoleküle. Trotz dieser Bedingungen gelten die beschriebenen kinetischen Zusammenhänge der Lösungs-ATRP im allgemeinen auch für oberflächeninitiierte Polymerisationen.^[68, 70, 72] In den genannten Arbeiten werden ein linearer Verlauf von $\ln([M]_0/[M])$ mit der Reaktionszeit und eine gute Einstellbarkeit der Molmasse M_n bis in Bereiche hoher Umsätze beschrieben. Allerdings werden auch Ausnahmen diskutiert, bei denen kein linearer Verlauf von $\ln([M]_0/[M])$ mit der Reaktionszeit zu beobachten ist, sondern die Kurve für längere Reaktionszeiten abflacht.^[69, 71] Die für die homogene ATR-SIP beschriebenen Zusammenhänge wurden auch für die von Eisenoxidpartikeln ausgehende ATRP von Styrol bestätigt.^[45, 73, 74] Im Gegensatz zu den im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten kinetischen Untersuchungen gehen die zitierten Arbeiten von bereits vor der Polymerisation homogenen Systemen, d. h. dispergierten Partikeln aus.

1.2 Stimulisensitive Materialien

1.2.1 Thermoresponsive Systeme

Kritisches Lösungsverhalten

Für die Synthese, die Anwendung und das grundlegende physikalische Verständnis von Polymeren spielt deren Verhalten in Lösemitteln eine fundamentale Rolle. Die Löslichkeit eines Polymers in einem Lösemittel hängt von enthalpischen Effekten, d. h. Wechselwirkungen zwischen den beteiligten Spezies Polymersegment-Segment, Segment-Lösemittel und Lösemittel-Lösemittel, sowie von entropischen Effekten, d. h. der Zahl und Anordnungsmöglichkeiten

der Polymersegmente im Lösemittel relativ zu den reinen Substanzen, ab. Die Löslichkeit eines Polymers kann mit Hilfe der Gibbs-Helmholtz-Gleichung beschrieben werden,^[81] das Lösungsverhalten ist stark temperaturabhängig.

Von der kritischen Lösungstemperatur T_c , bei der eine Phasenseparation zu beobachten ist, muß die sogenannte θ -Temperatur T_θ unterschieden werden, bei der der sogenannte „coil-to-globule“-Übergang, also ein Volumenübergang stattfindet. Ein einfaches Beispiel eines Phasendiagramms eines Polymer-Lösemittel-Systems, in dem beide Übergangstemperaturen dargestellt sind, ist in Abb. 1.5 gezeigt.

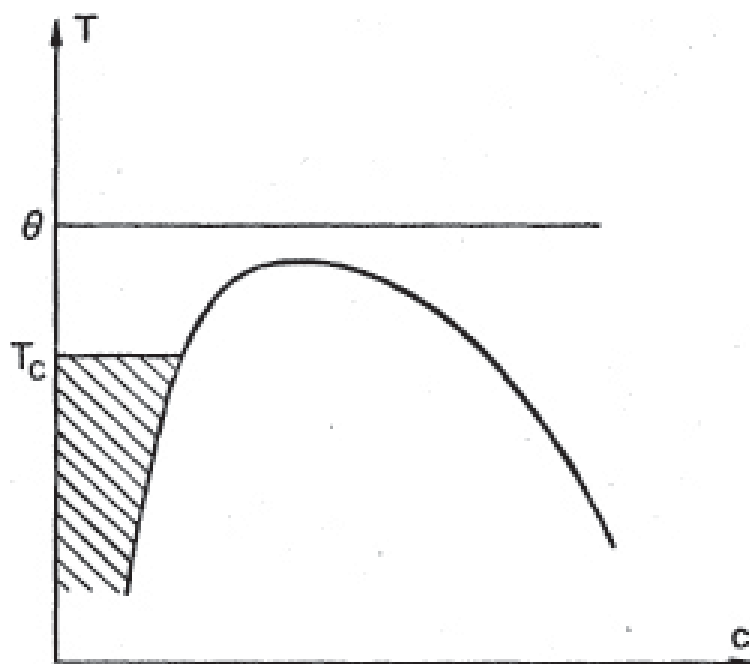


Abb. 1.5: Schematische Darstellung eines einfachen Polymers in einem θ -Lösemittel mit kritischem Lösungsverhalten, Wiedergabe mit Genehmigung aus^[82], ©1978 by APS

Die Kurven zeigen eine konzentrationsunabhängige, konstante Volumenübergangstemperatur T_θ und einen U-förmigen Verlauf der Phasenübergangstemperatur T_c . Der schraffierte Bereich gibt das Konzentrationsfenster wider, in dem einzelne, nicht agglomerierte Polymerglobuli unterhalb T_c in Lösung vorliegen. Das Einhalten dieses Konzentrationsbereiches bei der Erfassung von Volumenübergängen bei T_θ ist auch für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen von Bedeutung. Das in diesem Beispiel vorgestellte endotherme System zeigt eine Phasenseparation bei Unterschreiten der Temperatur

T_c . Das für die T_c -Kurve erhaltene Maximum wird als obere kritische Lösungstemperatur definiert (UCST). Ein Beispiel für eines solches UCST-System ist Polystyrol in Cyclohexan. Exotherme Systeme, die sich bei Zunahme der Temperatur entmischen, zeigen einen umgekehrten Verlauf der Entmischungskurve und sind als LCST-Systeme bekannt. Ein Beispiel für ein solches Systeme ist POEGMA/H₂O.^[83] Darüber hinaus kennt man Systeme mit geschlossenen Mischungslücken (Polyoxyethylen/H₂O) sowie Systeme mit Phasendiagrammen in der Sanduhrform (PS hoher Molmasse in Aceton).

Für die Volumenübergangstemperatur T_θ spielen sowohl die Länge der Polymerkette als auch die Polymerkonzentration keine Rolle. Bei Erreichen von T_θ löschen sich die anziehenden (Polymer-Polymer) und die abstoßenden Kräfte (Ausschluss-Volumeneffekte) aus. Die Polymerkette verhält sich ungestört ideal nach dem Gauss-Modell. Oberhalb T_θ führen die Ausschlussvolumen-Effekte dazu, dass die Polymerketten wie in einem thermodynamisch guten Lösemittel aufgeweitet vorliegen. Quantitative Beschreibungen des Löslichkeitsverhaltens von Polymeren wurden von Flory und Huggins vorgelegt.^[84–86] Die Anordnung von Polymeren in Lösemitteln und deren Löslichkeitsverhalten ist Gegenstand sowohl theoretischer Beschreibungen^[82, 87–92], als auch zahlreicher experimenteller Arbeiten, die nach Entwicklung verschiedener Streumethoden (SAXS, SANS, SLS, DLS) möglich wurden.^[93–99]

Flüssigkristalline Elastomere

Die Existenz flüssigkristalliner Elastomere wurde erstmals theoretisch von de Gennes^[100] beschrieben und experimentell von Finkelmann bestätigt.^[101] Zunächst werden im folgenden die allgemeinen Eigenschaften flüssigkristalliner Substanzen (LC) erläutert, dann die Herstellung flüssigkristalliner Elastomere (LCE) und schließlich ihre für die Anwendung wichtigen Charakteristika.

Flüssigkristalline Substanzen weisen Eigenschaften auf, die zwischen denen einer kristallinen Phase und denen einer Flüssigkeit liegen. Diese Eigenschaften ergeben sich aus einer Kombination der Isotropie von Flüssigkeiten und den anisotropen Eigenschaften eines Kristalls. In einem kristallinen Feststoff herrscht eine große Ordnung der Moleküle mit sehr geringen Möglichkeiten der Moleküle, sich gegeneinander zu bewegen. In einer isotropen Flüssigkeit herrscht keinerlei Ordnung oder Vorzugsrichtung. In LC-Materialien liegt die Ordnung zwischen der einer Flüssigkeit und der eines Kristalls, so dass diese Materialien auch

1 Einleitung

als Mesophasen bekannt sind. Die Moleküle zeigen eine Fernordnung und sind trotzdem fließfähig. Die formanisotropen Moleküle, die den Substanzen die flüssigkristallinen Eigenschaften verleihen, werden Mesogene genannt. Bei den Flüssigkristallen unterscheidet man je nach Parameter, der zu ihrer Bildung führt, zwischen thermotropen (Temperaturabhängigkeit), lyotropen (Konzentrationsabhängigkeit im Lösemittel) und barotropen (Abhängigkeit vom Umgebungsdruck) Flüssigkristallen. Ein wichtiges Kriterium zur Unterscheidung des flüssigkristallinen Zustands ist der Ordnungsgrad. Hier unterscheidet man drei wichtige Phasen: nematische, smektisch A und smektisch C. Die drei Typen sind schematisch in Abb. 1.6 dargestellt.

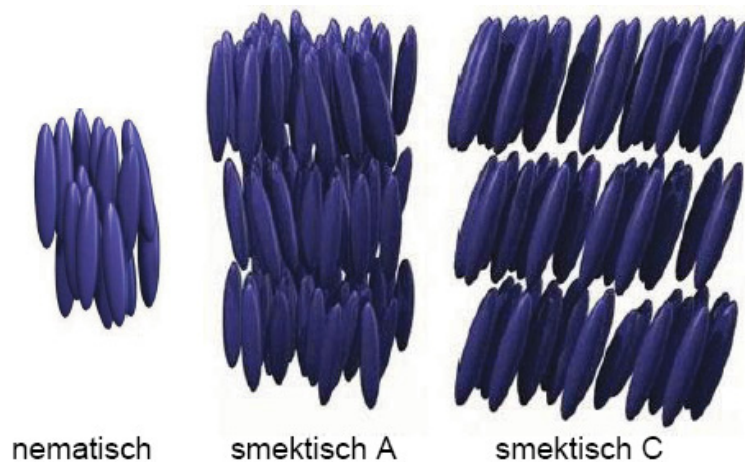


Abb. 1.6: Ausrichtung der mesogenen Moleküle in nematischen und smektischen LC-Phasen, Wiedergabe aus ^[102]

In der nematischen Phase sind die Mesogene entlang ihrer Molekülachse ausgerichtet, zeigen jedoch keine Nahordnung. Die durchschnittliche Ausrichtung der Moleküle erfolgt entlang des Direktors. In den smektischen Phasen haben die Moleküle eine Ordnung bezüglich ihrer Orientierung sowie ihrer Position. In den A-Phasen sind die Mesogene in Schichten angeordnet, die senkrecht zum Direktor liegen, bei den C-Phasen sind die Moleküle innerhalb der Schicht leicht gekippt.

Die beschriebenen mesogenen Moleküle kann man kovalent mit einer elastomeren Struktur verknüpfen. Je nach Einbau der Mesogene unterscheidet man zwischen Hauptketten- und Seitenkettenelastomeren. Sowohl bei Hauptketten- als auch bei Seitenkettenelastomeren liegt ohne den Einfluß äußerer Felder nur eine Ordnung auf molekularer Ebene vor. Wird das Elastomer mechanisch beansprucht, so richten sich die Mesogene längs des Direktors aus. Bei geeigneter

Reaktionsführung kann man die Ausrichtung der Mesogeneinheiten durch kovalente Vernetzung, also durch Quervernetzung der Polymerketten, einfrieren, was zur Bildung flüssigkristalliner Elastomere (LCEs) führt. Während vor der Orientierung durch die äußere Kraft die Domänen mit statistischer Verteilung der Orientierung vorliegen (Polydomänenstruktur), erhält man nach der Ausrichtung im Idealfall eine Monodomänenstruktur. Durch die Ausrichtung der Polymerketten längs einer Vorzugsrichtung weicht die mittlere Kettenformation von ihrer entropisch begünstigten sphärischen Form ab. Erhöht man die Temperatur des LCEs, werden die Polymerketten wieder in ihre sphärische Form gebracht, wodurch ein Übergang von der flüssigkristallinen nematischen Phase in die isotrope Phase erreicht wird. Dabei verkürzt sich das Elastomer. Da es sich bei der Phasenumwandlung um einen thermodynamischen Prozess handelt, ist dieser vollständig reversibel.

LCE-Materialien verfügen über gute elastische und mechanische Eigenschaften, gute Kraftübertragung und lange Lebenszeiten. Diese Eigenschaften verleihen LCEs das Potential, als Aktuatoren wie z. B. in künstlichen Muskeln eingesetzt zu werden.^[103] Für die praktische Anwendung von LCEs ist es von Interesse, neben der unmittelbaren Wärmezufuhr alternative Stimuli zum Schalten des thermotropen Überganges zu entwickeln. Infragekommende Stimuli sind elektrische oder magnetische Felder sowie UV- oder IR-Bestrahlung.^[104, 105] Bei der Verwendung von Licht als Stimulus haben Yu et al. LCEs benutzt, in die photoaktive Gruppen eingebaut wurden.^[106, 107] Licht als Stimulus hat den Nachteil, dass der Effekt durch die starke Absorption der eingebauten Chromophore auf die Oberfläche beschränkt ist. Selbst in optimierten Systemen werden nach 60 min bis 90 min UV-Bestrahlung lediglich 20 % Längenänderung erreicht.^[108, 109] Verwendet man Mesogene mit großen elektrischen Anisotropiekonstanten, kommt der Einsatz elektrischer Felder als Stimuli in Frage. Die Zeiten, in denen die Längenänderung erfolgt, liegen hier deutlich niedriger im Bereich von 10 ms, jedoch werden hier Feldstärken bis in den $\text{MV}\cdot\text{m}^{-1}$ -Bereich benötigt.^[110-112] Um die Längenänderung in LCEs durch elektrische Stimuli effektiver zu gestalten, hat man elektrisch leitfähige Materialien als Zusätze verwendet, so z. B. Graphit^[113] oder „carbon nanotubes“ (CNT's).^[104, 114] Infrage kommen hier auch elektromagnetische Wellen im Infrarotbereich.^[105] Eine vielversprechende Möglichkeit stellt der Einbau magnetischer Nanopartikel (MNPs) in LCEs dar. Durch Relaxationsprozesse können MNPs elektromagnetische Energie in Wärmeenergie umwandeln (s. Abschnitt 1.2.2). Der Einbau von MNP in Elastomeren

kann zur Herstellung von Ferrogelen genutzt werden.^[115, 116] Im Rahmen dieser Arbeiten werden MNPs in Seitenkettenelastomere eingebaut, um durch elektromagnetische Wechselfelder in unmittelbarer Umgebung der MNPs thermische Übergänge auszulösen.^[117]

1.2.2 Magnetoresponsive Systeme

Superparamagnetismus

Für den Magnetismus unterscheidet man zwei Erscheinungsformen: Dia- und Paramagnetismus. In diamagnetischen Materialien mit abgeschlossenen Schalen oder Unterschalen heben sich Spin- und Bahnmomente der Elektronen auf. Paramagnetische Substanzen hingegen besitzen ungepaarte Elektronen, so dass sich Spin- und Bahnmomente nicht aufheben können, die Substanzen besitzen ein permanentes magnetisches Moment. Die magnetischen Momente einer paramagnetischen Substanz sind ohne ein äußeres Feld statistisch verteilt, können aber in einem solchen Feld ausgerichtet werden. Bei den ferro- und ferrimagnetischen Materialien sind unterhalb der Curie-Temperatur T_{Cu} Spins benachbarter Atome innerhalb von Domänen (Weissche Bezirke) parallel ausgerichtet. Werden die Domänen durch Einfluss äußerer Felder ausgerichtet, bekommen die Substanzen selbst magnetische Eigenschaften. Eine wichtige Besonderheit magnetischer Nanopartikel, der Superparamagnetismus, ergibt sich aus ihrer Größe. Sind die Partikel klein genug (bei Magnetit < 150 nm) werden keine Weisschen Bezirke mehr ausgebildet, da dies energetisch benachteiligt wäre. Es liegen Eindomänenpartikel vor, die deutlich höhere magnetische Momente als entsprechende paramagnetische Materialien haben, daher werden diese als superparamagnetisch bezeichnet.

Beim Anlegen eines äußeren Feldes erfolgt eine Ausrichtung der Momente. Die thermische Energie $k_B T$, die zur Aufhebung der Orientierung der magnetischen Momente benötigt wird, sinkt mit der Partikelgröße. Nach Abschalten des äußeren Feldes bewirkt die thermische Fluktuation wegen der geringen magnetischen Anisotropie eine statistische Verteilung der magnetischen Momente. Dies verleiht superparamagnetischen Substanzen das Potential für technische und medizinische Anwendungen, bei denen die Reorientierung der Partikel eine Rolle spielt. Superparamagnetische Eisenoxid-Nanopartikel (SPION) sind z. B.

für bildgebende Verfahren (MRI), Freisetzungssysteme (drug delivery), magnetische Separation und in der Hyperthermie von Interesse.^[118–122] Darüberhinaus wird die Anwendung MNP als Katalysatoren diskutiert.^[7, 123]

Magnetische Wärmeerzeugung

Magnetische Nanopartikel sind in der Lage, durch Wechselwirkung mit elektromagnetischen Wellen geeigneter Frequenz und Feldstärke lokal Wärme zu erzeugen. Erklärt wird diese intrinsische Wärmeerzeugung durch Relaxations- und Hystereseeffekte. Bei der Wechselwirkung von MNPs mit elektromagnetischen Feldern werden zweierlei Relaxationsprozesse für die Wärmeerzeugung verantwortlich gemacht, dies sind die Prozesse nach Néel und nach Brown.^[124, 125] Beide Prozesse werden durch Aktivierungs- und thermische Energie bestimmt. Bei dem Prozess nach Néel wird die Ausrichtung des magnetischen Momentes gegen die Anisotropiebarriere des Kristallgitters reorientiert. Die Energie, die dafür aufgewendet werden muss, hängt von der Anisotropiekonstante K_{eff} des kristallinen Materials und von dem Partikelvolumen V_c ab. Bei der Brownschen Relaxation erfolgt eine Reorientierung des Partikels. Bei Reorientierung des magnetischen Momentes nach Néel ergibt sich die Relaxationszeit eines Partikels zu

$$\tau_N = \tau_0 \exp\left[\frac{K_{eff} V_c}{k_B T}\right] \quad \text{Gl. (1.2)}$$

- τ_N : Relaxationszeit nach Néel
- τ_0 : $1/f_0$; mit f_0 : Larmor-Frequenz
- K_{eff} : Anisotropiekonstante
- k_B : Boltzmann-Konstante
- T : abs. Temperatur

Die Aktivierungsenergie für die Remagnetisierung, die dem Term im Zähler entspricht, hängt exponentiell neben der Anisotropiekonstante von dem Volumen des Kernes ab. Die Relaxationszeit nach Brown wird gemäß Gleichung 1.3 berechnet.

$$\tau_B = \tau_0 \frac{4\pi\eta r_h^3}{k_B T} \quad \text{Gl. (1.3)}$$

- τ_B : Relaxationszeit nach Brown
 η : Viskosität des umgebenden Mediums
 r_h : hydrodynamischer Radius

Da bei der Brownschen Relaxation der Gesamtpartikel reorientiert wird, spielt die Anisotropiekonstante für diesen Prozess keine Rolle, allerdings muss der hydrodynamische Radius sowie die Viskosität des umgebenden Mediums berücksichtigt werden. Dies ist bei Verwendung polymerumhüllter Partikel zu beachten, da sich in der Regel die hydrodynamischen Radien deutlich von den Kerndurchmessern unterscheiden. Für die effektive Relaxationszeit ergibt sich τ_{eff} gemäß Gleichung 1.4.

$$\tau_{eff} = \frac{\tau_N \tau_B}{\tau_N + \tau_B} \quad \text{Gl. (1.4)}$$

Schließlich ist der schnellere Mechanismus von beiden der dominierende für den gesamten Remagnetisierungsprozess. Sofern beide Relaxationszeiten in einer ähnlichen Größenordnung liegen, tragen sie beide zur Remagnetisierung bei.

In realen Systemen wird die Erwärmbarkeit magnetischer Nanopartikel also durch Materialeigenschaften wie Anisotropie, Partikelgröße, der Größenverteilung und insbesondere von den Feldparametern bestimmt. Um im Rahmen dieser Arbeit das Erwärmungsverhalten magnetithaltiger Systeme in HF-Feldern zu charakterisieren, wird gemäß Gleichung 1.5 die spezifische Heizleistung SHP untersucht.^[118]

$$SHP = \frac{c_p \left(\frac{dT}{dt} \right)}{\mu_{Fe_3O_4}} \quad \text{Gl. (1.5)}$$

1.3 Polymere und Partikel an Grenzflächen

1.3.1 Polymerbürsten

Unter Polymerbürsten versteht man lineare Polymerstränge, die mit einem Kettenende dicht auf einer Grenzfläche verankert sind. Die dichte Belegung auf der Grenzfläche führt dazu, dass Polymerketten in eine gestreckte Konformation gezwungen werden.

Die Struktur von Polymerbürsten in einem Lösemittel wird neben der Art des Polymers und des Lösemittels durch die Oberflächendichte σ der Polymerstränge beeinflusst. Heute hat sich ein Modell etabliert, bei dem Regionen unterschiedlicher Belegungsdichte σ beschrieben werden. Diese führen zur Ausbildung unterschiedlicher Polymerstrukturen auf der Oberfläche.^[35, 126, 127] Für niedrige Belegungsdichten $\sigma < 0,01 \text{ Ketten}\cdot\text{nm}^{-2}$ werden die *pancake*- und die *mushroom*-Struktur beschrieben. Diese „Pfannkuchen“- bzw. „Pilzform“ ergibt sich unmittelbar aus der Tatsache, dass sich Polymere mit geringer Belegungsdichte auch in der Nähe von Grenzflächen annähernd wie freie Polymerketten verhalten können. Welche von diesen Strukturen ausgebildet wird, hängt von der Grenzflächenenthalpie ab. Sofern sich Anziehungskräfte auswirken können, werden *pancake*-strukturen gebildet, ansonsten die *mushroom*-Strukturen. Sofern σ groß genug ist, werden die Polymere wegen des Ausschluss-Volumen-Effekts^[84] und durch die Affinität der Polymere zu dem jeweiligen Lösemittel gezwungen, sich zu strecken und Polymerbürsten auszubilden. Für $\sigma = 0,1 \text{ Ketten}\cdot\text{nm}^{-2}$ bilden die Polymerstränge auf Oberflächen „semiverdünnte“ Bürstenstrukturen. Bei Belegungsdichten $\sigma > 0,4 \text{ Ketten}\cdot\text{nm}^{-2}$ bilden die Polymere dichte Bürsten.

Eine erste theoretische Beschreibung dicht verankerter Polymerbürsten auf einer Grenzfläche geht auf Alexander und de Gennes zurück.^[128, 129] Das von ihnen beschriebene „blob-Modell“ ist in Abb. 1.7 gezeigt.

Im Regime großer Belegungsdichten σ verhalten sich die Blasen mit dem Durchmesser D (= mittlerer Abstand der Polymerketten auf der Grenzfläche) wie Kugeln, die den Raum erfüllen. De Gennes leitete für die Dicke L der Polymer-schicht folgenden Zusammenhang her.

$$L = Na\sigma^{1/3} \quad \text{Gl. (1.6)}$$

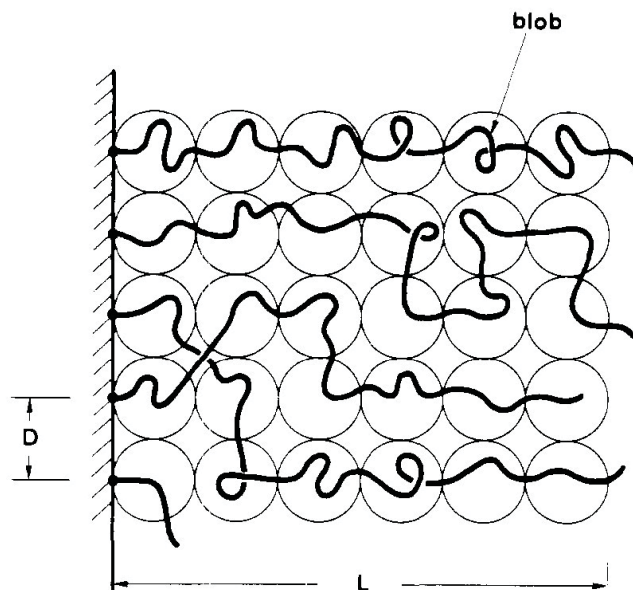


Abb. 1.7: Blob-Modell für grenzflächengebundene Polymere, Wiedergabe mit Genehmigung aus ^[129], ©1980 ACS

Die Kettenlänge hängt somit von der Monomerlänge a , von der Belegungsichte σ und von der Anzahl der Monomersegmente N , also direkt von der Molmasse ab. Alexanders und de Gennes Modell wurde für den Fall partikelgebundener Polymere von Biver verfeinert, da hier die Krümmung der Oberfläche miteinbezogen wurde.^[130] Mit zunehmendem Abstand von der Partikeloberfläche erhalten die Polymerstränge mehr Anordnungsmöglichkeiten, so dass kein linearer Zusammenhang zwischen Molmasse und Polymerschichtdicke zu erwarten ist, sondern ein langsamer werdendes Wachstum der Schichtdicke mit zunehmender Molmasse. Die beschriebenen Modelle wurden im Rahmen dieser Arbeit auf $\text{Fe}_3\text{O}_4@PS$ -Partikel in Toluol angewendet.^[131]

1.3.2 Feststoffstabilisierte Emulsionen

Feststoffstabilisierte Emulsionen finden seit vielen Jahrhunderten Anwendung, auch wenn deren wissenschaftliche Beschreibung erstmals durch Ramsden und Pickering zu Beginn des 20. Jahrhunderts stattfand.^[132, 133] Heute spielen feststoffstabilisierte Emulsionen in der Nahrungsmittelindustrie,^[134] bei der Herstellung von Farben und im kosmetischen und pharmazeutischen Bereich eine wichtige Rolle. Außerdem hat man im Laufe der letzten Jahre das Potential der

feststoffstabilisierten Emulsionen für Anwendungen wiederentdeckt, bei denen die Vermeidung klassischer Tenside von Interesse ist.^[135]

Trotz der weiten Verbreitung dieses Emulsionstyps ist der eigentliche Stabilisierungsmechanismus noch nicht endgültig geklärt. I.d.R. wird davon ausgegangen, dass die nano- oder mikroskaligen Partikel eine mechanisch sehr widerstandsfähige Hülle um die disperse Phase bilden und so für eine ausgeprägte kinetische Stabilisierung verantwortlich sind. In Abb. 1.8 a) ist die Anordnung eines mikro- oder nanoskaligen Partikels an einer Öl-Wasser (o/w)-Grenzschicht gezeigt. Die Partikel müssen einen amphiphilen Charakter besitzen, damit sie in beiden Phasen benetzbar sind und sich an der Grenzfläche anordnen. Als Faustregel gilt, dass der gemessene Grenzwinkel θ , der wiederum durch die bevorzugte Dispergierbarkeit des Partikels in dem jeweiligen Lösemittel bestimmt wird, den Typ der Emulsion festlegt. Grundsätzlich bildet die Phase, in der die Partikel besser benetzbar sind, die kontinuierliche Phase. Für Grenzwinkel $\theta < 90^\circ$, gemessen in der wässrigen Phase, werden häufig o/w-Emulsionen gebildet, Grenzwinkel $\theta > 90^\circ$ führen in der Regel zur Bildung von w/o-Emulsionen. Die ausgeprägte kinetische Stabilität von feststoffstabilisierten Emulsionen kann durch Bildung einer in Abb. 1.8 b) gezeigten Schicht der Partikel an der Phasengrenzfläche erklärt werden, in der die Partikel starken Wechselwirkungskräften ausgesetzt sind. Im Gegensatz zu den feststoffstabilisierten Emulsionen ist in herkömmlichen Emulsionen die Anordnung von Tensiden an der Grenzfläche einem Gleichgewicht unterworfen.

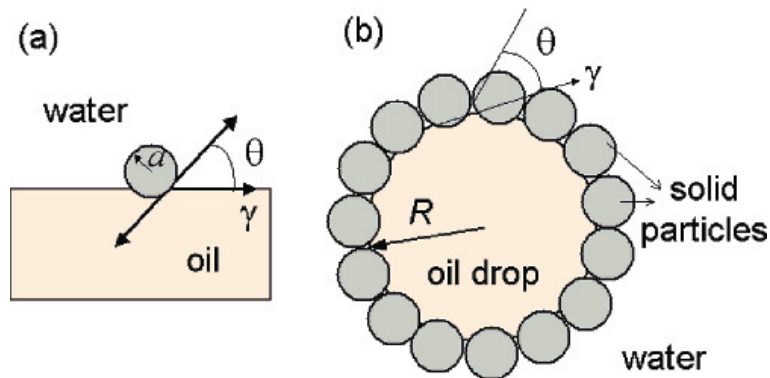


Abb. 1.8: a) Anordnung eines nano- oder mikroskaligen Partikels an einer o/w-Grenzschicht, b) Stabilisierung einer o/w-Emulsion durch Partikel, Wiedergabe mit Genehmigung aus^[136], ©2005 ACS

Wie erwähnt, wird eine kinetische Stabilisierung der Pickering-Emulsionen angenommen. Darüberhinaus gibt es Arbeiten, die eine thermodynamische Sta-

bilisierung zur Diskussion stellen.^[137, 138] Geeignete Materialien zur Stabilisierung von Grenzflächen sind Metallsalze- und Oxide,^[133] Silicapartikel,^[139, 140] Gold-Bürstenpartikel^[141] oder Mikrogelpartikel.^[142, 143] Neuere Entwicklungen belegen die Verwendung monodisperser „Bionanopartikel“, also z. B. Bakterien oder das Mosaikvirus.^[144, 145] Ein weiterer wichtiger Ansatz stellt die Verwendung stimulisensitiver Materialien dar, darunter vor allem pH-sensitive^[146] und thermosensitive^[147] Materialien. Diese Systeme ermöglichen ein kontrolliertes Brechen der Emulsionen z. B. bei Änderung des pH-Wertes. Der Einsatz magnetischer Partikel erlaubt den Transport und das Abtrennen der Emulsionströpfchen in magnetischen Feldern von der kontinuierlichen Phase.^[136, 148, 149]

Bei der Anwendung feststoffstabilisierter Emulsionen im industriellen Bereich ist eine reproduzierbare Größenverteilung der Tröpfchen sowie der Tröpfchengröße von Interesse. Die Herstellung engverteilter Emulsionen bei gleichzeitiger Einstellung der Tröpfchengröße ist bei Anwendung des „limited coalescence process“ gelungen.^[140, 150, 151] Zu Beginn der Emulgierung wird nur eine sehr geringe Partikelkonzentration im Verhältnis zur o/w-Grenzfläche gewählt. Die dispersen Tröpfchen koaleszieren unter Verringerung der o/w-Grenzschicht, bis die Partikel eine Monoschicht an der Grenzfläche der beiden Lösemittel bilden und irreversibel an der Grenzfläche gebunden sind. Im Idealfall erhält man engverteilte Tröpfchengrößen. Die Tröpfchengröße kann über das Verhältnis Partikelmasse m_p zu dem Volumen der inneren Phase V_d gesteuert werden. Der Zusammenhang ist in Gleichung 1.7 gezeigt.^[152]

$$\frac{1}{D} = \frac{m_p}{V_d 4C \rho_p d_p} \quad \text{Gl. (1.7)}$$

- D : Tröpfchengröße
- m_p : Masse der Partikel
- V_d : Volumen der inneren Phase
- C : Belegungsdichte der o/w-Grenzschicht
- ρ_p : Dichte der Partikel
- d_p : Partikeldurchmesser

2 Aufgabenstellung

Ziel dieser Arbeit ist die Darstellung magnetoaktiver Polymerhybridmaterialien auf Polystyrolbasis und deren gründliche Charakterisierung mittels chemischer und physikalischer Methoden. Die Hybridsysteme sollen aus magnetischen Nanopartikeln und einer funktionellen Polymerumgebung bestehen, um Materialien mit neuen Eigenschaftskombinationen herzustellen.

Ein für grundlegende Untersuchungen geeignetes System sind Polymerbürstenpartikel. Zur kontrollierten und reproduzierbaren Herstellung der Polymerbürsten sollen geeignete Polymerisationsmethoden entwickelt und optimiert werden, um nanostrukturierte Materialien mit definierten Eigenschaften zu erhalten.

Die Dispersionseigenschaften von Polymerbürstenpartikeln hängen von der Natur der Polymerhülle und der Umgebung dieser Hülle ab. Es soll mit Hilfe verschiedener Methoden das Dispersionverhalten von Bürstenpartikeln sowohl in thermodynamisch guten Lösemitteln als auch in θ -Lösemitteln untersucht werden.

Desweiteren soll untersucht werden, wie sich Polymerbürstenpartikel in einem ternären System, bestehend aus den Hybridpartikeln selbst und zwei nicht mischbaren flüssigen Phasen, verhalten.

Abschließend soll untersucht werden, wie sich Bürstenpartikel nach Einbau in eine hochviskose thermosensitive Polymermatrix verhalten. Das Erwärmungsverhalten der Nanopartikel soll in den jeweiligen Systemen in magnetischen Wechselfeldern untersucht werden. So können sowohl grundsätzliche Informationen zur Wärmeübertragung in nanostrukturierten Systemen erhalten als auch mit Blick auf praktische Anwendungen thermische Übergänge der Polymerhülle erforscht werden.

3 Überblick der Veröffentlichungen

Im Rahmen dieser Dissertation wurden neuartige nanostrukturierte Polymerhybridsysteme dargestellt und charakterisiert. Die Arbeiten beruhen auf der Kombination superparamagnetischer Nanopartikel mit polymeren Strukturen, woraus sich Eigenschaftskombinationen ergeben, die sowohl grundlegende Untersuchungen nanostrukturierter Systeme ermöglichen, als auch ein hohes Anwendungspotential aufweisen.

Es werden Ergebnissen zur Synthese der verwendeten magnetischen Nanopartikel, deren Funktionalisierung, dem anschließendem Aufbau stabilisierender Polymerhüllen und deren Verhalten in komplexen dispersen Systemen vorgestellt.^[153] Hybridpartikel, bestehend aus Magnetitkernen (Fe_3O_4) und einer Polystyrolhülle (PS), haben sich für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen als vielseitig geeignetes System erwiesen. Der Aufbau der Hybridpartikel durch oberflächeninitiierte Polymerisation mittels eines kontrollierten radikalischen Mechanismus (SIP-ATRP) wird untersucht. Hierbei werden kinetische Untersuchungen zur SIP von anfänglich heterogenen Systemen vorgestellt, die in der Herstellung wohldefinierter Polymer-Bürstenstrukturen münden.^[154]

Bei geeigneter Wahl des Lösemittels kann man sich das kritische Lösungsverhalten des Polymers zunutze machen und so thermoreversible Systeme erzeugen. Je nach Temperatur liegen die Polymerhüllen kollabiert bzw. solubiliziert vor, was zur Bildung einer Suspension oder einer homogenen Dispersion führt. Untersuchungen zu dem temperaturabhängigen Verhalten der Bürstenpartikel $\text{Fe}_3\text{O}_4@PS$ im Vergleich zu freiem PS werden in Cyclohexan mittels optischer Methoden (Dynamische Lichtstreuung und Trübungsphotometrie) durchgeführt.^[131]

Die beschriebenen thermischen Übergänge können außer durch konventionelle Heizquellen durch die Anwendung eines elektromagnetischen HF-Feldes berührungslos geschaltet werden, da die eingebauten MNP durch Relaxationsprozesse magnetische Energie in Wärme umwandeln können.

MNP-Dispersionen in einem θ -Lösemittel und deren Mischungen mit Wasser erlauben den Zugang zu emulgierten Systemen.^[149]

Durch die Kombination MNPs mit flüssigkristallinen Elastomeren werden neuartige magnetische Aktuatoren hergestellt. Neben der berührungslos geschalteten Längenänderung der Proben können die Prozesse der Wärmeübertragung untersucht werden.^[117]

Im folgenden werden die Ergebnisse zusammenfassend vorgestellt und in einem gesamtwissenschaftlichen Kontext erläutert.

3.1 Herstellung von Polymerbürstenpartikeln mittels SIP

Bei genügend hohen Belegungsdichten bilden an einem Ende auf Grenzflächen gebundene und nicht vernetzte Polymere sogenannte Bürstensysteme, da die Polymerketten aufgrund der räumlichen Nähe zueinander gestreckt vorliegen. Befinden sich diese Polymerbürsten auf nanoskaligen Partikel, so spricht man von Bürstenpartikeln. Polymerbürstenpartikel zeichnen sich auf der einen Seite durch ihr hohes Anwendungspotential, z. B. durch den Einbau funktioneller Gruppen zu Katalyse Zwecken oder zur gezielten Wirkstofffreisetzung aus. Auf der anderen Seite öffnen sie den Zugang zu grundlegenden Untersuchungen nanoskaliger Hybridsysteme. Die Entwicklung diverser Methoden der oberflächeninitiierten Polymerisation (SIP) ermöglicht den kontrollierten Aufbau von Bürstenpartikeln. Wird von der Oberfläche magnetischer Nanopartikel ausgehend eine Polymerhülle aufgebaut, so erfahren diese eine Stabilisierung gegen z. B. magnetische Wechselwirkungskräfte und Gravitation. Dies erlaubt bei geeigneter Wahl des Lösemittels die Herstellung thermosensitiver magnetischer Flüssigkeiten. Im folgenden Abschnitt 3.1.1 werden die Ergebnisse zur Herstellung und Struktur der $\text{Fe}_3\text{O}_4@PS$ -Partikel gezeigt,^[153] im anschließenden Abschnitt 3.1.2 die Ergebnisse der kinetischen Untersuchungen zur Syntheseoptimierung.^[154]

3.1.1 Synthese und Struktur der Hybridbürstenpartikel

Zur Herstellung der Polymerhybridpartikel wird eine dreistufige Syntheseroute gewählt (s. Abb. 3.1). Bei dieser Syntheseroute werden zunächst magnetische Eisenoxidpartikel nasschemisch durch alkalische Fällung von Eisen(II)-chlorid und

3.1 Herstellung von Polymerbürstenpartikeln mittels SIP

Eisen(III)-chlorid im molaren Verhältnis 1:2 hergestellt. Die frisch hergestellten Nanopartikel werden in der zweiten Stufe mit einem für die ATRP geeigneten Initiator oberflächenfunktionalisiert, so dass im dritten Schritt ausgehend von der Oberfläche Styrol polymerisiert werden kann.^[153]

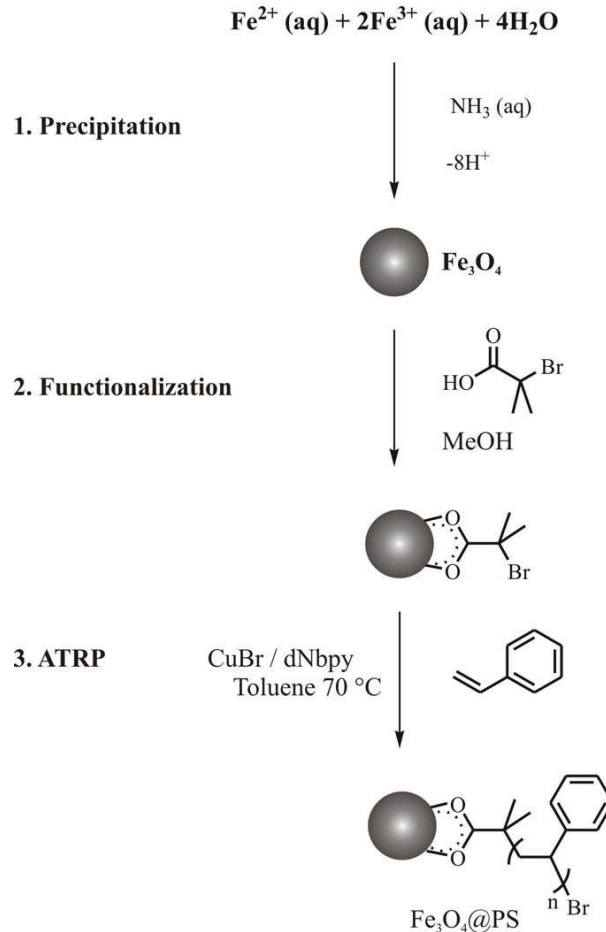


Abb. 3.1: Synthese polystyrolumhüllter Magnetitpartikel durch oberflächeninitiierte ATRP, Wiedergabe mit Genehmigung aus ^[153], ©2006 Institute of Physics Publishing

Zur Implementierung der vorgestellten Syntheseroute werden die Partikel nach den einzelnen Stufen charakterisiert. Die durch alkalische Fällung hergestellten Eisenoxidpartikel werden nach gründlichem Waschen im Hochvakuum getrocknet und mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) sowie Mößbauer-Spektroskopie untersucht. Die im XRD gefundenen Signale zeigen FeO_x -Phasen mit Spinellstruktur als einzige kristalline Phase. Nach der Scherrer-Gleichung können aus der Signalbreite Partikeldurchmesser zwischen 12 und 13 nm errechnet werden.^[155] Die Ergebnisse der Mößbauerspektroskopie bestätigen die Spinell-

3 Überblick der Veröffentlichungen

struktur und weisen auf Anteile von Maghemit neben Magnetit hin. Eine Linienverbreiterung deutet auf Superparamagnetismus, resultierend aus dem Vorhandensein kleiner Teilchen hin.

Für den Aufbau wohldefinierter Bürstenstrukturen ist eine stabile Verankerung der Polymerarme auf der Partikeloberfläche notwendig. Die Funktionalisierung der Fe_3O_4 -Partikel erfolgt mittels 2-Brom-2-methylpropionsäure (BMPA). Die Bifunktionalität von BMPA erklärt die Eignung als Initiator für die oberflächeninitiierte ATRP: während die Anbindung auf der Partikeloberfläche durch die Carboxygruppe erfolgt, erlaubt das Bromatom an einem tertiären Kohlenstoffatom die Initiation der ATRP. Die erfolgreiche Chemisorption der BMPA auf der Fe_3O_4 -Oberfläche wird mittels ATR-IR-Spektroskopie und Elementaranalyse nachgewiesen.

Nach Durchführung der Polymerisation werden die erhaltenen magnetischen Flüssigkeiten aufgereinigt und unter Schutzgas gelagert. Die kolloidalen Systeme werden mittels verschiedener Methoden untersucht, um die angenommene Bürstenstruktur zu belegen. In Abbildung 3.2 sind elektronenmikroskopische Aufnahmen von Fe_3O_4 @PS-Partikeln gezeigt. Außer schwarzen Bereichen, die die Fe_3O_4 -Kerne repräsentieren, sind hellere Schattierungen zu erkennen. Agglomeratbildung ist möglicherweise durch die Probenpräparation verursacht worden.

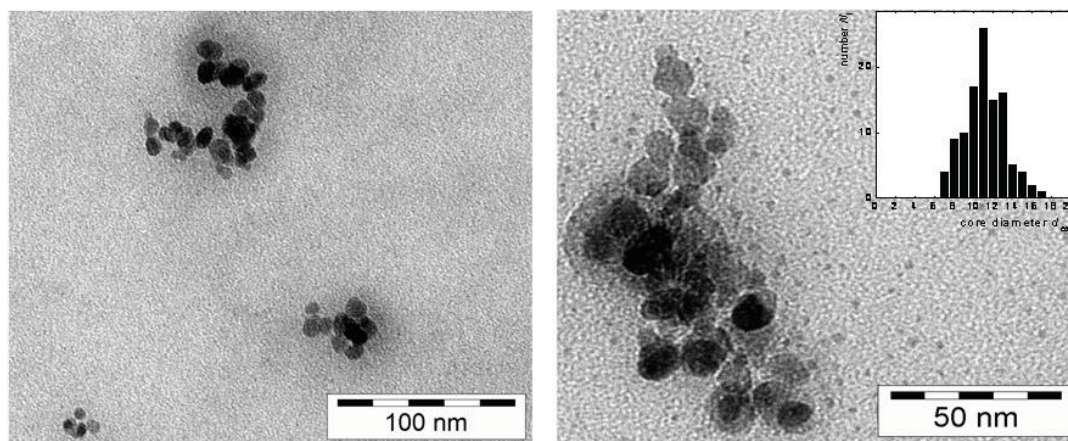


Abb. 3.2: Transmissionelektronenmikroskopische Aufnahmen von Fe_3O_4 @PS mit Größenverteilung der Kerne

Nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum wird der verbliebene Feststoff mittels Thermogravimetrie analysiert und so das Verhältnis PS zu Fe_3O_4 ermittelt. Die Polymerhülle wird nach Acidolyse der Fe_3O_4 -Kerne isoliert, aufgereinigt,

getrocknet und steht so weiterer Analytik zur Verfügung. Die mittels GPC gefundenen zahlenmittleren Molmassen M_n reichen vom Oligomerenbereich bis zu über $100.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Bis auf wenige Ausnahmen liegen die erzielten PDI bei Werten unterhalb von 1,5, was den kontrollierten und „lebenden“ Charakter der Polymerisation bestätigt. Das Wachsen der Polymerhülle, d. h. ein Anstieg von M_n mit dem Verhältnis $\mu_{PS}/\mu_{Fe_3O_4}$ erfolgt linear und ergibt eine Initiatorfunktionalität f_s von $0,13 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$. Bei Berücksichtigung des mittleren Partikeldurchmessers von 12 nm ergibt sich so eine Belegungsdichte von 0,8 Polymerketten pro nm^2 bzw. 400 Ketten pro Partikel. Dieser hohe Belegungsgrad bestätigt die Ausbildung von Bürstenpartikeln.

Zur weiteren Charakterisierung der Bürstenpartikel werden mittels dynamischer Lichtstreuung hydrodynamische Durchmesser d_h ermittelt und in Abbildung 3.3 dargestellt. Für Proben, die den oben beschriebenen Molmassenbereich umfassen, werden Durchmesser von 20 nm bis 250 nm in Toluol gemessen. Der bei kleinen Molmassen ermittelte lineare Anstieg der Hülldicke mit der Molmasse flacht bei hohen Molmassenbereichen ab, da mit zunehmender Entfernung vom Kern eine größere Beweglichkeit der Polymerarme angenommen werden kann. Die gemessenen Durchmesser liegen für sehr kleine Molmassen in guter Deckung mit dem „blob“ Modell von Alexander^[128] und de Gennes^[126, 129] sowie mit der Erweiterung dieses Modells durch Biver.^[130] Bei letzterem wird die Krümmung der Grenzfläche berücksichtigt, so dass dieses ein besseres Modell für höhere Molmassenbereiche darstellt.

Wie in Abschnitt 1.1 beschrieben, zeichnen sich die dargestellten Materialien durch Kombination der Eigenschaften der einzelnen Komponenten aus. Die magnetische Charakterisierung der Fe_3O_4 -Dispersionen erfolgt mittels quasi-statischer Magnetisierungsmessungen (VSM). Die in Abb. 3.4 gezeigten Magnetisierungskurven zeigen superparamagnetisches Verhalten mit nur einer geringen Koerzitivität. Nach der Langevin-Gleichung kann aus der Sättigungsmagnetisierung M_s der Gehalt an magnetischem Material bestimmt werden. Es werden Materialien mit einem Fe_3O_4 -Gehalt bis zu 6,8 Massen-% erhalten. Anfangssuszeptibilitäten gestatten die Berechnung mittlerer Kerndurchmesser von 12 nm, übereinstimmend mit weiter oben gezeigten XRD- und TEM-Ergebnissen.

Die für $Fe_3O_4@PS$ -Partikel beschriebene Syntheseroute kann auch zum Aufbau anderer Polymerhüllen genutzt werden. Ebenfalls mittels ATRP werden Fe_3O_4 -Partikel mit einer Polymethylethermethacrylathülle ($Fe_3O_4@PMEMA$)

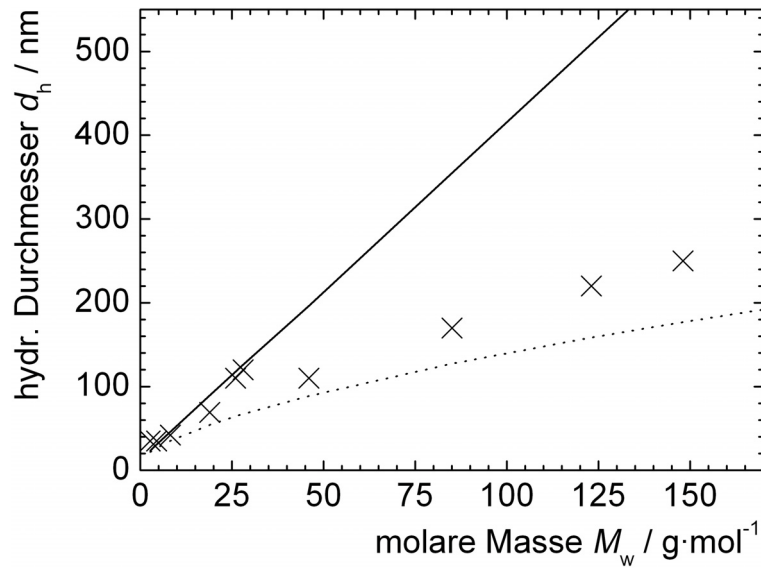


Abb. 3.3: Hydrodynamischer Durchmesser d_h der Fe_3O_4 @PS-Bürstenpartikel in Toluol in Abhängigkeit von der molaren Masse M_w im Vergleich zu Modellen für grenzflächengebundene Polymerbürsten von Alexander^[128] und de Gennes^[129] (durchgezogene Linie) und von Biver^[130] (gepunktete Linie), Wiedergabe mit Genehmigung aus ^[131], ©2008 ACS

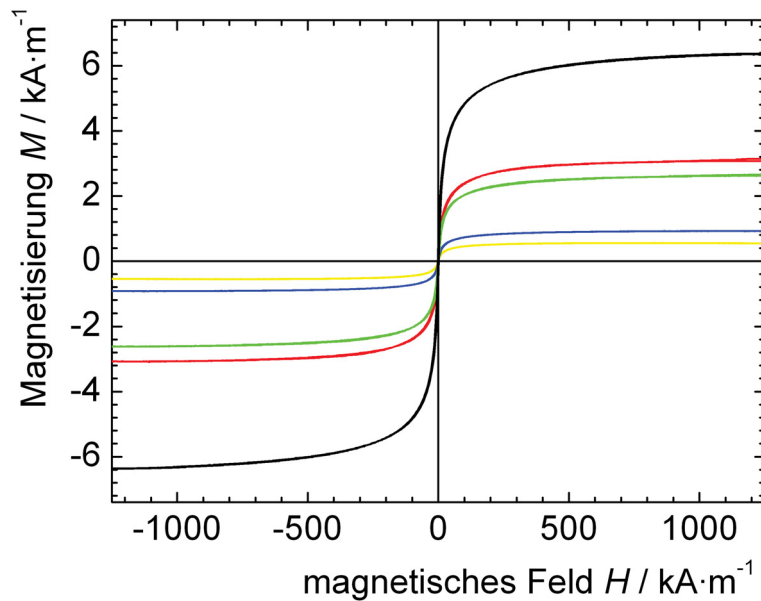


Abb. 3.4: Quasistatische Magnetisierungsmessungen von Fe_3O_4 -Dispersionen; $\mu_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 6,8$ Massen-% (schwarze Linie), $\mu_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 3,5$ Massen-% (rote Linie), $\mu_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 3,0$ Massen-% (grüne Linie), $\mu_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 1,1$ Massen-% (blaue Linie), $\mu_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 0,65$ Massen-% (gelbe Linie)

versehen. Nach Funktionalisierung der Fe_3O_4 -Partikel mit Glycolsäure kann eine ringöffnende Polymerisation (ROP) von ϵ -Caprolacton zur Herstellung von Fe_3O_4 @PCL Partikel angeschlossen werden. Die gezeigten Systeme weisen bei geeigneter Wahl des Lösemittels ein thermoreversibles Löslichkeitsverhalten auf (s. Abschnitt 3.2.1).

In dem vorangegangenen Abschnitt konnte die erfolgreiche Herstellung nanoskaliger Polymerbürstenpartikel gezeigt werden. Die magnetischen Eisenoxidkerne mit 12 nm mittlerem Durchmesser werden mit PS-Hüllen versehen. In Abhängigkeit von M_n kann der hydrodynamische Durchmesser im Bereich von 20 nm bis zu einigen 100 nm eingestellt werden. Die bei Dispergierung der Kern-Schale-Partikel in z. B. Toluol erhaltenen magnetischen Flüssigkeiten enthalten bis zu 6,8 Massen-% magnetisches Material und zeigen superparamagnetisches Verhalten. Zu Zwecken der Syntheseoptimierung werden bei der Herstellung von Fe_3O_4 @PS-Dispersionen kinetische Untersuchungen durchgeführt, die im folgenden Abschnitt vorgestellt werden.

3.1.2 Kinetische Untersuchungen zur oberflächeninitiierten ATRP von Styrol

Wie im vorangehenden Abschnitt gezeigt, werden mittels einer dreistufigen Synthese definierte Bürstenpartikel hergestellt. Um die Kontrolle über den Aufbau der Bürstenpartikel zu erhöhen, ist eine gute Kenntnis der kinetischen Eigenschaften des Systems unabdingbar. Seit der rasanten Entwicklung der ATRP als Methode der kontrollierten/„lebenden“ Radikalik wurden zahlreiche kinetische Untersuchungen angestellt, die in der Regel von homogenen Reaktionssystemen ausgehen. Zur Herstellung von Polystyrol in Masse und in Lösung gibt es zahlreiche Arbeiten.^[60, 75–78] Im Rahmen dieser Dissertation werden die kinetischen Charakteristika von Reaktionen analysiert, bei denen ein Übergang von einem heterogenen zu einem homogenen System beschrieben werden kann.^[154] Diese Reaktionen führen zu der in Abschnitt 3.1.1 gezeigten Bildung von Hybridbürstenpartikeln. Vor der oberflächeninitiierten ATRP von Styrol werden die Fe_3O_4 -Partikel mittels BMPA funktionalisiert, was noch zu keiner Stabilisierung der Partikel führt. Diese liegen zu Beginn der Reaktion lediglich im Reaktionsmedium suspendiert vor und es wird von einem heterogenen System ausgegangen.

3 Überblick der Veröffentlichungen

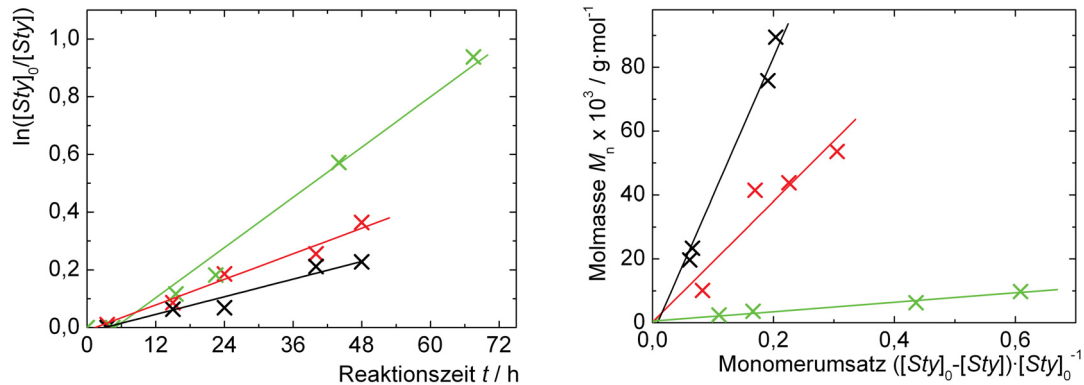


Abb. 3.5: a) Semilogarithmische Auftragung $\ln([Sty]_0/[Sty])$ gegen die Reaktionsdauer b) Entwicklung der Molmasse M_n der $Fe_3O_4@PS$ -Bürstenpartikel in Abhängigkeit vom Monomerumsatz; $[Sty]_0=6,0 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ (schwarze Linie), $[Sty]_0=2,6 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ (rote Linie), $[Sty]_0=0,67 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ (grüne Linie), $[CuBr]_0 = \frac{1}{2}[dNbpy]_0 = 0,013 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

Erst das Wachsen der PS-Ketten von der Oberfläche aus führt zur Dispergierung der MNP und damit zu einem homogenen Reaktionssystem. Für die in 3.1.1 beschriebene Herstellung von $Fe_3O_4@PS$ -Bürstenpartikeln werden Reaktionsansätze mit unterschiedlicher ($6,0 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $2,6 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ und $0,67 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) Monomerkonzentration gewählt.

Von den in regelmäßigen Abständen genommenen Proben werden der hydrodynamische Durchmesser d_h der Kern-Schale-Partikel, der Magnetitgehalt $\mu_{Fe_3O_4}$, sowie der Feststoffgehalt bestimmt. Sowohl beim Durchmesser als auch für den Magnetitgehalt ist ein Anstieg mit der Reaktionsdauer zu verzeichnen und nach längeren Reaktionszeiten zeigt sich ein Sättigungsverhalten. Mit steigender Monomerkonzentration werden größere Hüllstärken bis zu einigen 100 nm erzeugt. Niedrigere Monomerkonzentrationen bewirken die Stabilisierung größerer Magnetitmengen bis zu 3,5 Massen-%. Die Wahl der Monomerkonzentration erlaubt die Einstellung der gewünschten Molmasse. Während bei niedrigen Monomerkonzentrationen Polymerhüllen mit Größen bis zu einigen $1000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ erzeugt werden, können bei entsprechend höheren Monomerkonzentrationen Molmassen bis $100.000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ eingestellt werden.^[154]

In Abb. 3.5 a) ist die semilogarithmische Auftragung $\ln([Sty]_0/[Sty])$ gegen die Reaktionszeit für die Ansätze verschiedener Monomerkonzentrationen gezeigt. Der lineare Verlauf belegt die für die Reaktionsdauer konstante Konzentration aktiver Radikalspezies $[P^*]$ und zeigt eine Reaktionskinetik pseudo-erster Ordnung. Die aus der Steigung der Geraden ermittelten Reaktionskonstanten

für die Polymerisation $k_p[P^*]$ liegen im Bereich von 10^{-6} s^{-1} . Ähnliche Werte werden für die SIP-ATRP von Styrol von kolloidal stabilisierten SiO_2 -Partikeln gefunden.^[65] In Abb. 3.5 b) ist die Entwicklung der Molmasse in Abhängigkeit vom Monomerumsatz gezeigt. M_n steigt bei den untersuchten Reaktionen linear mit dem Umsatz an, geringere Monomerkonzentrationen führen zu linearem Anstieg bis zu hohen Umsätzen, was evtl. auf niedrigere Viskositäten zurückzuführen ist. Die kinetischen Untersuchungen bestätigen den geforderten kontrollierten/„lebenden“ Charakter der oberflächeninitiierten Polymerisation. Der Aufbau von Hybridbürstenpartikeln mit Molmassen bis zu $100.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ und engen Molmassenverteilungen ist durch geeignete Wahl der Monomerkonzentration möglich. Obwohl ein anfänglich heterogenes Reaktionssystem verwendet wird, das erst durch den Aufbau der Polymerhüllen in ein homogenes umgewandelt wird, ist die untersuchte Reaktion während der betrachteten Reaktionsdauer ein gut kontrollierbares System. Die aus scheinbaren Initiatorkonzentrationen $[BMPA]_{app}$ ermittelten Oberflächenbelegungen von 0,8 Ketten pro nm^2 oder mehr stehen in guter Deckung mit früher ermittelten Werten und bestätigen die gewünschte Bürstenstruktur.^[153]

3.2 Polymere und Partikel an Grenzflächen

In der Erforschung nanostrukturierter Materialien spielen Polymerbürsten bei der Erzeugung extrem dünner Filme, dem kontrollierten Aufbau von Grenzflächen oder als Modellsysteme eine bedeutende Rolle. Die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten $\text{Fe}_3\text{O}_4@PS$ -Hybridsysteme eignen sich dank ihres kontrollierten Aufbaus für grundlegende Experimente zum Verhalten der Hybridpartikel an Polymer-Lösemittel-Grenzflächen. Im folgenden Abschnitt 3.2.1 werden Ergebnisse zum Phasenverhalten der Polymerbürstenpartikel in einem kritischen Lösemittel vorgestellt.^[131] Daran anschließend in Abschnitt 3.2.2 wird das Potential der Polymerbürstenpartikel zur Stabilisierung von Emulsionen gezeigt.^[149]

3.2.1 Phasenverhalten von Bürstenpartikeln in einem θ -Lösemittel

Um das kritische Lösungsverhalten von Polymeren in θ -Lösemitteln etwa zur Wirkstofffreisetzung oder für schaltbare Katalysatoren nutzbar machen zu können, ist ein grundlegendes Verständnis des Dispersionsverhaltens notwendig.

3 Überblick der Veröffentlichungen

Polystyrol in Cyclohexan ist ein gut untersuchtes θ -System. PS-umhüllte Fe_3O_4 -Partikel bieten sich somit zur Untersuchung des Dispersionsverhaltens polymer-umhüllter Partikel in einem θ -Lösemittel an. Die beiden grundlegenden reversiblen Vorgänge werden im folgenden näher erläutert.

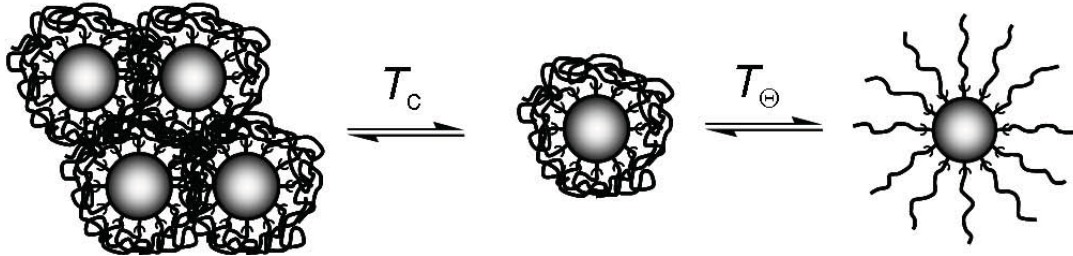


Abb. 3.6: Fe_3O_4 @PS-Partikel in Cyclohexan unterhalb T_c (links), oberhalb T_c und unterhalb T_θ (mitte), oberhalb T_θ (rechts), Wiedergabe mit Genehmigung aus ^[131], ©2008 ACS

In Abb.3.6 ist das Lösungsverhalten von Polymerbürstenpartikeln schematisch dargestellt. Die beiden zu unterscheidenden Vorgänge in einem θ -Lösemittel sind ein Phasen- und ein Volumenübergang. Die beiden Vorgänge treten in niedrigen Konzentrationsbereichen nebeneinander auf. Auf der linken Seite ist die Aggregation von Fe_3O_4 @PS bei Unterschreiten der kritischen Lösungstemperatur T_c gezeigt. Unterhalb von T_c können die Polymerhüllen vom Lösemittel nicht ausreichend solubilisiert werden, so dass sich eine polymerreiche Phase bildet. Bei Überschreiten der kritischen Temperatur liegen die Bürstenpartikel einzeln dispergiert vor. Bei Überschreiten der θ -Temperatur von 32°C in Cyclohexan tritt ein Volumenübergang auf, d. h. die einzelnen Polymerstränge werden durch Umgeben mit Solvensmolekülen aufgeweitet, was zu einem Anstieg des hydrodynamischen Durchmessers der Bürstenpartikel führt. Da T_c mit zunehmender Konzentration steigt, wird der Volumenübergang bei T_θ ab einer bestimmten Konzentration von dem Phasenübergang überlagert. Ein Phasenübergang der Fe_3O_4 @PS-Partikel in Cyclohexan durch reversible Agglomeration macht sich makroskopisch wie in Abb. 3.7 gezeigt bemerkbar.

Bei Agglomeration der Partikel unterhalb T_c liegt ein phasensepariertes System vor, bei dem die magnetischen Hybridpartikel mit Hilfe eines Permanentmagneten abgetrennt werden können. Bei genügend hoher Temperatur, d. h. bei Überschreiten von T_c werden die Bürstenpartikel im θ -Lösemittel dispergiert. Die Dispersion reagiert wie auf dem rechten Foto zu erkennen auf das Magnetfeld.

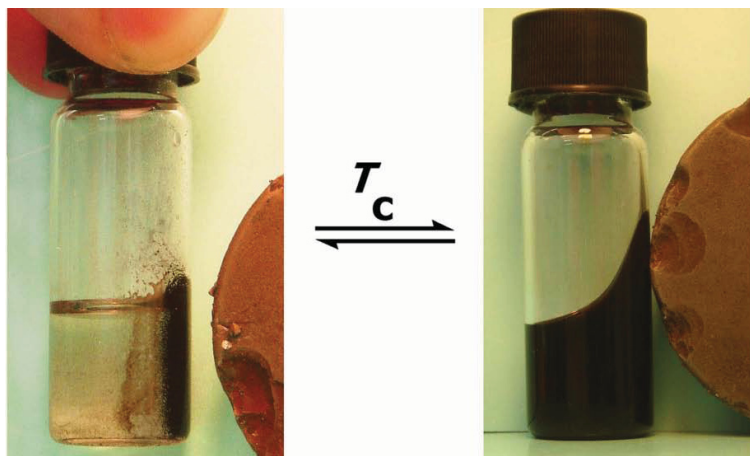


Abb. 3.7: $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@PS}$ in Cyclohexan: Aggregation unterhalb T_c (links), Dispergierung der Partikel bei Überschreiten von T_c (rechts), Wiedergabe mit Genehmigung aus ^[131], ©2008 ACS

Das Dispersionsverhalten von $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@PS}$ in Cyclohexan wird mittels optischer Methoden untersucht.^[131] Der in Abb. 3.6 dargestellte Phasenübergang kann mittels Trübungsphotometrie erfasst werden, während der Volumenübergang bei T_θ bei genügend kleinen Konzentrationen mittels dynamischer Lichtstreuung (DLS) nachgewiesen wird. Für eine exakte Beschreibung des Lösungsverhaltens von $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@PS}$ -Partikeln in Cyclohexan mittels optischer Methoden werden Proben verschiedener Molmassen in Cyclohexan überführt. Messungen zum Volumenübergang in der DLS werden anhand verdünnter Dispersionen mit Feststoffkonzentrationen unterhalb $2,0 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ durchgeführt.^[131]

Die Partikeldurchmesser ändern sich im Bereich von $T_\theta = 32^\circ\text{C}$ unabhängig von der Konzentration und Kettenlänge, wobei Quellgrade Q bis zu 2,0 gemessen werden. Die trübungsphotometrischen Messungen zeigen hingegen eine Abhängigkeit des Dispersionsverhaltens von der Feststoffkonzentration und der Molmasse. Die kritische Löslichkeitstemperatur T_c steigt mit zunehmender Konzentration und mit steigender Molmasse. Eine zusammenfassende Darstellung der Ergebnisse und ein Vergleich mit bereits früher veröffentlichten Ergebnissen zum Dispersionsverhalten von hochmolekularem PS in Cyclohexan ist in Abb. 3.8 gegeben.

Der Volumenübergang bei T_θ für $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@PS}$ in Cyclohexan tritt unabhängig von der Konzentration und Kettenlänge der Partikel auf. Diese Beobachtung deckt sich mit dem für lineares PS gefundenen Dispersionsverhalten. Bei steigender Konzentration der $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@PS}$ -Proben wird der Volumenübergang von einer Pha-

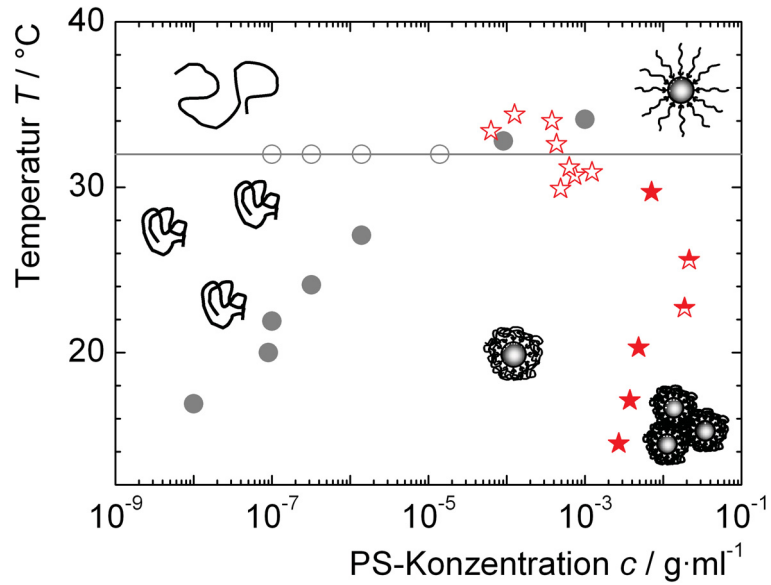


Abb. 3.8: Phasendiagramm von $\text{Fe}_3\text{O}_4@PS$ Partikeln in Cyclohexan im Vergleich zu freiem PS, T_c von $\text{Fe}_3\text{O}_4@PS_{25}$ (gefüllte Sterne), $\text{Fe}_3\text{O}_4@PS_{10}$ und $\text{Fe}_3\text{O}_4@PS_{20}$ (halbgefüllte Sterne), T_θ von $\text{Fe}_3\text{O}_4@PS_{10}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@PS_{3,6}$ und $\text{Fe}_3\text{O}_4@PS_{2,5}$ (offene Sterne), T_c von linearem PS mit $M_n=20.000.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (gefüllte Kreise), T_θ von linearem PS mit $M_n=20.000.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (offene Kreise); die Daten für lineares PS sind abgedruckt mit Genehmigung aus ^[99], ©1980 by the American Physical Society, Wiedergabe der Abbildung mit Genehmigung aus ^[131], ©2008 ACS

senseparation überlagert. Im Gegensatz zum Volumenübergang wird bei dem mittels Trübungsphotometrie untersuchten Phasenübergang durchaus eine Abhängigkeit der Übergangstemperatur von der Hüllgröße und der Partikelkonzentration gefunden. Für freies PS wird ebenfalls ein Anstieg von T_c mit der Konzentration gefunden. Die gezeigten Ergebnisse tragen zum grundlegenden Verständnis des temperaturabhängigen Dispersionsverhaltens auf Grenzflächen gebundener Polymere bei.

3.2.2 Feststoffstabilisierte Emulsionen

Neben der Stabilisierung von Emulsionen durch klassische Tenside sind zahlreiche Systeme bekannt, die mikro- und nanoskalige Partikel als Stabilisatoren enthalten.^[135, 156, 157] Im Rahmen dieser Arbeit werden $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ PS-Hybridpartikel auf ihr grenzflächenaktives Verhalten im System Cyclohexan / Wasser untersucht.^[149]

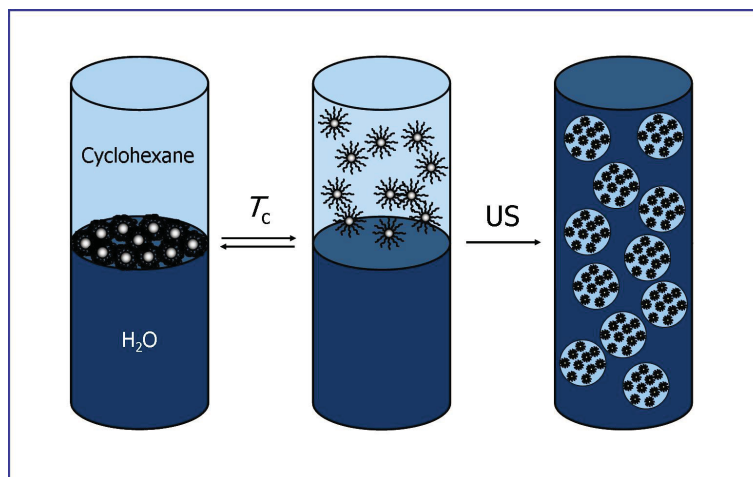


Abb. 3.9: Herstellung feststoffstabilisierter Emulsionen mittels einer $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ PS-Dispersion in Cyclohexan oberhalb T_c

Die Präparation feststoffstabilisierter bzw. sog. Pickering-Emulsionen^[133] mit $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ PS-Hybridpartikeln ist schematisch in Abb. 3.9 dargestellt. Vor der Emulgierung liegen die Hybridpartikel an der Phasengrenze Cyclohexan / Wasser vor. Bei Erwärmen der Mischung über T_c werden die $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ PS-Partikel dispergiert. Bei der anschließenden Behandlung in einem temperierten Ultraschallbad werden o/w-Emulsionen erzeugt. Die Emulgierung wird nur oberhalb T_c beobachtet, d. h. wenn die Partikel dispergiert in Cyclohexan vorliegen. Nach

3 Überblick der Veröffentlichungen

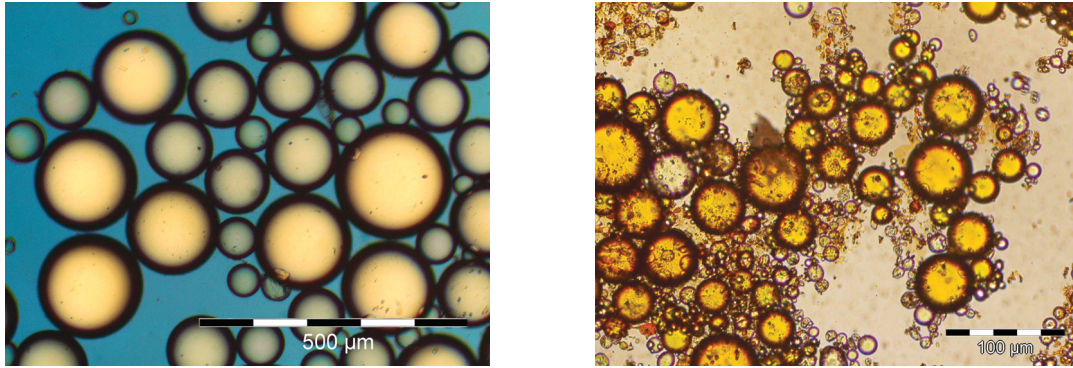


Abb. 3.10: Mikroskopische Aufnahmen von Pickering-Emulsionen, Einfärbung mit Säureblau 25 (links) und C₂₅-Aldehyd (rechts)

der Emulgierung bleiben die Emulsionen auch bei Abkühlen der Probe unterhalb T_c stabil. Entsprechende Versuche mit toluolischen Lösungen führten zu keiner Emulsionsbildung, so dass angenommen werden kann, dass die thermo-reversible Dispergierbarkeit der PS-Hülle in ihrem θ -Lösemittel Cyclohexan, die bereits eingehend untersucht wurde,^[131] grundlegend für die Emulsionsbildung in diesem System ist. Die erhaltenen Emulsionen werden mit Natrium-1-amino-9,10-dioxo-4-(phenylamino)anthracen-2-sulfonat („Säureblau 25“) und β -Apo-12'-carotenal („C₂₅-Aldehyd“) angefärbt, so dass der o/w-Emulsionstyp nachgewiesen wird. Beispiele mikroskopischer Aufnahmen sind in Abb. 3.10 gezeigt.

Die Emulsionen zeigen Tröpfchendurchmesser im Bereich von 1 μm bis zu einigen 10 μm . Der mittlere Tröpfchendurchmesser D und die Größenverteilung bleiben über mehrere Wochen stabil. Im Rahmen dieser Arbeit werden die eingesetzte Feststoffkonzentration und die Molmassen der verwendeten Hybridpartikel variiert. Für die erhaltenen Emulsionsproben werden das Verhältnis disperse / kontinuierliche Phase, der Feststoff- bzw. Partikelgehalt und die Tröpfchengrößenverteilung bestimmt. Ein steigendes Verhältnis Feststoff / inneres Volumen in den Emulsionen führt gemäß Gl. 1.7 zu kleineren Tröpfchengrößen, da eine größere Grenzfläche stabilisiert werden kann. Es wird davon ausgegangen, dass die verbliebenen Zwischenräume zwischen den Tropfen überwiegend durch Kapillarkräfte mit Wasser gefüllt werden und die Tropfen aufgrund der geringeren Dichte auf der Wasseroberfläche schwimmen. Eine Verdünnung der Emulsionen mit Wasser ist nicht möglich.

In Abb. 3.11 ist die Abhängigkeit des reziproken Tropfendurchmessers vom Verhältnis Feststoffgehalt / Volumen disperser Phase gezeigt. Aus der Steigung lässt sich die Grenzflächenbelegung C von ca. 100% für die Hybridpartikel und von

5 %, wenn man nur die Magnetitkerne berücksichtigt, errechnen. Analog werden die Grenzflächenbelegungen durch Hybridpartikel mit höheren Molmassen bestimmt und in Abb. 3.12 dargestellt.

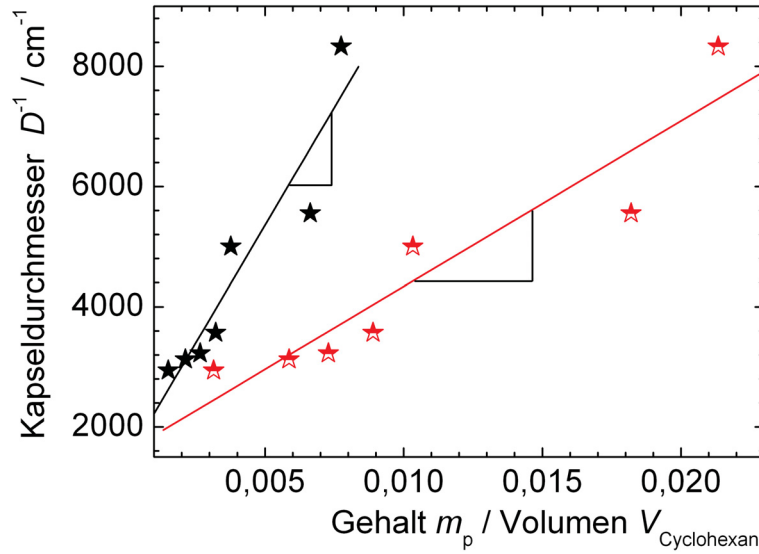


Abb. 3.11: Abhängigkeit des reziproken Tröpfchendurchmessers D^{-1} von dem Verhältnis Feststoff- (schwarz) bzw. Partikelgehalt (rot) μ / Volumen $V_{Cyclohexan}$ in $Fe_3O_4@PS$ -stabilisierten o/w-Emulsionen, $M_n=6900 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

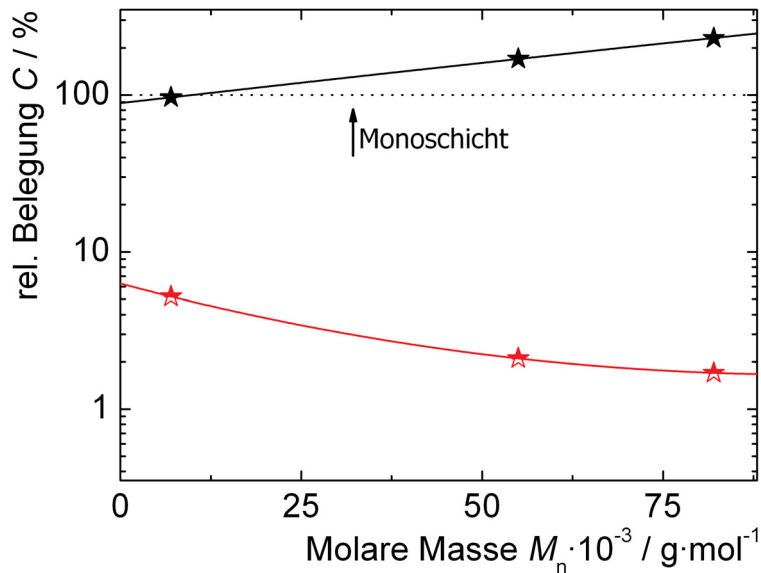


Abb. 3.12: Relative Oberflächenbelegung C der dispersen Cyclohexantropfen in $Fe_3O_4@PS$ stabilisierten o/w-Emulsionen, berechnet für $Fe_3O_4@PS$ -Hybridpartikel (schwarz) und für Fe_3O_4 -Partikel (rot)

Mit steigenden Molmassen nimmt C durch die Hybridpartikel Werte von bis zu einigen 100% an. Diese hohen Belegungswerte werden auf zunehmende Überlappung und Verformung der Polymerhüllen bei diesen Molmassenbereichen zurückgeführt. Gleichzeitig nimmt die relative Belegung durch die Magnetitkerne ab, da bei größeren Molmassen höhere Anteile der Grenzfläche durch die Polymerbürsten abgedeckt werden. Die Verwendung magnetischer Nanopartikel zur Stabilisierung von o/w-Emulsionen erlaubt die Herstellung magnetischer Kapseln. Deren Anwendungspotential zum Transport und der gezielten Freisetzung eines Wirkstoffes wird in Abschnitt 3.3 diskutiert. Durch den Einsatz von Fe_3O_4 @PS-Partikeln konnten reproduzierbar kinetisch stabilisierte Pickering-Emulsionen dargestellt werden.

3.3 Magnetische Erwärmbarkeit

Eine für diese Arbeit grundlegende Eigenschaft magnetischer Nanopartikel ist ihre Fähigkeit, magnetische Energie in Wärmeenergie umwandeln zu können. Verantwortlich sind dafür die in einem hochfrequenten elektromagnetischen Feld stattfindenden Relaxationsprozesse sowie Hystereseeffekte. Im Rahmen dieser Arbeit wird die Wärmeerzeugung in einem hochfrequenten Wechselfeld sowohl für Partikeldispersionen^[153] (s. Abb. 3.13 und Abb. 3.15), für Partikel in feststoffstabilisierten Emulsionen^[149] (Abb. 3.14, Abschnitt 3.2.2), als auch in flüssigkristallinen Elastomeren inkorporiert^[117, 158] (s. Abschnitt 3.4) untersucht. Im folgenden sollen die Gemeinsamkeiten und Unterschiede der auf ihr magnetisches Erwärmungsverhalten hin untersuchten Systeme herausgestellt werden.

In den Erwärmungsexperimenten findet ein Hochfrequenz-Generator Verwendung, der mit einem Schwingkreis und einer Kupferspule ausgestattet ist. In der Mitte der Spule wird die Probe platziert. Die Versuche werden bei einer Frequenz f von 300 kHz mit einer Feldstärke H bis zu $42,6 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$ durchgeführt. In Abhängigkeit von der Zeit wird die Proben­temperatur mittels eines Alkoholthermometers bzw. eines faseroptischen Systems erfasst. Zur Beurteilung der Heizeffizienz der MNPs in den einzelnen Systemen wird jeweils die spezifische Heizleistung SHP unter Berücksichtigung des Magnetit­gehaltes gemäß Gleichung 1.5 ermittelt. In die zu untersuchenden Systeme werden die in Abschnitt 3.1.1 vorgestellten magnetischen Fe_3O_4 -Nanopartikel eingebaut.

Nach Umhüllung der MNPs mit einer PS-Hülle können diese in einem geeigneten Trägermedium wie z. B. Toluol dispergiert werden. Diese $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@PS}$ -Dispersionen werden ausführlich in Abhängigkeit von dem Gehalt magnetischer Partikel ^[153] sowie von der magnetischen Feldstärke auf ihr Heizvermögen untersucht. Die Messungen sind reproduzierbar und können wiederholt durchgeführt werden, ohne dass es zu einer Zerstörung der Probe kommt. Im folgenden werden diese Messungen an $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@PS}$ -Dispersionen in Toluol vorgestellt.^[153] Die konzentrationsabhängigen Messungen werden bei $H = 42,6 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$ durchgeführt. Mit steigendem Gehalt an magnetischem Material werden größere Heizraten dT/dt beobachtet. Unabhängig von dem Gehalt an magnetischem Material werden SHPs von $80 \text{ W}\cdot\text{g}^{-1}$ verzeichnet. Die für einen konstanten Fe_3O_4 -Gehalt gemessene Spezifische Heizleistung an Dispersionen der Hybridpartikel in Toluol in Abhängigkeit von der Feldstärke sind in Abb. 3.13 gezeigt.

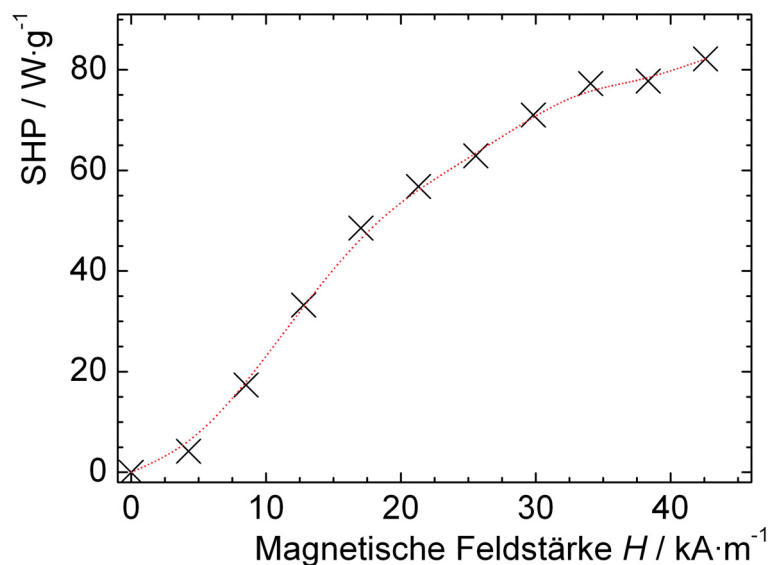


Abb. 3.13: Abhängigkeit der spezifischen Heizleistung SHP von der magnetischen Feldstärke H für $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@PS}$ -Partikeldispersionen in Toluol. $\mu = 1,91$ Massen-%, $f = 300 \text{ kHz}$

Für kleine Feldstärken wird ein annähernd linearer Verlauf der Heizleistung SHP beobachtet, der jedoch ab etwa $20 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$ abflacht. Bei maximaler Feldstärke wird eine SHP von ca. $80 \text{ W}\cdot\text{g}^{-1}$ erreicht.

Wie in Abschnitt 3.2.2 gezeigt, eignen sich die $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@PS}$ -Partikel zur Stabilisierung von o/w-Emulsionen. Hier befinden sich die Hybridpartikel an der Grenzfläche Cyclohexan / Wasser. Im Gegensatz zu den toluolischen Dispersionen sind die Partikel nicht frei in Lösung beweglich, sondern bilden eine starre

3 Überblick der Veröffentlichungen

Hülle um das dispergierte Lösemittel.^[149] Die Erwärmung zweier gleichartiger Emulsionen ist in Abb. 3.14 gezeigt. Wie bei den Partikeldispersionen ist zu Beginn der Messungen ein linearer Anstieg der Temperatur mit der Zeit zu verzeichnen. Die aus den Anfangssteigungen ermittelten SHPs liegen durchschnittlich bei $74 \text{ W} \cdot \text{g}^{-1}$ und somit etwas niedriger als bei den Partikeldispersionen. Dies wird auf eine eingeschränkte Mobilität der Hybridpartikel an der Grenzfläche Cyclohexan zu Wasser zurückgeführt, da diese z. B. durch Verschlaufungen der PS-Arme starken Wechselwirkungskräften untereinander ausgesetzt sind. Es ist davon auszugehen, dass der Relaxationsmechanismus nach Brown gehindert wird. Im Gegensatz zu den Dispersionen in Toluol tritt bei ca. 31°C ein plötzliches Abflachen der Temperaturkurve auf, das mit einem Brechen der Emulsionen einhergeht. Die Enthalpien, die beim Brechen der Emulsionen beobachtet werden, liegen bei bis zu $0,68 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$. Möglicherweise führt die erzwungene Relaxation im HF-Feld schließlich auch zum Brechen der Emulsion.

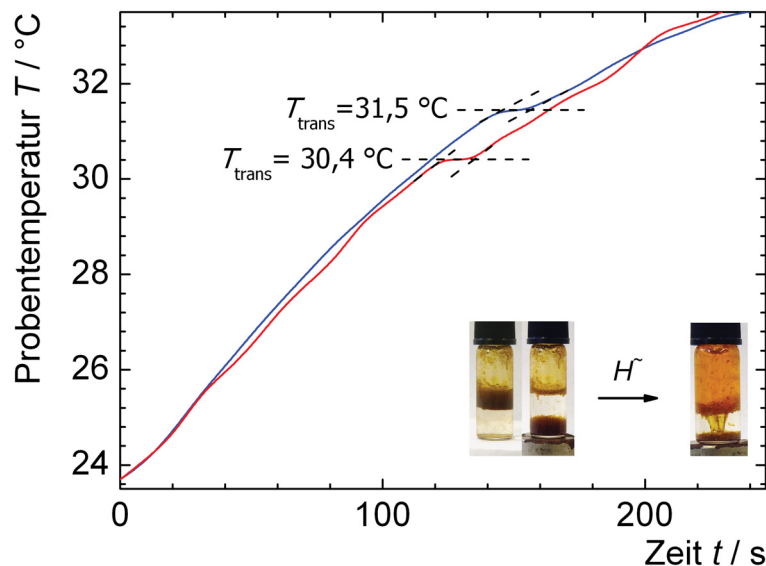


Abb. 3.14: Magnetische Erwärmung von Pickeringemulsionen; $H = 42,6 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$, $f = 300 \text{ kHz}$ Fotografien: Magnetische Kapseln vor Behandlung (links) und nach Erhitzen im HF-Feld (rechts), $\mu_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 0,22 \text{ Massen-\%}$

Im folgenden Beispiel ist die Beweglichkeit der Partikel ebenfalls eingeschränkt, da $\text{Fe}_3\text{O}_4@N$ -Oleoylsarcosin-Partikel in einer festen Matrix, bestehend aus einem flüssigkristallinen Elastomer, eingebaut werden. Das intrinsische Erwärmen durch MNPs wird ebenfalls für magnetoaktive LCE-Materialien untersucht. Wie auch bei den Partikeldispersionen steigt dT/dt zunächst linear mit H an und kommt für höherer Feldstärken in einen Sättigungsbereich.^[159] Für die Ent-

wicklung der Proben­temperatur mit der Zeit kann angenommen werden, dass ab dem Zeitpunkt, zu dem das Feld eingeschaltet wird, ein konstanter Wärme­fluss in die LCE-Matrix stattfindet. Daher wäre bei ideal isolierten Systemen ein linearer Anstieg von dT/dt mit der Zeit zu erwarten. In realen Systemen führt der Wärmeaustausch mit der Umgebung zu einem logarithmischen Verlauf der Temperatur mit der Zeit. Bei Erreichen der Endtemperatur T_{max} ist anzunehmen, dass der Wärmeaustausch mit der Umgebung gleich der produzierten Wärmemenge durch die MNPs ist. Für den Beginn der Messungen kann der Temperaturverlauf mit einer exponentiellen Funktion gefittet werden, erst bei längeren Messzeiten weicht die errechnete Temperatur von der Fitfunktion ab. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass dann die Phasenübergangstemperatur erreicht wird und die aufzubringende Übergansenthalpie zu einer Verminderung von dT führt. Es werden SHP-Werte von $57 \text{ W}\cdot\text{g}^{-1}$ gemessen. Diese liegen somit unterhalb der für die Dispersionen erhaltenen SHPs von $80 \text{ W}\cdot\text{g}^{-1}$ bzw. $74 \text{ W}\cdot\text{g}^{-1}$ bei den feststoffstabilisierten Emulsionen. Die niedrigere Heizleistung der in einer elastomeren Matrix eingebauten Partikel wird auf die noch stärker gehinderte Beweglichkeit der MNPs und die zugrundeliegenden Mechanismen zurückgeführt. Im Falle der MLCEs ist die Viskosität der Partikelumgebung im Vergleich zu Dispersionen sehr groß, was eine Erhöhung von τ_B bewirkt und somit die Relaxation nach Néel zum dominanten Mechanismus macht.

Die verwendeten Fe_3O_4 -Partikel sind also durch die in Abschnitt 1.2.2 beschriebene intrinsische Erwärmbarkeit potentiell für Systeme geeignet, bei denen eine externer Stimulus zur Herbeiführung eines thermischen Übergangs genutzt werden soll. Diese sind z. B. Systeme zur Wirkstofffreisetzung. Um das Potential der Polymerbürstenpartikel für die Wirkstofffreisetzung zu überprüfen, werden $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PCL}$ Partikel in DMSO mit dem solvatochromen Farbstoff p-MOED versetzt (s. Abb. 3.15). Die Erwärmung der Partikel im HF-Feld führt zur Erwärmung der gesamten Probe und bei Erreichen der UCST zur Freisetzung des Farbstoffs, was zu dem beobachteten Farbumschlag führt (s. Abb 3.14).^[153]

Die zuvor gezeigte Erwärmbarkeit der Fe_3O_4 -Partikel eignet sich somit für Systeme zur gezielten Wirkstofffreisetzung durch das externe elektromagnetische Feld. Wie bei o. g. Beispiel einer Dispersion zur Wirkstofffreisetzung gelingt diese im Falle der Pickering-Emulsionen ebenfalls durch Anwendung eines HF-Feldes. Ein wichtiger Unterschied der beiden Systeme besteht in ihrem Verhalten bei konventioneller Erwärmung. Während bei den Dispersionen die Freiset-

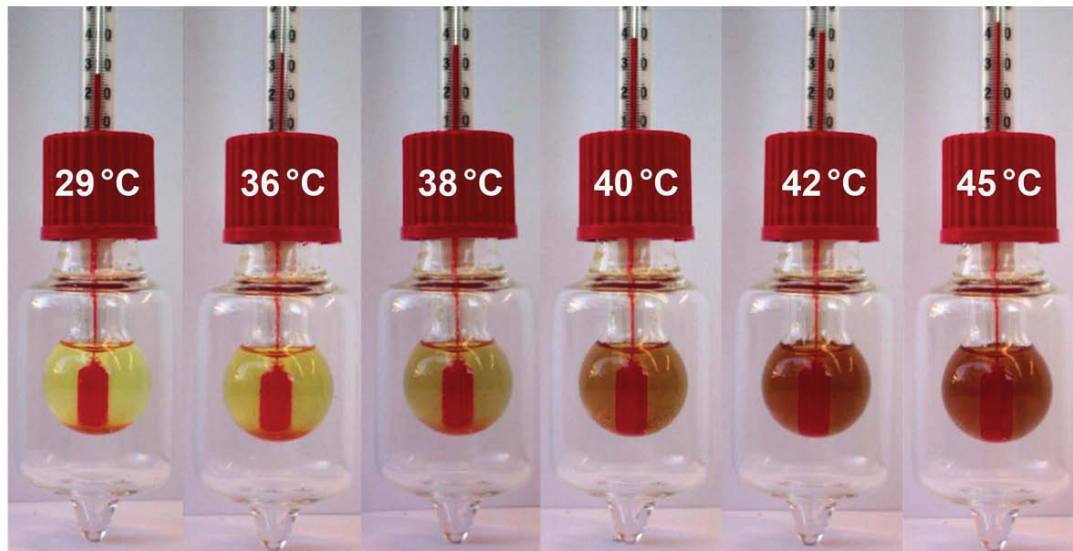


Abb. 3.15: Freisetzung von p-MOED aus $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@PCL}$ -Partikeln in DMSO durch Änderung der Temperatur im HF-Feld, $\mu_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 1,0$ Massen-%, $\mu_{\text{p-MOED}} = 1,7$ Massen-%, $H = 42,6 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$, $f = 300 \text{ kHz}$

zung auch bei Verwendung herkömmlicher Heizsysteme erfolgt, verhalten sich die Emulsionen im untersuchten Temperaturbereich stabil. Der Farbstoff wird hier selektiv durch Anwendung des HF-Feldes freigesetzt. Das dargelegte Erwärmungsverhalten der in Dispersionen und Emulsionen eingebauten MNPs in hochfrequenten magnetischen Wechselfeldern zeigt ihr Potential für Wirkstoff-freisetzungssysteme.

3.4 Magnetoaktive Flüssigkristalline Elastomere

Materialien mit unter anderem interessanten mechanischen Eigenschaften sind flüssigkristalline Elastomere (LCEs). Diese Eigenschaften ergeben sich aus einem temperaturgesteuerten Phasenübergang von der nematischen in die isotrope Phase (s. Abschnitt 1.2.1). Bei Hauptkettenelastomeren werden heute Längenänderungen bis zu 75 % erreicht, die Kontraktionen von Seitenkettenelastomeren liegen bei 23 % bis 37 %. Die Kombination magnetischer Nanopartikel mit Seitenkettenelastomeren ist ein vielversprechender Ansatz zur Entwicklung berührungslos schaltbarer Aktuatoren, da die MNPs genutzt werden können, mittels eines elektromagnetischen Wechselfeldes den beschriebenen Phasenübergang auszulösen.^[117]

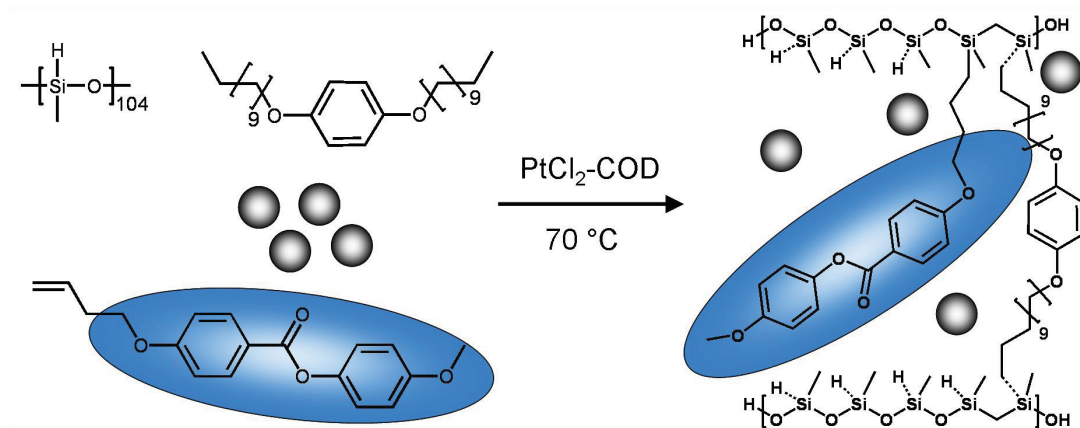


Abb. 3.16: Synthese magnetoaktiver Seitenkettenelastomere

Die Synthese der magnetoaktiven LCEs erfolgt in einem zweistufigen Vernetzungsprozess. Im ersten Schritt wird das Grundgerüst der Elastomere, bestehend aus Polymethylsiloxanhauptketten und 4-(3-Butenoxy)-benzoesäure-4-methoxyphenylester-Seitenketten, durch eine Hydrosilierungsreaktion aufgebaut (s. Abb. 3.16). Als Lösemittel wird Toluol eingesetzt, in dem bereits N-Oleoylsarcosin-stabilisierte Fe_3O_4 -MNPs dispergiert sind, so dass eine homogene Inkorporation der MNPs im elastomeren Netzwerk erreicht wird. Durch Belastung des Elastomerenstreifens wird eine Ausrichtung der Mesogene erreicht. Die Monodomänenstruktur wird im zweiten Reaktionsschritt durch Quervernetzung fixiert. Nach der Vernetzung werden magnetoaktive LCEs mit Partikelkonzentrationen bis zu 1,7 Vol.-% erhalten.

Die MLCEs werden in Bezug auf ihr thermisches, thermomechanisches und magnetomechanisches Verhalten untersucht.^[117] Die mittels DSC gefundenen Übergangstemperaturen liegen im Bereich von $69\text{ }^\circ\text{C}$ bis $74\text{ }^\circ\text{C}$ und werden durch den Einbau der MNPs nicht beeinflusst. Das Verhalten der Materialien als berührungslos schaltbare Aktuatoren wird im elektromagnetischen Wechselfeld überprüft. Bei der Probe mit dem höchsten Magnetitgehalt wird bei einer Feldstärke von $42,6\text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$ und einer Frequenz von 300 kHz eine Temperatur von $95\text{ }^\circ\text{C}$ erreicht. Diese Experimente zeigen, dass MNP-beladene LCEs ausreichend in einem HF-Feld erwärmt werden können, um den Phasenübergang herbeizuführen.

Die Kontraktion eines MLCEs unter Einfluß eines hochfrequenten elektromagnetischen Wechselfeldes ist in Abb. 3.17 gezeigt. Die intrinsische Erwärmung der MNPs führt zu einer Erwärmung des elastomeren Netzwerkes und zu dem

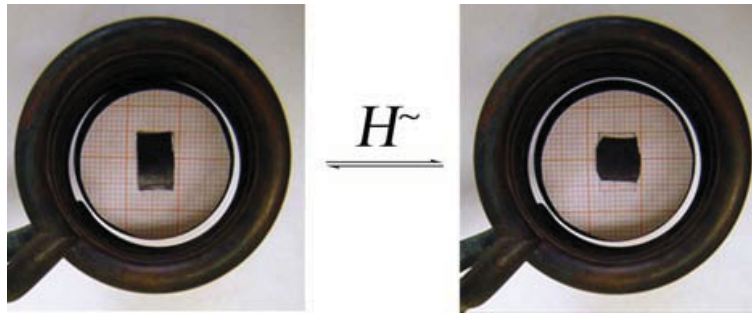


Abb. 3.17: Längenänderung eines MLCEs in einem HF-Feld, $\nu_{Fe_3O_4} = 1,7$ Vol.-%, $H = 42,6 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$, $f = 300 \text{ kHz}$, Wiedergabe mit Genehmigung aus ^[117], ©2009 Royal Society of Chemistry

gewünschten Phasenübergang. Der beschriebene Vorgang ist reversibel, so dass nach Ausschalten des Feldes die ursprüngliche Form wieder erreicht wird.

Zur Untersuchung des magnetomechanischen Verhaltens der MLCEs werden Längenänderungen in Abhängigkeit von der Partikelkonzentration $\nu_{Fe_3O_4}$ im MLCE und von der Stärke des angelegten elektromagnetischen Feldes H aufgezeichnet (Abb. 3.18). Die in Abb. 3.18 a) gezeigten Längenänderungen wurden für Proben mit unterschiedlichen Magnetitgehalten bei einer konstanten Feldstärke erfasst. Mit größerem Partikelgehalt wird eine zunehmende Längenänderung $\lambda_M = L_{on}/L_{off}$ bis zu 74 % für die Probe mit der höchsten Partikelkonzentration gemessen. Der hier vorgestellte Prozess ist reversibel und wiederholbar. Für MLCEs steigt die Heizrate dT/dt linear mit zunehmender Magnetitkonzentration.^[158] Somit ergibt sich für geringere Partikelkonzentrationen eine schwächere Kontraktion.

Die in Abb. 3.18 b) gezeigten Messungen werden bei Feldstärken im Bereich von $8,5 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$ bis $42,6 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$ mit der Probe mit $\nu_{Fe_3O_4} = 1,64$ Vol.-% durchgeführt. Wie bereits in Abschnitt 3.3 gezeigt, führen größere Feldstärken zu einer stärkeren Wärmeentwicklung. Die Längenänderung kann somit über die Feldstärke gesteuert werden, wobei sich λ_M entsprechend bei hohen Feldstärken einem Sättigungswert nähert.

Informationen zur Wärmeübertragung von MNPs in elastomere Matrices sind in vorhergehendem Abschnitt 3.3 zu finden. Die vorgestellten Arbeiten zeigen, dass es möglich ist, große Längenänderungen in MLCEs durch den externen Stimulus des magnetischen Heizens berührungslos zu schalten. Durch Wahl der Partikelkonzentration und der eingesetzten Feldstärke werden reversible Kon-

3.4 Magnetoaktive Flüssigkristalline Elastomere

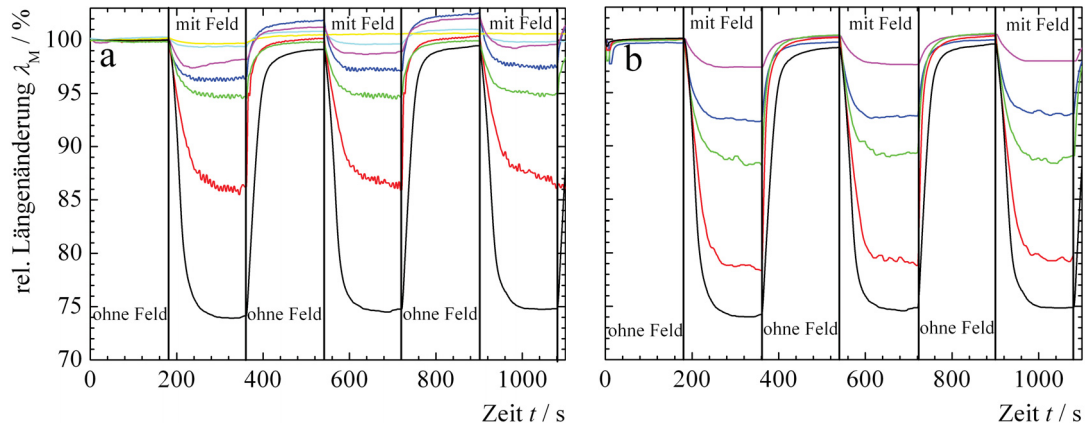


Abb. 3.18: a) Relative Längenänderung λ_M partikelbeladener LCEs in einem elektromagnetischen Feld (300 kHz; $42,6 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$) bei variierender Partikelkonzentration $\nu_{Fe_3O_4}$, 1,64 Vol.-% (schwarz), 1,45 Vol.-% (rot), 0,76 Vol.-% (grün), 0,58 Vol.-% (blau), 0,31 Vol.-% (magenta), 0,19 Vol.-% (türkis), 0 Vol.-% (gelb) b) Relative Längenänderung λ_M eines MLCs, $\nu_{Fe_3O_4} = 1,64$ Vol.-%, bei verschiedenen Feldstärken $H = 42,6 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$ (schwarz), $34,1 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$ (rot), $25,6 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$ (grün), $17,0 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$ (blau), $8,5 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$ (magenta), Wiedergabe mit Genehmigung aus ^[117], ©2009 Royal Society of Chemistry

traktionen bis zu 27 % eingestellt. Somit tragen die Ergebnisse zur Entwicklung intelligenter Materialien im Bereich der „weichen“ Aktuatoren bei.

4 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden neuartige magnetoaktive Polymerhybridsysteme hergestellt und eingehend untersucht. Dabei standen die Wechselwirkungen der Hybridmaterialien untereinander und mit elektromagnetischen Wechselfeldern im Mittelpunkt. Magnetische Nanopartikel können in Feldern geeigneter Frequenz und Feldstärke lokal Wärme erzeugen und so thermische Übergänge in ihrer unmittelbaren Umgebung auslösen.

Der definierte Aufbau von Polymerhybridmaterialien wurde durch Etablierung einer dreistufigen Synthese ermöglicht. Dabei wurden Fe_3O_4 -Partikel nach Funktionalisierung mit einem für die ATRP geeigneten Initiator durch eine oberflächeninitiierte Polymerisation mit einer Polystyrolhülle versehen. Durch diese Reaktionsführung konnten Polymerbürstenpartikel hergestellt werden. Die oberflächengebundenen PS-Hüllen gestatten die Stabilisierung der Fe_3O_4 -Partikel durch sterische Repulsion in einem thermodynamisch guten Lösemittel wie z. B. Toluol. Es wurden magnetische Flüssigkeiten ohne Tensidzusätze mit Magnetitgehalten bis zu 6,8 Massen-% hergestellt. Der Nachweis der Bürstenstruktur gelang durch elektronenmikroskopische Aufnahmen sowie mittels Charakterisierung der Polymerhülle durch GPC und der Dispersionseigenschaften der Bürstenpartikel durch DLS. Der hydrodynamische Durchmesser der Bürstenpartikel kann über die Molmasse der Polymerarme gesteuert werden und liegt in guter Übereinstimmung mit literaturbekannten Modellen für an gekrümmten Grenzflächen gebundene Polymere. Es wurden für dichte Polymerbürsten typische Funktionalisierungsdichten von $0,13 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ bzw. Belegungsdichten von etwa 0,8 Ketten pro nm^2 ermittelt.

Um eine größtmögliche Kontrolle über den Aufbau der polymeren Umgebung zu erhalten, wurden kinetische Untersuchungen dieser oberflächeninitiierten ATRP angestellt. Dabei wurde ein Anstieg sowohl des Magnetitgehaltes als auch des hydrodynamischen Durchmessers mit der Zeit beobachtet, der für längere Reaktionszeiten in einem Sättigungsverhalten mündet. Für verschiedene Monomerkonzentrationen wurden Reaktionen 1. Ordnung bezogen auf die

Monomerkonzentration für die betrachteten Reaktionszeiten gefunden, und es kann daher angenommen werden, dass die Konzentration der aktiven Radikalspezies während dieser Zeit konstant bleibt. Die Molmasse der aufgebauten Polystyrolhüllen steigt linear mit dem Umsatz an und kann über die verwendete Monomerkonzentration gesteuert werden. Die Polydispersitätsindizes liegen im Bereich von 1,3 oder niedriger. Aus den kinetischen Konstanten wurden Initiatorfunktionalitäten zwischen $0,13 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ und $0,16 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ in Übereinstimmung mit o. g. Wert errechnet. Eine Besonderheit des Systems ist die anfängliche Heterogenität, da die den ATRP-Initiator tragenden Fe_3O_4 -Partikel nicht im Lösemittel dispergiert sind, sondern einen feinen Niederschlag bilden. Die Partikel erfahren erst durch die wachsende Polymerhülle eine allmähliche Stabilisierung, sodass das Reaktionssystem homogen wird. Trotz dieser Besonderheiten belegen die gefundenen Ergebnisse eine gute Kontrolle und den geforderten „lebenden“/kontrollierten Charakter der SIP-ATRP.

Überführt man die PS-umhüllten Fe_3O_4 -Partikel in ein θ -Lösemittel, so erhält man thermoreversible magnetische Flüssigkeiten. Diese Systeme zeigen ein temperaturabhängiges Dispersionsverhalten, das mittels optischer Methoden erfasst wurde. Fe_3O_4 @PS-Dispersionen in Cyclohexan wurden mit verschiedenen Molmassen und Konzentrationsbereichen mittels DLS und Trübungsphotometrie untersucht. Der Volumenübergang der Polymerhülle bei der θ -Temperatur von 32°C wird unabhängig von der Molmasse und der Konzentration in verdünnten Lösungen detektiert. Bei Erhöhung der Polymerkonzentration wird der Volumenübergang durch das reversible Agglomerationsverhalten der Partikel bei der kritischen Lösungstemperatur T_c überlagert. Die Höhe dieser Temperatur steigt mit der Molmasse und der Konzentration der Fe_3O_4 @PS-Partikel an. Das beschriebene Phasenverhalten konnte mit literaturbekanntem Dispersionsverhalten von linearem, hochmolekularem PS in Cyclohexan verglichen werden und ermöglicht so Erkenntnisse zum Dispersionsverhalten grenzflächengebundener Polymere.

Durch Mischung von Wasser mit den beschriebenen thermoreversiblen Dispersionen der Fe_3O_4 @PS-Partikel in Cyclohexan erhält man ternäre Systeme, in denen die Ausbildung von Pickering-Emulsionen durch Stabilisierung der Cyclohexan/Wasser-Grenzflächen untersucht wurde. Die untersuchten magnetoresponsiven Systeme wurden oberhalb der kritischen Lösungstemperatur T_c der Fe_3O_4 @PS-Dispersionen durch Mischung mit Wasser im Ultraschallbad hergestellt. Auf diese Weise wurden kinetisch stabilisierte o/w-Emulsionen erhalten.

Die Tröpfchengröße der Emulsionen kann über das Verhältnis Feststoff zum Volumen der dispersen Cyclohexanphase im Bereich mehrerer μm eingestellt werden, da ein großer Gehalt an Partikeln eine größere Grenzfläche stabilisieren kann und somit kleinere Tröpfchen ausgebildet werden. Für die Grenzflächenbelegung der emulgierten Tröpfchen wurden hohe Belegungsichten errechnet, die auf die Ausbildung von Multischichten und verstärkte Überlappung der Polymerhüllen an der Grenzfläche zurückgeführt werden können. In die disperse Phase konnte ein lipophiles Antioxidans eingeschlossen werden und in den so erhaltenen magnetischen Kapseln mittels eines äußeren Magnetfeldes durch eine wässrige Phase transportiert werden. Während die das Antioxidans enthaltenden Kapseln durch konventionelles Heizen nicht beeinflusst werden, führt eine Behandlung der Proben in einem HF-magnetischen Feld zum Brechen der Emulsion und zur daraus resultierenden Wirkstofffreisetzung.

Eine für diese Arbeit wichtige Eigenschaft magnetischer Nanopartikel ist ihre Fähigkeit, in magnetischen Wechselfeldern geeigneter Frequenz lokal Wärme zu erzeugen. Diese Wärme kann genutzt werden, um thermische Übergänge in der direkten Umgebung der Partikel auszulösen. Verantwortlich für die Wärmeerzeugung sind Relaxations- und Hystereseeffekte. Unter Verwendung eines HF-Generators wurde das Erwärmungsverhalten von Partikeldispersionen, feststoffstabilisierter Emulsionen sowie magnetoaktiver flüssigkristalliner Elastomere (LCEs) untersucht. Die untersuchten Systeme zeigen einen zunächst linearen Anstieg der Proben temperatur mit der Zeit, der aufgrund des Wärmeaustauschs mit der Umgebung aber abflacht und in einem Sättigungsverhalten mündet. Für $\text{Fe}_3\text{O}_4@PS$ -Dispersionen in Toluol wurden in Abhängigkeit von der Feldstärke spezifische Heizleistungen SHP von bis zu $80 \text{ W}\cdot\text{g}^{-1}$ errechnet. Weiterhin wurde für thermoreversible Dispersionen die Freisetzung einer Modells substanz durch Erwärmung in einem hochfrequenten Wechselfeld gezeigt. Die magnetischen Pickering-Emulsionen zeigen ein analoges Erwärmungsverhalten, bis auf die Beobachtung, dass bei ca 31°C ein plötzliches Abflachen der Temperaturkurve beobachtet wird, das mit dem Brechen der Emulsion einhergeht. Die SHP wird zu $74 \text{ W}\cdot\text{g}^{-1}$ bestimmt. Möglicherweise ist eine starke Verschlaufung der Polymerarme an der Grenzfläche für eine eingeschränkte Beweglichkeit der Partikel verantwortlich, was die im Verhältnis zu den Dispersionen niedrigeren Heizleistungen erklärt. Für die magnetoaktiven LCEs konnte zu Beginn der Messungen ebenfalls ein linearer Anstieg der Temperatur verzeichnet werden. Für

die Systeme wurde eine SHP von $57 \text{ W} \cdot \text{g}^{-1}$ berechnet, was auf die noch weiter eingeschränkte Mobilität der Partikel in der elastomeren Matrix zurückgeführt werden kann. Der Temperaturverlauf für die Erwärmung der LCEs konnte für den Beginn der Erwärmung gut mit einer Exponentialfunktion gefittet werden. Der Einbau magnetischer Nanopartikel in flüssigkristalline Elastomere führte zur Herstellung neuartiger, magnetoaktiver Aktuatoren. Der erfolgreiche homogene Einbau der Partikel wurde elektronenmikroskopisch nachgewiesen. Es konnten Materialien bis zu einem Magnetitgehalt von 1,64 Vol.-% hergestellt werden. Die Temperaturänderung der Elastomere im HF-Magnetfeld, ausgelöst durch eine Wärmeübertragung von den Partikeln in die Matrix, ist ausreichend, um die Phasenübergangstemperaturen im Bereich von 69°C bis 74°C zu erreichen, bei der die Systeme von der nematischen in die isotrope Phase übergehen. Dieser Phasenübergang bewirkt eine Kontraktion des LCEs. Die Längenänderung der hergestellten LCEs durch die Erwärmung im HF-Feld wurde in Abhängigkeit von der Partikelbeladung und der Magnetfeldstärke erfasst. Reversible Kontraktionen bis zu 27 % wurden gemessen und zeigen das Potential der magnetoaktiven LCEs als weiche Aktuatoren.

Die im Rahmen dieser Arbeit gezeigten Ergebnisse belegen, dass magnetische Polymerbürstenpartikel auf Polystyrolbasis ein interessantes und vielseitiges Modellsystem darstellen, das sich sowohl zur Untersuchung des Phasenverhaltens von Polymerketten an festen Oberflächen als auch zur Stabilisierung der Grenzflächen zwei nicht miteinander mischbarer Flüssigkeiten als geeignet erwiesen hat. Prinzipielle Erkenntnisse über feststoffstabilisierte Emulsionen werden so zugänglich. Kinetische Untersuchungen während der Herstellung der polystyrolbasierten Bürstenpartikel ermöglichen zum einen ihre definierte Herstellung und tragen zum anderen zum Verständnis oberflächeninitiiert, kontrollierter/„lebender“ Radikalpolymerisationen bei. Die magnetischen Eigenschaften können dabei zur idealen Manipulation der Partikel in verschiedenen Umgebungen derart genutzt werden, dass durch einen externen Stimulus lokal in der Umgebung der Partikel ein Temperaturgradient erzeugt wird. Auf diese Weise werden Eigenschaftsänderungen in thermoresponsiven Systemen bewirkt, die von der Dispergierbarkeit über die Freisetzung von Modellsubstanzen aus emulgierten Phasen bis hin zur Änderung mechanischer Eigenschaften in flüssigkristallinen Aktuatoren reichen.

Literaturverzeichnis

- [1] O. Krätz, *7000 Jahre Chemie*, Georg D. W. Callwey GmbH und Co., München, **1990**.
- [2] O. Steinert, W. Roggersdorf, *Im Reiche der Chemie - 100 Jahre BASF*, Econ-Verlag GmbH, Düsseldorf, **1965**.
- [3] J. Pyun, *Polymer Reviews* **2007**, **47**(2), 231–263.
- [4] A. M. Schmidt, *Colloid and Polymer Science* **2007**, **285**(9), 953–966.
- [5] X.-M. Lin, A. C. S. Samia, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2006**, **305**, 100.
- [6] T. Hyeon, *Chemical Communications* **2003**, (8), 927–934.
- [7] A. H. Lu, E. L. Salabas, F. Schüth, *Angewandte Chemie-International Edition* **2007**, **46**(8), 1222–1244.
- [8] J. R. Thomas, *Journal of Applied Physics* **1966**, **37**(7), 2914.
- [9] P. H. Hess, P. H. Parker, *Journal of Applied Polymer Science* **1966**, **10**(12), 1915.
- [10] J. Rockenberger, E. C. Scher, A. P. Alivisatos, *Journal of the American Chemical Society* **1999**, **121**(49), 11595–11596.
- [11] H. Bönemann, W. Brijoux, R. Brinkmann, N. Matoussevitch, N. Waldöfner, N. Palina, H. Modrow, *Inorganica Chimica Acta* **2003**, **350**, 617–624.
- [12] H. Bönemann, W. Brijoux, R. Brinkmann, N. Matoussevitch, N. Waldöfner, *DE 102 27 779 A1* **2004**.
- [13] H. Bönemann, R. A. Brand, W. Brijoux, H. W. Hofstadt, M. Frerichs, V. Kempter, W. Maus-Friedrichs, N. Matoussevitch, K. S. Nagabhushana, F. Voigts, V. Caps, *Applied Organometallic Chemistry* **2005**, **19**(6), 790–796.

- [14] N. Shukla, E. B. Svedberg, J. Ell, A. J. Roy, *Materials Letters* **2006**, **60**(16), 1950–1955.
- [15] V. F. Puentes, K. M. Krishnan, A. P. Alivisatos, *Science* **2001**, **291**(5511), 2115–2117.
- [16] V. F. Puentes, K. Krishnan, A. P. Alivisatos, in *International Symposium on Nanomaterials - Synthesis, Characterization and Catalysis*, Honolulu, Hawaii, **2002** S. 145–148.
- [17] S. Behrens, H. Bönnemann, N. Matoussevitch, E. Dinjus, H. Modrow, N. Palina, M. Frerichs, V. Kempter, W. Maus-Friedrichs, A. Heinemann, M. Kammel, A. Wiedenmann, L. Pop, S. Odenbach, E. Uhlmann, N. Bayat, J. Hesselbach, J. M. Guldbakke, in *88th International Bunsen Discussion Meeting/6th German Ferrofluid Workshop*, Saarbrücken, GERMANY, **2006** S. 3–40.
- [18] K. S. Suslick, M. M. Fang, T. Hyeon, *Journal of the American Chemical Society* **1996**, **118**(47), 11960–11961.
- [19] S. Wizel, S. Margel, A. Gedanken, in *2nd Annual Garcia MRSEC University/Industry Workshop*, Upton, New York, **1998** S. 445–448.
- [20] T. Hyeon, S. S. Lee, J. Park, Y. Chung, H. Bin Na, *Journal of the American Chemical Society* **2001**, **123**(51), 12798–12801.
- [21] S. H. Sun, H. Zeng, D. B. Robinson, S. Raoux, P. M. Rice, S. X. Wang, G. X. Li, *Journal of the American Chemical Society* **2004**, **126**(1), 273–279.
- [22] E. V. Shevchenko, D. V. Talapin, A. L. Rogach, A. Kornowski, M. Haase, H. Weller, *Journal of the American Chemical Society* **2002**, **124**, 11480.
- [23] R. Cornell, U. Schwertmann, *The Iron Oxides, Structures, Properties, Reactions, Occurrence and Uses*, VCH, Weinheim, **1996**.
- [24] U. Pitzer, W. Schneider, *Nachrichten aus der Chemie* **2008**, **56**, 30.
- [25] J. Smit, H. P. J. Wijn, *Ferrite*, Philips Technische Bibliotheek, Eindhoven, **1962**.
- [26] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, 91.-100. Aufl., **1985**.

- [27] S. H. Sun, H. Zeng, D. B. Robinson, S. Raoux, P. M. Rice, S. X. Wang, G. X. Li, *Journal of the American Chemical Society* **2004**, **126**(1), 273–279.
- [28] S. J. Park, S. Kim, S. Lee, Z. G. Khim, K. Char, T. Hyeon, *Journal of the American Chemical Society* **2000**, **122**(35), 8581–8582.
- [29] W. C. Elmore, *Physical Review* **1938**, **54**, 309.
- [30] R. Massart, V. Cabuil, *Journal De Chimie Physique Et De Physico-Chimie Biologique* **1987**, **84**(7-8), 967–973.
- [31] S. E. Khafalla, G. W. Reimers, *U.S. Patent 3,843,540* **1974**.
- [32] S. Odenbach, *Magnetoviscous Effects in Ferrofluids*, Springer-Verlag, Berlin, **2002**.
- [33] S. Odenbach, *Physik in unserer Zeit* **2001**, **32**(3), 122–127.
- [34] S. S. Papell, *U.S. Patent 3,215,572* **1965**.
- [35] R. Jordan, *Surface-initiated polymerization*, Bd. 197, 198, Springer-Verlag, Berlin, **2006**.
- [36] B. Radhakrishnan, R. Ranjan, W. J. Brittain, *Soft Matter* **2006**, **2**, 386.
- [37] S. Edmondson, V. L. Osborne, W. T. S. Huck, *Chemical Society Reviews* **2004**, **33**, 14.
- [38] R. C. Advincula, *Journal of Dispersion Science and Technology* **2003**, **24**, 343.
- [39] B. Zhao, W. J. Brittain, *Progress in Polymer Science* **2000**, **25**, 677.
- [40] O. Prucker, J. Rühle, *Macromolecules* **1998**, **31**(3), 592–601.
- [41] O. Prucker, J. Rühle, *Macromolecules* **1998**, **31**(3), 602–613.
- [42] O. Prucker, J. Rühle, *Langmuir* **1998**, **14**(24), 6893–6898.
- [43] J. Pyun, T. Kowalewski, K. Matyjaszewski, *Macromolecular Rapid Communications* **2003**, **24**(18), 1043–1059.
- [44] C. R. Vestal, Z. J. Zhang, *Journal of the American Chemical Society* **2002**, **124**(48), 14312–14313.

- [45] S. M. Gravano, R. Dumas, K. Liu, T. E. Patten, *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry* **2005**, **43**(16), 3675–3688.
- [46] T. von Werne, T. E. Patten, *Journal of the American Chemical Society* **2001**, **123**(31), 7497–7505.
- [47] J. D. Jeyaprakash, S. Samuel, R. Dhamodharan, J. R uhe, *Macromolecular Rapid Communications* **2002**, **23**(4), 277–281.
- [48] J. Parvole, G. Laruelle, C. Guimon, J. Francois, L. Billon, *Macromolecular Rapid Communications* **2003**, **24**(18), 1074–1078.
- [49] J. B. Kim, M. L. Bruening, G. L. Baker, *Journal of the American Chemical Society* **2000**, **122**(31), 7616–7617.
- [50] M. Baum, W. J. Brittain, *Macromolecules* **2002**, **35**(3), 610–615.
- [51] W. C. Wang, K. G. Neoh, E. T. Kang, *Macromolecular Rapid Communications* **2006**, **27**(19), 1665–1669.
- [52] R. Jordan, A. Ulman, J. F. Kang, M. H. Rafailovich, J. Sokolov, *Journal of the American Chemical Society* **1999**, **121**(5), 1016–1022.
- [53] Q. Y. Zhou, S. X. Wang, X. W. Fan, R. Advincula, J. Mays, *Langmuir* **2002**, **18**(8), 3324–3331.
- [54] R. Advincula, Q. G. Zhou, M. Park, S. G. Wang, J. Mays, G. Sakellariou, S. Pispas, N. Hadjichristidis, *Langmuir* **2002**, **18**(22), 8672–8684.
- [55] R. Jordan, N. West, A. Ulman, Y. M. Chou, O. Nuyken, *Macromolecules* **2001**, **34**(6), 1606–1611.
- [56] B. Zhao, W. J. Brittain, *Macromolecules* **2000**, **33**(2), 342–348.
- [57] M. Husemann, D. Mecerreyes, C. J. Hawker, J. L. Hedrick, R. Shah, N. L. Abbott, *Angewandte Chemie-International Edition* **1999**, **38**(5), 647–649.
- [58] A. M. Schmidt, *Macromolecular Rapid Communications* **2005**, **26**, 93–97.
- [59] B. D. Korth, P. Keng, I. Shim, S. E. Bowles, C. Tang, T. Kowalewski, K. W. Nebesny, J. Pyun, *Journal of the American Chemical Society* **2006**, **128**(20), 6562–6563.
- [60] J. S. Wang, K. Matyjaszewski, *Journal of the American Chemical Society* **1995**, **117**(20), 5614–5615.

- [61] X. Y. Chen, D. P. Randall, C. Perruchot, J. F. Watts, T. E. Patten, T. von Werne, S. P. Armes, *Journal of Colloid and Interface Science* **2003**, **257**(1), 56–64.
- [62] K. Matyjaszewski, P. J. Miller, N. Shukla, B. Immaraporn, A. Gelman, B. B. Luokala, T. M. Siclovan, G. Kickelbick, T. Vallant, H. Hoffmann, T. Pakula, *Macromolecules* **1999**, **32**(26), 8716–8724.
- [63] A. Ramakrishnan, R. Dhamodharan, J. R uhe, *Macromolecular Rapid Communications* **2002**, **23**(10-11), 612–616.
- [64] D. Q. Xiao, M. J. Wirth, *Macromolecules* **2002**, **35**(8), 2919–2925.
- [65] J. Pyun, S. Jia, T. Kowalewski, G. D. Patterson, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2003**, **36**(18), 6952–6952.
- [66] A. Samadi, S. M. Husson, Y. Liu, I. Luzinov, S. M. Kilbey, *Macromolecular Rapid Communications* **2005**, **26**(23), 1829–1834.
- [67] M. R. Tomlinson, K. Efimenko, J. Genzer, *Macromolecules* **2006**, **39**(26), 9049–9056.
- [68] M. Save, G. Granvorka, J. Bernard, B. Charleux, C. Boissiere, D. Grosso, C. Sanchez, *Macromolecular Rapid Communications* **2006**, **27**(6), 393–398.
- [69] J. B. Kim, W. X. Huang, M. D. Miller, G. L. Baker, M. L. Bruening, *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry* **2003**, **41**(3), 386–394.
- [70] A. El Harrak, G. Carrot, J. Oberdisse, C. Eychenne-Baron, F. Boue, *Macromolecules* **2004**, **37**(17), 6376–6384.
- [71] D. J. Li, G. L. Jones, J. R. Dunlap, F. J. Hua, B. Zhao, *Langmuir* **2006**, **22**(7), 3344–3351.
- [72] T. Wu, Y. F. Zhang, X. F. Wang, S. Y. Liu, *Chemistry of Materials* **2008**, **20**(1), 101–109.
- [73] Y. B. Sun, X. B. Ding, Z. H. Zheng, X. Cheng, X. H. Hu, Y. X. Peng, *European Polymer Journal* **2007**, **43**(3), 762–772.
- [74] I. Garcia, A. Tercjak, N. E. Zafeiropoulos, M. Stamm, I. Mondragon, *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry* **2007**, **45**(20), 4744–4750.

- [75] J. S. Wang, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1995**, **28**(23), 7901–7910.
- [76] V. Percec, B. Barboiu, *Macromolecules* **1995**, **28**(23), 7970–7972.
- [77] V. Percec, B. Barboiu, A. Neumann, J. C. Ronda, M. Y. Zhao, *Macromolecules* **1996**, **29**(10), 3665–3668.
- [78] K. Matyjaszewski, T. E. Patten, J. Xia, *Journal of the American Chemical Society* **1997**, **119**(4), 674–680.
- [79] H. Fischer, *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry* **1999**, **37**(13), 1885–1901.
- [80] K. Matyjaszewski, J. Xia, *Chemical Reviews* **2001**, **101**(9), 2921.
- [81] A. Kaiser, *Oberflächeninitiierte ATRP von Styrol zur Darstellung kohlenwasserstoffbasierter Ferrofluide*, Diplomarbeit, Heinrich-Heine-Universität, **2005**.
- [82] I. M. Lifshitz, A. Y. Grosberg, A. R. Khokhlov, *Reviews of Modern Physics* **1978**, **50**(3), 683–713.
- [83] T. Gelbrich, A. M. Schmidt **2009**, in **Vorbereitung**.
- [84] P. J. Flory, *Journal of Chemical Physics* **1942**, **10**, 51.
- [85] M. Huggins, *Journal of the American Chemical Society* **1942**, **64**, 1712.
- [86] M. Huggins, *Journal of Physical Chemistry* **1942**, **46**, 152.
- [87] G. Raos, G. Allegra, *Journal of Chemical Physics* **1996**, **104**(4), 1626–1645.
- [88] E. M. Sevick, *Macromolecules* **1998**, **31**(10), 3361–3367.
- [89] P. Y. Lai, K. Binder, *Journal of Chemical Physics* **1992**, **97**(1), 586–595.
- [90] G. S. Grest, M. Murat, *Macromolecules* **1993**, **26**(12), 3108–3117.
- [91] M. Müller, *Physical Review E* **2002**, **65**(3), part 1.
- [92] S. D. Stoyanov, V. N. Paunov, H. Kuhn, H. Rehage, *Macromolecules* **2003**, **36**(13), 5032–5038.
- [93] S. Saeki, N. Kuwahara, S. Konno, M. Kaneko, *Macromolecules* **1973**, **6**(2), 246–250.

- [94] E. Slagowski, B. Tsai, D. McIntyre, *Macromolecules* **1976**, **9**(4), 687–688.
- [95] M. Nakata, T. Dobashi, N. Kuwahara, M. Kaneko, B. Chu, *Physical Review A* **1978**, **18**(6), 2683–2688.
- [96] M. Nierlich, J. P. Cotton, B. Farnoux, *Journal of Chemical Physics* **1978**, **69**(4), 1379–1383.
- [97] B. Chu, R. L. Xu, Z. L. Wang, J. Zuo, *Journal of Applied Crystallography* **1988**, **21**, 707–714, part 6.
- [98] S. T. Sun, I. Nishio, G. Swislow, T. Tanaka, *Journal of Chemical Physics* **1980**, **73**(12), 5971–5975.
- [99] G. Swislow, S.-T. Sun, I. Nishio, T. Tanaka, *Physical Review Letters* **1980**, **44**(12), 796.
- [100] P. G. De Gennes, *Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l'Academie Sciences Ser. B* **1975**, **281**, 101.
- [101] J. Küpfer, H. Finkelmann, *Makromolekulare Chemie-Rapid Communications* **1991**, **12**(12), 717–726.
- [102] N. M. Wrubbel, *Elektrisch leitfähige Polymere auf Basis von flüssigkristallinen Thiophenderivaten: Synthese, Charakterisierung, Polymerisation, Ordnungseffekte*, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität, **2004**.
- [103] Y. Bar-Cohen, in W. C. Stone, Hg., *4th International Conference and Exposition/Demonstration on Robotics for Challenging Situations and Environments*, Albuquerque, NM, **2000** S. 188–196.
- [104] B. J. Landi, R. P. Raffaele, M. J. Heben, J. L. Alleman, W. VanDerveer, T. Gennett, *Nano Letters* **2002**, **2**(11), 1329–1332.
- [105] L. Q. Yang, K. Setyowati, A. Li, S. Q. Gong, J. Chen, *Advanced Materials* **2008**, **20**(12), 2271.
- [106] Y. L. Yu, M. Nakano, T. Ikeda, *Nature* **2003**, **425**, 145–145.
- [107] M. Camacho-Lopez, H. Finkelmann, P. Palffy-Muhoray, M. Shelley, *Nature Materials* **2004**, **3**(5), 307–310.
- [108] H. Finkelmann, E. Nishikawa, G. G. Pereira, M. Warner, *Physical Review Letters* **2001**, **87**(1).

- [109] M. Warner, E. Terentjev, *Macromolecular Symposia* **2003**, **200**, 81–92.
- [110] F. Kremer, W. Lehmann, H. Skupin, L. Hartmann, P. Stein, H. Finkelmann, *Polymers for Advanced Technologies* **1998**, **9**(10-11), 672–676.
- [111] E. M. Terentjev, *Europhysics Letters* **1993**, **23**(1), 27–32.
- [112] W. Lehmann, H. Skupin, C. Tolksdorf, E. Gebhard, R. Zentel, P. Kruger, M. Losche, F. Kremer, *Nature* **2001**, **410**(6827), 447–450.
- [113] M. Chambers, B. Zalar, M. Remskar, S. Zumer, H. Finkelmann, *Applied Physics Letters* **2006**, **89**(24).
- [114] S. Courty, J. Mine, A. R. Tajbakhsh, E. M. Terentjev, *Europhysics Letters* **2003**, **64**(5), 654–660.
- [115] M. Zrinyi, L. Barsi, A. Buki, *Journal of Chemical Physics* **1996**, **104**(21), 8750–8756.
- [116] D. Szabo, G. Szeghy, M. Zrinyi, *Macromolecules* **1998**, **31**(19), 6541–6548.
- [117] A. Kaiser, M. Winkler, S. Krause, H. Finkelmann, A. M. Schmidt, *Journal of Materials Chemistry* **2009**, **19**, 538–543.
- [118] G. Glöckl, R. Hergt, M. Zeisberger, S. Dutz, S. Nagel, W. Weitschies, *Journal of Physics-Condensed Matter* **2006**, **18**(38), S2935–S2949.
- [119] T. Neuberger, B. Schopf, H. Hofmann, M. Hofmann, B. von Rechenberg, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2005**, **293**(1), 483–496.
- [120] A. Ito, M. Shinkai, H. Honda, T. Kobayashi, *Journal of Bioscience and Bioengineering* **2005**, **100**(1), 1–11.
- [121] R. Müller, R. Hergt, M. Zeisberger, W. Gawalek, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2005**, **289**, 13–16.
- [122] R. Hergt, R. Hiergeist, M. Zeisberger, G. Glöckl, W. Weitschies, P. Ramirez, I. Hilger, W. A. Kaiser, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2004**, **280**(2-3), 358–368.
- [123] S. Ceylan, C. Friese, C. Lammel, K. Mazac, A. Kirschning, *Angewandte Chemie-International Edition* **2008**, **47**(46), 8950–8953.
- [124] L. Neel, *Comptes Rendus Hebdomadaires Des Seances De L'Academie Des Sciences* **1949**, **228**(8), 664–666.

- [125] W. F. Brown, *Journal of Applied Physics Supplement* **1959**, **30**(4), 130.
- [126] P. G. De Gennes, *J. Phys. (Paris)* **1976**, **37**, 1443.
- [127] G. J. Fleer, M. A. Cohen Stuart, J. M. H. M. Scheutjens, T. Cosgrove, B. Vincent, *Polymers at Interfaces*, Chapman and Hall, London, **1993**.
- [128] S. Alexander, *J. Phys. (Paris)* **1977**, **38**, 977.
- [129] P. G. de Gennes, *Macromolecules* **1980**, **13**(5), 1069–1075.
- [130] C. Biver, R. Hariharan, J. Mays, W. B. Russel, *Macromolecules* **1997**, **30**(6), 1787–1792.
- [131] A. Kaiser, A. M. Schmidt, *Journal of Physical Chemistry B* **2008**, **112**(7), 1894–1898.
- [132] W. Ramsden, *Proceedings of the Royal Society, London* **1903**, **72**, 156.
- [133] S. U. Pickering, *J. Chem. Soc., Trans.* **1907**, **91**, 2001.
- [134] D. Rousseau, *Food Research International* **2000**, **33**(1), 3–14.
- [135] F. Leal-Calderon, V. Schmitt, *Current Opinion in Colloid and Interface Science* **2008**, **13**(4), 217–227.
- [136] S. Melle, M. Lask, G. G. Fuller, *Langmuir* **2005**, **21**(6), 2158–2162.
- [137] S. Sacanna, W. K. Kegel, A. P. Philipse, *Physical Review Letters* **2007**, **98**(15).
- [138] S. Sacanna, W. K. Kegel, A. P. Philipse, *Langmuir* **2007**, **23**(21), 10486–10492.
- [139] B. P. Binks, S. O. Lumsdon, *Physical Chemistry Chemical Physics* **1999**, **1**(12), 3007–3016.
- [140] S. Arditty, V. Schmitt, J. Giermanska-Kahn, F. Leal-Calderon, *Journal of Colloid and Interface Science* **2004**, **275**(2), 659–664.
- [141] D. Y. Wang, H. W. Duan, H. Möhwald, *Soft Matter* **2005**, **1**(6), 412–416.
- [142] B. Brugger, W. Richtering, *Langmuir* **2008**, **24**(15), 7769–7777.
- [143] B. Brugger, B. A. Rosen, W. Richtering, *Langmuir* **2008**, **24**(21), 12202–12208.

- [144] L. S. Dorobantu, A. K. C. Yeung, J. M. Foght, M. R. Gray, *Appl. Environ. Microbiol.* **2004**, **70**, 6333.
- [145] J. Y. Russell, Y. Lin, A. Böker, L. Su, P. Carl, J. Zettl, *Angewandte Chemie-International Edition* **2005**, **44**, 2420.
- [146] Q. Lan, C. Liu, F. Yang, S. Y. Liu, J. Xu, D. J. Sun, *Journal of Colloid and Interface Science* **2007**, **310**(1), 260–269.
- [147] S. Tsuji, H. Kawaguchi, *Langmuir* **2008**, **24**(7), 3300–3305.
- [148] B. Brugger, W. Richtering, *Advanced Materials* **2007**, **19**(19), 2973.
- [149] A. Kaiser, T. Liu, W. Richtering, A. M. Schmidt, *Langmuir* **2009**, **eingereicht**.
- [150] T. H. Whitesides, D. S. Ross, *Journal of Colloid and Interface Science* **1995**, **169**(1), 48–59.
- [151] S. Arditty, C. P. Whitby, B. P. Binks, V. Schmitt, F. Leal-Calderon, *European Physical Journal E* **2003**, **11**(3), 273–281.
- [152] F. Gautier, M. Destribats, R. Perrier-Cornet, J. F. Dechezelles, J. Giermanska, V. Heroguez, S. Ravaine, F. Leal-Calderon, V. Schmitt, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2007**, **9**(48), 6455–6462.
- [153] A. Kaiser, T. Gelbrich, A. M. Schmidt, *Journal of Physics-Condensed Matter* **2006**, **18**(38), S2563–S2580.
- [154] A. Kaiser, S. Dutz, A. M. Schmidt, *Macromolecules* **2009**, **eingereicht**.
- [155] P. Scherrer, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-Phys. Kl.* **1918**, **2**, 98.
- [156] R. Miller, V. B. Fainerman, V. I. Kovalchuk, D. O. Grigoriev, M. E. Leser, M. Michel, *Advances in Colloid and Interface Science* **2006**, **128**, 17–26.
- [157] B. P. Binks, *Current Opinion in Colloid and Interface Science* **2002**, **7**(1-2), 21–41.
- [158] M. Winkler, A. Kaiser, S. Krause, H. Finkelmann, A. M. Schmidt, *Macromol. Symp.* **2009**.
- [159] M. Winkler, *Schaltbare Polymernetzwerke mit flüssig-kristallinen Eigenschaften*, Diplomarbeit, Heinrich-Heine-Universität, **2008**.

Abbildungsverzeichnis

1.1	Wechselwirkungspotential zweier Fe_3O_4 -MNP	5
1.2	Mechanismus der Aktivierung / Deaktivierung im Wachstums- schritt der LRP	7
1.3	Herstellung magnetischer Hybridpartikel durch oberflächeniniti- ierte ATRP von Styrol	9
1.4	Umsatz vs. Zeit bei der ATRP	10
1.5	Phasendiagramm eines Polymers in einem θ -Lösemittel	12
1.6	Anordnungsmöglichkeiten von Mesogenen in LC-Phasen	14
1.7	Blob-Modell für grenzflächengebundene Polymere	20
1.8	Stabilisierung einer Ölphase in Wasser	21
3.1	Synthese von M@PS Kern-Schale Nanopartikeln	27
3.2	TEM Aufnahme von Fe_3O_4 @PS	28
3.3	Abhängigkeit des hydr. Durchmessers d_h von der Molmasse M_w	30
3.4	Quasistatische Magnetisierungsmessungen von Fe_3O_4 @PS- Dispersionen	30
3.5	Semilogarithmische Auftragung $\ln((\text{Sty})_0/(\text{Sty}))$ vs. t und Ab- hängigkeit der Molmasse M_n vom Umsatz	32
3.6	Schematisches Phasenverhalten von Fe_3O_4 @PS in Cyclohexan	34
3.7	Temperaturabhängiges Phasenverhalten von Fe_3O_4 @PS in Cy- clohexan	35
3.8	Phasendiagramm von Fe_3O_4 @PS-Partikeln und freiem PS in Cy- clohexan	36
3.9	Herstellung feststoffstabilisierter Emulsionen mit thermorespon- siven Hybridpartikeln	37
3.10	Mikroskopische Aufnahmen feststoffstabilisierter Pickering- Emulsionen	38
3.11	Reziproker Tröpfchendurchmesser in Abhängigkeit von der Fest- stoffkonzentration in feststoffstabilisierten Emulsionen	39

3.12	Relative Oberflächenbelegung C der dispersen Tropfen in feststoffstabilisierten Emulsionen	39
3.13	Spezifische Heizleistung von Fe_3O_4 @PS in Toluol	41
3.14	Magnetische Erwärmung von Emulsionen im HF-Feld	42
3.15	Freisetzung von p-MOED aus Fe_3O_4 @PCL Partikeln im HF-Feld	44
3.16	Synthese magnetoaktiver Seitenkettenelastomere	45
3.17	Längenänderung eines MLCEs in einem HF-Feld	46
3.18	Relative Längenänderung eines LCEs in Abhängigkeit der Partikelkonzentration und der Feldstärke	47

Symbolverzeichnis

<i>A</i>	Aktivator
<i>a</i>	Monomerlänge
ACS	American Chemical Society
APS	American Physical Society
ATR-IR	Attenuated Total Reflection Infrared
ATRP	Atom Transfer Radical Polymerization
BMPA	2-Brom-2-methylpropionsäure
<i>C</i>	Belegung der Tröpfchengrenzfläche, %
<i>c</i>	Konzentration
<i>c_p</i>	Wärmekapazität, J·g ⁻¹
CNT	Carbon Nanotube
<i>d</i>	Durchmesser, nm
<i>D</i>	Tröpfchendurchmesser, μm
DLS	Dynamische Lichtstreuung
dNbpy	4,4'-Dinonyl-2,2'-bipyridin
DSC	Differential Scanning Calorimetry
<i>f</i>	Frequenz, Hz
<i>f_s</i>	Funktionalität, mmol·g ⁻¹
FRP	Free Radical Polymerization
<i>H</i>	Feldstärke, kA·m ⁻¹
<i>I</i>	Initiator
<i>K</i>	Anisotropiekonstante
<i>k_a</i>	Geschwindigkeitskonstante der Aktivierung
<i>k_B</i>	Boltzmannkonstante
<i>k_p</i>	Geschwindigkeitskonstante des Kettenwachstums

Abbildungsverzeichnis

k_{da}	Geschwindigkeitskonstante der Deaktivierung
L	Länge
l	normierter Partikelabstand
LCE	Liquid Crystal Elastomer
LCST	Lower Critical Solution Temperature
LRP	Living Radical Polymerization
M	Molare Masse
M_0	Spontanmagnetisierung, $\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$
m_p	Partikelmasse
M_s	Sättigungsmagnetisierung, $\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$
MLCE	Magnetoaktive Flüssigkristalline Elastomere
MNP	Magnetische Nanopartikel
MRI	Magnetic Resonance Imaging
N	Anzahl der Monomersegmente
NMP	Nitroxide Mediated Polymerization
NP	Nanopartikel
P^*	aktive Radikalspezies
PDI	Polydispersitätsindex
PRE	Persistent Radical Effect
Q	Quellgrad
r_c	Kernradius, nm
r_h	hydrodynamischer Radius, nm
RAFT	Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer
ROMP	Ring Opening Metathesis Polymerization
ROP	Ring Opening Polymerization
SANS	Neutronenkleinwinkelstreuung
SAXS	Röntgenkleinwinkelstreuung
SHP	Spezifische Heizleistung
SLS	Statische Lichtstreuung
T	Temperatur
t	Zeit

T_c	kritische Lösungstemperatur, °C
T_θ	θ -Temperatur, °C
T_{Cu}	Curie-Temperatur, °C
UCST	Upper Critical Solution Temperature
US	Ultraschall
V_c	Partikelvolumen
V_d	Volumen der dispersen Phase
VSM	Vibrating Sample Magnetometry
XRD	Röntgendiffraktometrie
δ	Partikelabstand
η	Viskosität
λ_M	Relative Längenänderung, %
μ	Massengehalt, %
ν	Volumengehalt, %
ρ_p	Partikeldichte
σ	Belegungsdichte
τ	Relaxationszeit
θ	Grenzwinkel

Anhang

Kumulierte Veröffentlichungen

- A. Kaiser, T. Gelbrich, A. M. Schmidt „Thermoresponsive Magnetic Fluids“
J. Phys. Cond. Matter **18** (2008) 2211
- A. Kaiser, S. Dutz, A. M. Schmidt „Kinetic Studies of Surface Initiated Atom Transfer Radical Polymerization in the Synthesis of Magnetic Fluids“
Macromolecules, eingereicht (2009)
- A. Kaiser, A. M. Schmidt „Phase Behavior of Polystyrene-Brush-Coated Nanoparticles in Cyclohexane“
J. Phys. Chem. B **112** (2008) 1894
- A. Kaiser, T. Liu, W. Richtering, A. M. Schmidt „Magnetic Capsules and Pickering Emulsions stabilized by Core-Shell Particles“
Langmuir, eingereicht (2009)
- A. Kaiser, M. Winkler, S. Krause, H. Finkelmann, A. M. Schmidt „Magnetoactive Liquid Crystal Elastomer Nanocomposites“
J. Mater. Chem. **19** (2009) 538

Thermosensitive magnetic fluids

Andreas Kaiser, Thorsten Gelbrich and Annette M Schmidt

Institute for Organic Chemistry and Macromolecular Chemistry, Heinrich Heine University of Duesseldorf, UniversitaetsstraÙe 1, D-40225 Duesseldorf, Germany

E-mail: schmidt.annette@uni-duesseldorf.de

Received 2 May 2006, in final form 7 July 2006

Published 8 September 2006

Online at stacks.iop.org/JPhysCM/18/S2563

Abstract

Magnetic core–shell particles were synthesized by the attachment of a polymeric brush on the surface of magnetite nanoparticles. The hybrid particles are well dispersible in good solvents for the polymeric shell and form thermoreversible magnetic fluids in carrier fluids with a critical solution behaviour. The thermoresponsive effect can be activated by the application of a high frequency electromagnetic field and may be useful for magnetic separation, recoverable catalysts and for drug release purposes.

1. Introduction

1.1. Background

Magnetic materials are key components in modern technology, with applications ranging from data storage to magnetic resonance imaging contrast agents. In this context, magnetic nanoparticles represent a critical link between current technology and future applications due to their unique size-dependent properties [1].

Dispersions of superparamagnetic particles in different carrier fluids, known as magnetic fluids [2], behave as liquids whose physical properties and flow behaviour can be controlled by external magnetic fields. Magnetic fluids are of high interest for basic research as well as for various applications. To date, they are in use for example as magnetically controlled seals and bearings and in loudspeaker coolings. A high potential for applications of magnetic fluids based on iron oxides is promised in the biomedical field [3]. Their use as improved MRI diagnostic contrast agents [4] and as a positioning tamponade for retinal detachment repair in eye surgery [5] has been reported. Ferrofluids are of high interest concerning magnetic drug targeting [6] and for cell separation methods [7].

In separation applications, magnetic fluids are of interest as they offer high surface area and can be functionalized to selectively discriminate between different molecular or cellular species. Present suggestions for nonmedical applications of magnetic fluids include the use of magnetic fluids as magnetically separable nanocatalytic systems that combine the advantages

of homogeneous and heterogeneous catalysis [8]. In these applications, a small particle size and effective dispersion stability by a suitable stabilization mechanism is required in order to achieve an optimum of specific binding or catalytic activity. In the same direction, however, these parameters complicate the magnetic separation of the particles.

The ability of ferrofluids to convert magnetic energy into heat by relaxational and hysteresis effects [9] has been known for a long time and has recently gained much attention for tumour therapy by magnetic hyperthermia [3].

Commonly used and commercially available magnetic fluids are dispersions of magnetic nanoparticles that are often stabilized by surface-active agents, acid and polymeric stabilizers. The steric stabilization mechanism involved is often of a dynamic nature, making it difficult to control the hydrodynamic diameter of the dispersed objects, and to prevent the formation of medium-sized (200–500 nm) agglomerates. In contrast, the functionalization of inorganic nanoscopic features with an irreversibly attached, covalently bound polymeric shell is a recent promising approach for the design of well-defined composite materials and dispersions [10], as this offers the opportunity to tailor dispersion properties like the minimum particle distance and the hydrodynamic particle volume. Additionally, an enhanced stability of such dispersions upon dilution, concentration or compositional changes of the dispersions may be expected.

A straightforward strategy for the synthesis of polymer-coated inorganic nanoparticles is the ‘grafting-from’ approach applied here by initiating the polymerization directly from the particle surface, resulting in a high number of end-attached polymer chains, often referred to as a polymeric brush [11]. Surface-initiated polymerization has been applied to various polymerization methods, including radical [12], cationic [13], anionic [14], ring-opening metathesis [15], and ring-opening polymerization (ROP) [16], and has been proved to be efficient in the coating of nanoparticles such as silica [17], starch granules [18], carbon nanotubes [19] and maghemite [20].

For the preparation of magnetic fluids, magnetic core/polymeric brush hybrid particles have the advantage to be instantly dispersible in good solvents for the polymeric shell without the addition of ancillary stabilizers [21–23]. In lieu thereof, the polymer arms serve as an irreversible attached steric stabilizer, leading to well-defined properties of the surfactant-free dispersion.

Our novel synthetic approach results in magnetic core–shell nanoparticles with a magnetite (Fe_3O_4) core and a covalently attached, stabilizing polymeric shell [22–24]. By dispersion of the hybrid particles in suitable nonpolar solvents, magnetic fluids are obtained without the use of stabilizing additives.

1.2. Motivation and scope

A number of polymeric materials are known for their ability to show a discontinuous change of properties due to temperature changes [25]. Some of these systems, e.g. thermoresponsive hydrogels and membranes, are based on the existence of critical solution temperatures (UCST or LCST) [26]. At a critical solution temperature, the solvation of polymer segments in a certain solvent is suddenly changed strongly due to the inversion of the free energy of mixing in the polymer/solvent system at that temperature. This may be due to entropic or enthalpic effects. The critical solution temperature is closely related to the theta temperature T_Θ of a polymer/solvent system, where the polymer–solvent interaction forces are just compensating those between the polymer segments, resulting in a coil-to-globule transition of the polymer chains at that temperature.

We present results on the synthesis and characterization of novel thermoreversible magnetic fluids based on magnetite (Fe_3O_4) coated with a covalently anchored, polymeric

shell of polystyrene (PS). The core-shell particles form stable dispersions in cyclohexane at temperatures above an upper critical solution temperature (UCST), while the particles precipitate below that temperature and can easily be separated by a magnet.

Thermoreversible stabilization of the particles offers an opportunity to combine dispersibility and quasi-homogeneous conditions for specific binding and catalytic activity, and easy magnetic separation at temperatures beyond the stabilizing conditions.

It is shown that it is possible to apply an alternating magnetic field as the trigger to induce thermal effects like solubility and/or permeability changes in the shell. This behaviour is of interest as well for medical applications in triggered drug release and may lead to a better understanding of the heat transfer mechanisms involved.

2. Experimental part

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Fluka) and $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Baker) were used as received. 25% NH_3 aq. (Baker) and 37% HCl aq. (Riedel-de Haën) are of p. a. quality. Copper(I) bromide (CuBr, 98%), 4,4'-dinonyl-2,2' bipyridine (dNbpy, 97%) and 2-bromo-2-methylpropionic acid (BMPA, 98%) were obtained from Sigma Aldrich and were used without purification. Styrene from Merck-Schuchardt was freshly distilled. Methanol was obtained in technical grade and used after distillation. Other solvents (toluene, benzene, cyclohexane, tetrahydrofurane) were purchased in analytical grade or higher. Toluene (p.a.) was dried over a molecular sieve (4 Å). All synthetic procedures were performed under inert (N_2 or Ar) atmosphere.

2.1. Synthesis

Fe_3O_4 nanoparticles were prepared by alkaline hydrolysis of ferrous and ferric chloride (molar ratio 1:2) aqueous solution using Cabuil and Massart's method [27]. The particles were washed several times with ammonium hydroxide solution (1.3%) and methanol. The freshly prepared particles were surface-functionalized by the addition of BMPA (1.67 mmol per gram Fe_3O_4) and stirring for 30 min at 50 °C. To remove untethered acid, the particles were washed extensively with methanol and degassed toluene. After adding an adequate amount of styrene and CuBr/dNbpy (1:2 mol mol⁻¹) as the catalytic system, the polymerization was started by heating the reaction mixture at 70 °C for 5 d under an argon atmosphere.

To obtain dispersions of the particles, toluene was added to the mixture and the resulting dispersions were centrifuged (2 min at 2000 r min⁻¹; relative centrifugative force: 380 g) to remove agglomerated material. Afterwards, the ferrofluids remained stable for several weeks and did not show any flocculation upon centrifugation or dilution. The ferrofluids were stored under argon in order to prevent the magnetite cores from oxidation to maghemite.

To investigate the composition of the hybrid particles by TGA, toluene was removed in vacuo, and the residue was dried carefully *in vacuo* to remove solvent and monomer residuals. To separate the polymeric arms from the magnetic core, a 10% dispersion in toluene was stirred vigorously with 1.0 M HCl aq. at room temperature until the black colour had changed to bright yellow. The organic phase was washed with brine and the polymer was isolated by precipitation in methanol. The polymeric fraction was dried and characterized by gel permeation chromatography (GPC).

For the preparation of thermosensitive magnetic fluids, Fe_3O_4 @PS particles were transferred to cyclohexane by precipitation in methanol and washing several times with cyclohexane in order to remove residues of methanol.

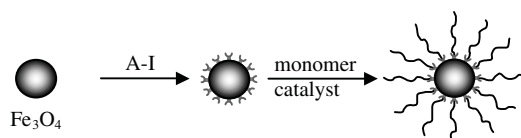
2.2. Instrumentation

X-ray powder diffractograms were collected on a Huber G600 powder diffractometer (Cu $K\alpha_1$, quartz monochromator). Crystallite sizes have been calculated from line broadening according to the Scherrer equation [32] after correction for apparatus parameters. Elemental analysis (EA) of washed and carefully dried functionalized particles was carried out with a Perkin Elmer 2400 (series 2) CHN analyser. The degree of functionalization was calculated from the carbon content. Attenuated total reflection-infrared (ATR-IR) spectra were measured on a Nicolet FT-IR-55XB spectrometer equipped with a Specac Golden Gate Heated Diamond ATR Top Plate. Thermogravimetric analysis (TGA) experiments were performed with a Netzsch STA 449C. The samples were measured with a heating rate of 5 K min^{-1} under a nitrogen atmosphere in the temperature range 20–650 °C. The mass composition of dried hybrid particles was determined based on the weight loss by thermal decomposition of the polymer fraction in the temperature range 200–550 °C. The polymeric shell of the core shell particles was characterized by gel permeation chromatography (GPC) in tetrahydrofuran. The measurement system is based on a Waters 510 pump, three (300×8) mm² MZ Gel SDplus columns and a Waters 410 differential refractometer calibrated with polystyrene standards. Vibrating sample quasi-static magnetometry (VSM) was performed on a Micro Mag vibrating sample magnetometer from Princeton Measurements Corporation, with a field maximum of $1.3 \times 10^6 \text{ A m}^{-1}$. Induction heating experiments were performed on a Huettinger High Frequency Generator TIG 5,0/300 equipped with a copper inductor ($l = 50 \text{ mm}$, $d_I = 35 \text{ mm}$, $n = 5$) and operating at 300 kHz. The maximum induction power was 5.0 kW. Dynamic Light Scattering (DLS) experiments were carried out with a Malvern HPPS-ET in the temperature range 17–75 °C. Hellma Suprasil precision cells 110-QS were used. The particle size distribution was derived from a deconvolution of the measured intensity autocorrelation function of the sample by the *general purpose mode* algorithm included in the *DTS* software. Each experiment was performed three times.

3. Synthesis of magnetic core–shell nanoparticles

In this work, we report the synthesis of hybrid core–shell particles with inorganic cores consisting of magnetite (Fe_3O_4) surface-functionalized by carboxylic acid-terminated polystyrene (PS) oligomers. The cores are selected to possess superparamagnetic behaviour, while the polymeric shell serves as a stabilizing layer and affords the preparation of stable particle dispersions. By choosing cyclohexane as the dispersion medium, magnetic fluids are obtained that possess a critical solution temperature leading to a thermoreversible volume transition of the hybrid particles. The UCST behaviour is attributed to the well-investigated presence of a theta temperature of PS in cyclohexane at 34.5 °C [28].

Surface-initiated polymerization is a relatively new pathway for the preparation of functional coatings and it has recently received much attention [21]. This technique is based on the growth of polymer molecules at the surface of a substrate *in situ* from surface-bound initiators. Consequently, covalently anchored end-tethered polymeric chains with a high grafting density on the particle surface are formed, commonly referred to as a polymeric brush [21]. For the presented hybrid particles, we chose the atom transfer radical polymerization (ATRP) for the surface-initiated polymerization of styrene from colloidal Fe_3O_4 particles [29], as it offers the advantage of a ‘living’/controlled mechanism leading to ideally linear chains with low polydispersity (meaning uniform chain length of the individual chains) and good control on the molecular weight, combined with vast tolerance towards the reaction conditions [30].



Scheme 1. Synthesis scheme of magnetite-cored polymer brushes.

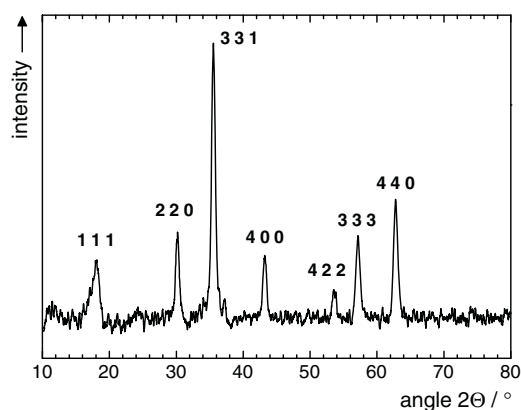


Figure 1. X-ray diffractogram of bare magnetite nanoparticles and correlated hkl -indices.

For the preparation of magnetic particle-cored polymeric brushes, we developed a three-step process. It consists of the precipitation of magnetite nanoparticles with a volume-average diameter of about 12 nm, the chemical modification of the particle surface by chemisorption of a functional carboxylic acid bearing a polymerization initiator, and finally grafting polymeric arms from the particle surface by the polymerization of a suitable monomer (see scheme 1).

To indicate the success of the synthetic pathway, careful characterization of the particles at different stages of the process was required. After alkaline precipitation, the Fe_3O_4 nanoparticles cores obtained were analysed by x-ray diffraction (XRD) analysis (see figure 1). No crystalline phase other than Fe_3O_4 was detected [31]. Using the Scherrer equation [32], we reproducibly calculated mean crystallite sizes of 12–13 nm from the line broadening of the signals. The value corresponds well with volume-average core size calculated from VSM of hybrid particle dispersions (see table 1). Furthermore, it was shown that the crystallite size does not change significantly upon functionalization or polymerization.

A surface functionalization of the particles with an ATRP initiator is achieved by heating the freshly prepared particle suspension in the presence of BMPA in order to chemisorb the acid on the particle surface.

The successful functionalization can be demonstrated by ATR-IR (see figure 2). Spectra of dried functionalized Fe_3O_4 nanoparticles show several characteristic peaks in the fingerprint region ($\nu = 1465, 1402, 1375, 1107 \text{ cm}^{-1}$) also found in ATR-IR spectra of the free acid. In accordance with literature observations [33] we find a shift of 154 cm^{-1} of the vibrational absorption of the carbonyl double bond to lower wavenumbers and a decrease in intensity in comparison to the spectrum of the free acid ($\nu = 1702 \text{ cm}^{-1}$) while the deformational stretching absorption of the (CO)–O–H group ($\nu = 1292 \text{ cm}^{-1}$) vanishes, both indicating bidentate chemisorption via the carboxylate group [33].

Quantification of the particle surface functionality is possible by means of elemental analysis (EA) indicating a functionality f_{ini} of 0.33 mmol g^{-1} .

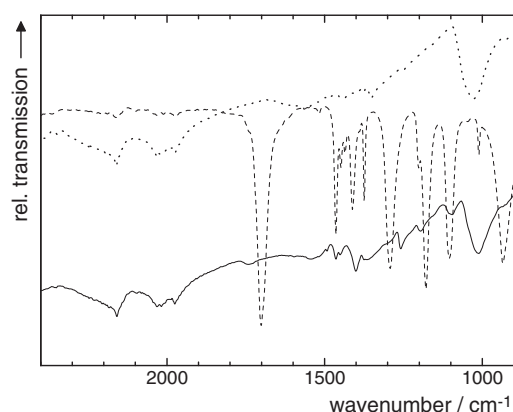


Figure 2. IR spectra of as-precipitated Fe_3O_4 particles (dotted line), BMPA (dashed) and surface-functionalized Fe_3O_4 particles (compact line).

Table 1. Composition of investigated Fe_3O_4 @PS core-shell nanoparticles.

Sample ^a	μ_{M} ^b (mass%)	d_{c} ^c (nm)	M_n ^d (g mol^{-1})	M_w/M_n ^e	μ_{MF} ^f (mass%)	d_h ^g (nm)	SLP ^h (W g^{-1})
Fe_3O_4 @PS59	59	11.7	6 110	1.33	1.5	54 ± 7	47.4
Fe_3O_4 @PS52	52	11.6	6 400	1.42	0.67	59 ± 6	44.1
Fe_3O_4 @PS49	49	11.5	10 300	1.36	0.97	77 ± 5	36.5
Fe_3O_4 @PS37	37	13.3	10 800	1.72	0.46	82 ± 4	37.8
Fe_3O_4 @PS25	25	13.4	22 200	1.58	0.76	87 ± 6	45.4
Fe_3O_4 @PS23	23	11.5	27 800	1.18	0.41	103 ± 7	46.5

^a Sample denotations: Fe_3O_4 @PS μ_{M} .

^b Fe_3O_4 content of dry hybrid particles (TGA).

^c Core diameter (VSM) derived from initial susceptibility.

^d Number-average molecular weight of polymer arms (GPC).

^e Polydispersity index of polymer arms (GPC).

^f Fe_3O_4 content in toluene-based magnetic fluids (VSM).

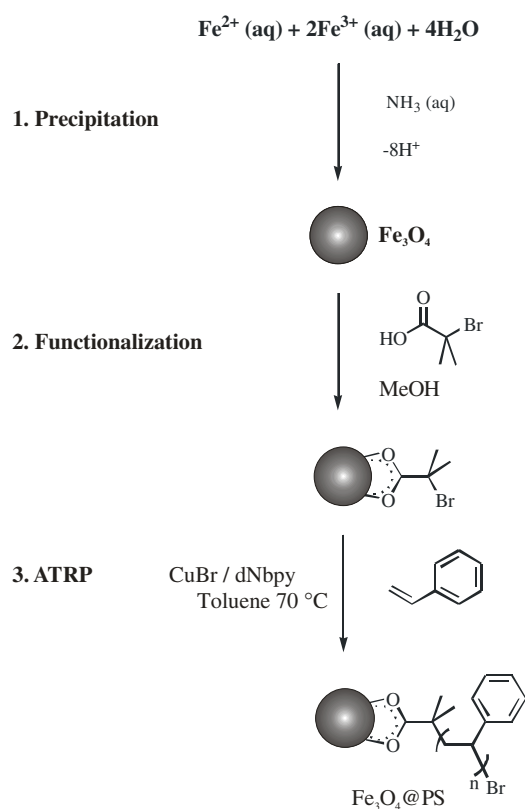
^g Hydrodynamic diameter of the core-shell particles in toluene (DLS).

^h Specific loss power in toluene at 300 kHz, 5.0 kW.

For the preparation of the stabilizing polymer arms via surface-initiated ATRP the freshly synthesized and surface-functionalized nanoparticles are used as macroinitiators (see scheme 2). Grafting from ATRP of styrene is used to form a polymeric shell around the magnetic particles. The system used consists of CuBr as a catalyst and 4, 4'-dinonyl-2,2'-bipyridine as a ligand. Polymerization is carried out for 5 d at 70°C in toluene.

The composition of the hybrid core-shell particles was investigated by means of thermogravimetric analysis (TGA), giving the mass ratio of thermally decomposable polymeric fraction and Fe_3O_4 cores (see table 1). Thereafter, the hybrid particles contain up to 59 mass% of Fe_3O_4 .

Additionally, the polymeric fraction was investigated by gel permeation chromatography (GPC) after acidolysis of the magnetic core. Biphasic conditions were chosen to prevent the polymeric chains from degradation by acidolysis, and linear PS was treated by the same method to ensure no significant change of the molecular weight by the treatment. The number-average molecular weights M_n range from 6 100 to 27 800 g mol^{-1} and show an increase with higher polymer content of the hybrid particles, showing the potential to alter the chain length by



Scheme 2. Synthesis of $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{PS}$ magnetic nanoparticles by surface-initiated ATRP of styrene.

varying the amount of added monomer. The polymer fractions showed polydispersity indices M_w/M_n of 1.2–1.7, in agreement with a fairly good control on the surface-initiated ATRP polymerization.

Figure 3 shows the dependence of M_n on the mass ratio of PS and Fe_3O_4 content. A linear relationship is obtained, demonstrating that the functional particles serve as the initiating species for the polymerization. From the slope of the graph, the efficient initiation functionality f_s of the particles is calculated as $(0.13 \pm 0.02) \text{ mmol g}^{-1}$. Compared to the result for f_{ini} as obtained by EA (see above), it can be concluded that not all of the surface-attached tertiary bromine groups are involved in the initiation process. At the same time, the axis intersection of the linear fit is close to zero, indicating the absence of significant amounts of initiating species in the crude monomer/solvent/catalyst mixture.

Taking into account the average surface area of approximately 470 nm^2 of an ideal spherical particle with a diameter of 12 nm, the result indicates a chain density of $0.8 \text{ chains nm}^{-2}$ or approximately 400 polymer chains per particle.

4. Magnetic fluids based on $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{polystyrene}$

The hybrid particles obtained, consisting of a Fe_3O_4 core and a grafted polymeric shell, are well dispersible in toluene and benzene and are stable for several weeks. It is assumed that the grafted arms serve as the stabilizing component that prevents the particles from agglomeration

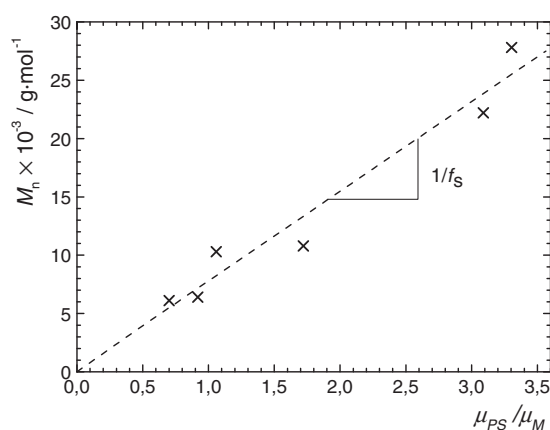


Figure 3. Molecular weight M_n of polymer arms versus mass ratio polystyrene/magnetite ($\mu_{PS} = 100\% - \mu_M$) of dry nanoparticles. The slope of the linear fit gives the chain density f_s per gram Fe_3O_4 with $f_s = (0.13 \pm 0.02) \text{ mmol g}^{-1}$.

due to van der Waals and magnetic dipole–dipole attractive forces. A thermoreversible dispersibility of the particles is detected in cyclohexane due to a critical solution behaviour of the polymeric shell (see below).

To support the architecture of the hybrid particles sketched in scheme 1, comparative experiments were carried out by polymerizing styrene in similar conditions, but in the presence of unfunctionalized Fe_3O_4 nanoparticles with and without the addition of 1,1-dimethylethyl (2-bromo-2-methylpropionate) as an alternative initiator. No peptization of the particles could be achieved in these experiments, showing the essential surface attachment of the polymer arms for effective stabilization.

The presented magnetic fluids are carefully characterized by quasi-static vibrating sample magnetometry (VSM), dynamic light scattering (DLS) and experiments on magnetic heatability.

The dispersions show superparamagnetic behaviour in VSM experiments with low coercivity values ($<0.6 \text{ kA m}^{-1}$) (figure 4) [34]. The saturation magnetization and initial susceptibility obtained from the experiments give information on the Fe_3O_4 content and the volume-average magnetite core size, respectively (see table 1). Fe_3O_4 contents between 0.41 mass% and 1.5 mass% are detected for the magnetic fluids in toluene. The good agreement with the core diameter of about 12 nm with XRD results indicates that the particle cores respond individually to the magnetic field.

In order to obtain more information on the hydrodynamic behaviour of the particle dispersions and to investigate the role of the stabilizing shell, DLS experiments were carried out in dilute toluene dispersions. We observed an increase of the hydrodynamic particle diameter d_h of Fe_3O_4 @PS hybrid particles dispersed in toluene with the polymeric arm length given by M_n (figure 5). Compared to the theoretical relationship given by the simple model of ideally stretched polymer chains [26]

$$l_{\max} = d_c + 2 \left(\frac{M_n}{M_{\text{Mono}}} l_{\text{Mono}} \right) \quad (1)$$

with l_{\max} : particle diameter according to the contour model, d_c : core diameter, M_n : number-average molecular weight of the polymer arms, M_{Mono} : molecular weight of the monomer unit, l_{Mono} : length contribution of a monomer unit according to the contour model, represented by

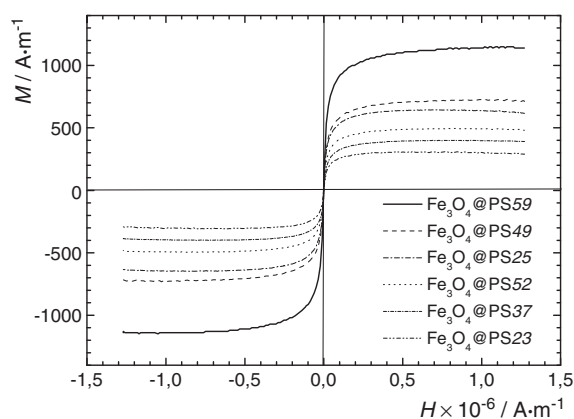


Figure 4. Magnetization curves of Fe_3O_4 @PS-based magnetic fluids in toluene.

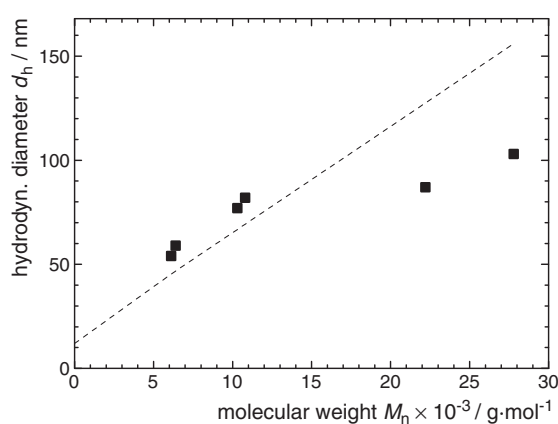


Figure 5. Hydrodynamic diameter d_h (DLS) versus molecular weight M_n of the polymer arms (GPC) for Fe_3O_4 @PS hybrid particles in toluene (■), compared to theoretical values for fully stretched polymer chains (dotted line).

the dotted line in figure 5, it is found that the discrepancy between experimental and theoretical values is smaller for Fe_3O_4 @PS particles with short polymer chains, indicating that the chains are indeed in a highly stretched state. In comparison, the higher discrepancy for Fe_3O_4 @PS hybrid particles leads to the assumption that a more coiled state is found for longer chains [11].

As pointed out above, the dispersibility of the hybrid brush particles is mainly ruled by the quality of the solvent used as the carrier fluid. If a solvent with lower solubility for the PS arms is chosen, a poor dispersibility is observed. Of particular interest are carrier fluids with a thermoreversible solubility with the polymeric shell, as is the case for cyclohexane with its theta temperature T_θ for PS at 34.5 °C. Below T_θ , the particles show a poor dispersibility due to the formation of polymer-mediated aggregates, whereas by rising the temperature above T_θ , the polymer arms become more strongly solvated and act as effective steric stabilizers against the agglomeration of particles. A fully reversible upper critical solution behaviour (UCST) is observed. Consequently, the hybrid particles form stable magnetic dispersions in cyclohexane above a critical solution temperature T_c . As seen in figure 6, we observe the typical response of a magnetic fluid under the influence of a permanent magnet above T_c .

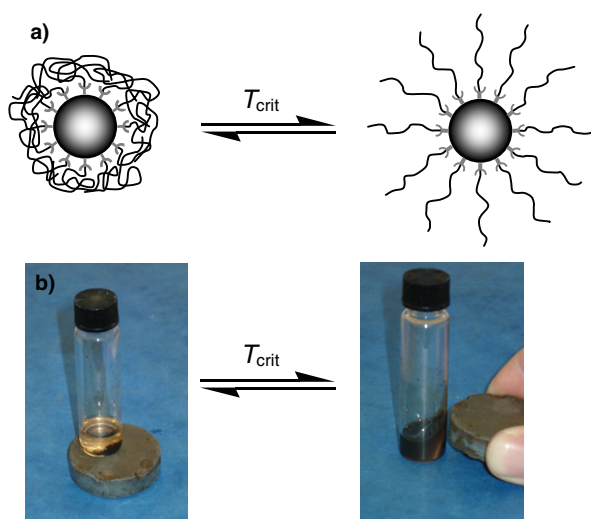


Figure 6. (a) Schematic behaviour of polymer brush particles in thermoreversible magnetic fluids. (b) Photographs of $\text{Fe}_3\text{O}_4@PS37$ in cyclohexane. The particles precipitate below T_c (at 20°C , left-hand side). A particle dispersion is formed above T_c (at 50°C , right-hand side) that reacts collectively under the influence of a permanent magnet.

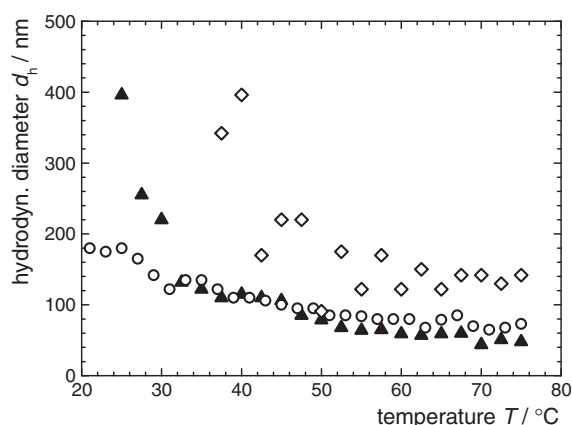


Figure 7. Hydrodynamic diameters versus temperature for $\text{Fe}_3\text{O}_4@PS$ core-shell nanoparticles in cyclohexane: $\text{Fe}_3\text{O}_4@PS59$ (triangles), $\text{Fe}_3\text{O}_4@PS37$ (circles) and $\text{Fe}_3\text{O}_4@PS25$ (squares).

The corresponding critical temperature can be investigated in turbidity experiments, and transitions can be observed ranging from 35 up to 60°C . Although it may be concluded that T_c increases with increasing arm length and particle concentration, the exact dependence is under investigation.

For cyclohexane-based dilute particle dispersions of 0.1 mg ml^{-1} , the transition between an agglomerated state and dispersion of single particles upon temperature rise is shown in DLS experiments.

The results of the peak diameter against temperature are presented in figure 7 for three $\text{Fe}_3\text{O}_4@PS$ samples in cyclohexane. Below 30 – 40°C , particle diameters of some hundred nanometres are obtained that can be attributed to the formation of agglomerates. At higher

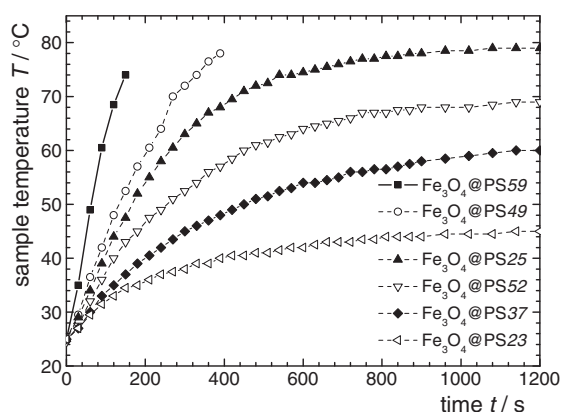


Figure 8. Magnetic heating measurements of magnetic fluids based on Fe_3O_4 @PS hybrid particles in toluene.

temperatures, the diameter decreases until particle sizes are observed which are in agreement with values found in toluene at ambient temperature, or slightly higher in the case of Fe_3O_4 @PS25.

Magnetic fluids hold the potential to convert magnetic energy into heat due to relaxational and hysteresis effects [2, 3]. We are interested in this property, as it offers the opportunity to activate thermal property changes within an accordingly designed materials system. In this context, the specific loss power of Fe_3O_4 @PS dispersions in toluene and cyclohexane are investigated. A vacuum isolated glass sample container is placed in the middle of an induction coil. A high frequency magnetic field of 300 kHz is applied to the sample and the sample temperature versus time is measured (see figure 8). At the beginning of the measurement, a linear relationship between temperature and time is observed. The slope decreases with time due to heat exchange with the environment. Higher mass contents of the fluids lead to faster heating. Taking into account the heat capacity and the magnetite content of the system, the specific loss power (SLP) is calculated from the initial slope. SLP values between 36.5 and 47.4 W g^{-1} are found, with no direct correlation to the shell thickness or the magnetite content of the fluids. This may be attributed to the expected Neelian relaxation mechanism [35], independent from the magnetic core's outer mobility, and thus the hydrodynamic volume of the hybrid particles.

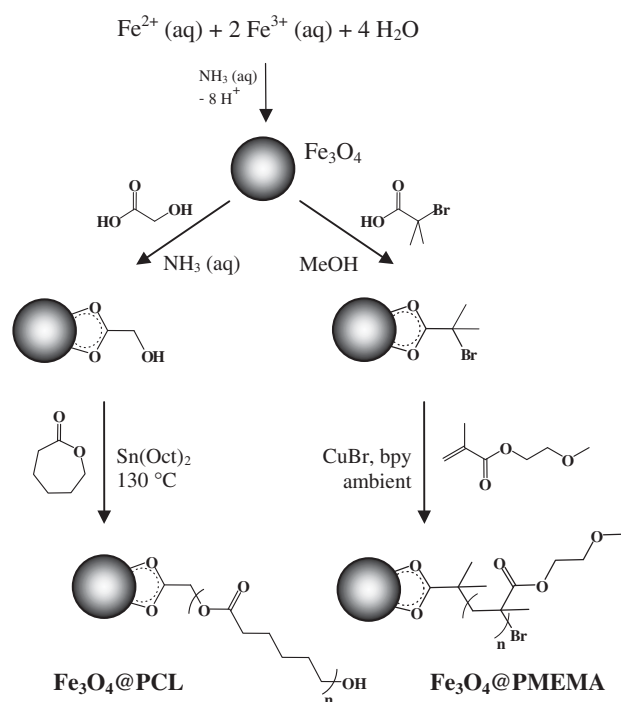
Accordingly magnetic heating curves are obtained for particle dispersions in cyclohexane, with no influence of the thermal transition on the curve being observed. It may be assumed that the magnetic heatability of the particles is not affected by the state of the polymeric shell.

Future experiments on the incorporation of catalytically active groups to the polymeric shell will show if magnetic dispersions based on Fe_3O_4 @PS hybrid particles can be of use in switchable catalytic systems.

5. Recent achievements in thermosensitive magnetic fluids

5.1. Shell polymers and polymerization mechanisms

Our former works [22–24] show that by applying the synthetic pathway to other polymeric systems, magnetic nanoparticles with a tailored polymeric shell concerning composition and thickness are accessible. We realized hybrid magnetic particles with shells composed of poly(2-methoxyethyl methacrylate) (PMEMA), being dispersible in polar solvents like DMF



Scheme 3. Synthetic pathways for the preparation of Fe₃O₄@PCL and Fe₃O₄@PMEMA magnetic polymer brushes. Reproduced with permission from reference [24]. Copyright 2006 Oldenbourg.

and DMSO, and of poly(ϵ -caprolactone) (PCL), dispersible in less polar organic solvents like toluene and chloroform (see scheme 3).

PCL-coated magnetite nanoparticles (Fe₃O₄@PCL) were prepared by surface-initiated ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone monomer [22]. PCL was chosen as the shell material due to its solution properties and the well-known polymerization behaviour allowing direct control of the polymeric arm length. An additional feature is the good biocompatibility of PCL, being attractive for biomedical applications.

For the preparation of magnetite particles coated with PMEMA (Fe₃O₄@PMEMA), a synthetic route via ATRP was applied [23]. PMEMA shows solubility in polar solvents like DMF and DMSO, and MEMA is copolymerizable by ATRP with various (meth)acrylates and (meth)acrylamides.

Careful characterization of the particles at different stages of the process by XRD, ATR-IR, TGA, VSM and TEM has been described in detail recently [22, 23], together with the results of the investigation of the polymeric fraction by analytical methods in solution (¹H-NMR and GPC) after acidolysis of the magnetic core. Table 2 summarizes the composition of various core-shell particles with a Fe₃O₄ mass fraction μ_M between 10% and 40%. The findings indicate a direct linear correlation between the polymer arm length as given by the molecular weight and the polymer-to-magnetite ratio that can be assigned to the surface-initiated growth of the chains for both types of hybrid particle. The slope of the linear plot μ_{PCL}/μ_M against M_n leads to a chain density f_s of 0.83 mmol g⁻¹ for particles of the Fe₃O₄@PCL-type, while for Fe₃O₄@PMEMA particles, a chain density of 0.26 mmol g⁻¹ is calculated.

TEM images of DMF-cast Fe₃O₄@PMEMA particles (see figure 9) confirm the architecture of the obtained core-shell particles. Strongly contrasting, nearly spherical

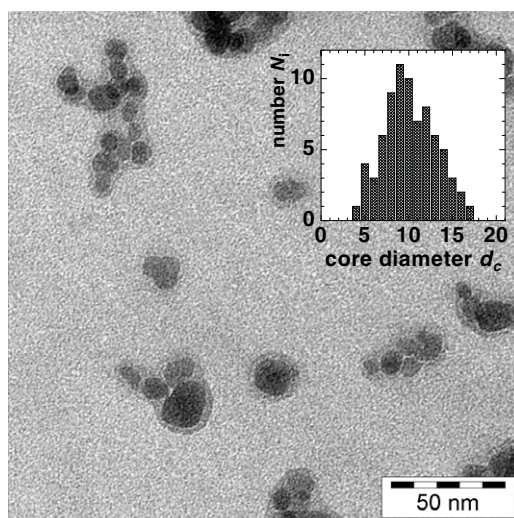


Figure 9. TEM image of Fe_3O_4 @PMEMA18 hybrid particles. Inset: core size distribution (TEM, $n = 76$). Reproduced with permission from reference [23]. Copyright 2006 American Chemical Society.

Table 2. Composition of investigated Fe_3O_4 @PCL and Fe_3O_4 @PMEMA core–shell nanoparticles.

Sample ^a	$\mu_{\text{M}}^{\text{b}}$ (mass%)	d_{c}^{c} (nm)	M_{n}^{d} (g mol^{-1})	$M_{\text{w}}/M_{\text{n}}^{\text{e}}$	$\mu_{\text{MF}}^{\text{f}}$ (mass%)
Fe_3O_4 @PCL40	40	12.4	1 500	3.85	3.5
Fe_3O_4 @PCL25	25	12.1	3 500	2.25	1.3
Fe_3O_4 @PCL20	20	12.2	4 900	2.06	0.67
Fe_3O_4 @PCL13	13	11.9	7 100	2.07	0.57
Fe_3O_4 @PCL10	10	12.5	12 300	1.89	0.39
Fe_3O_4 @PMEMA43	43	11.8	11 000	1.85	3.0
Fe_3O_4 @PMEMA30	30	12.9	16 800	3.09	1.0
Fe_3O_4 @PMEMA18	18	n. d.	30 900	2.16	n. d.
Fe_3O_4 @PMEMA16	16	12.2	35 100	2.15	0.48

^a Sample denotations: Fe_3O_4 @polymer μ_{M} .

^b Fe_3O_4 content of dry hybrid particles (TGA).

^c Core diameter (VSM) derived from initial susceptibility.

^d Number-average molecular weight of polymer arms (GPC).

^e Polydispersity index of polymer arms (GPC).

^f Fe_3O_4 content in toluene-based magnetic fluids (VSM).

magnetite cores with a number-average diameter of 10.8 nm can be clearly distinguished from a closed polymeric shell. Within the observed small particle aggregates that are possibly formed during sampling, the single magnetite cores are mostly visibly separated by a PMEMA shell. We estimate a polymer layer thickness of 3–5 nm, independent of the individual core size.

The dispersion properties of the magnetic fluids obtained were studied by DLS [24], and we found an increase of the hydrodynamic particle diameter with the polymeric arm length for both types of magnetic brush particle in dispersion (see figure 10). While the main peak of the number-average diameter distribution can be assigned to particularly dispersed particles, a considerable amount of agglomerates is detected as a shoulder or high diameter fraction for particles with high polymer content and long chains. This is predominantly the case in

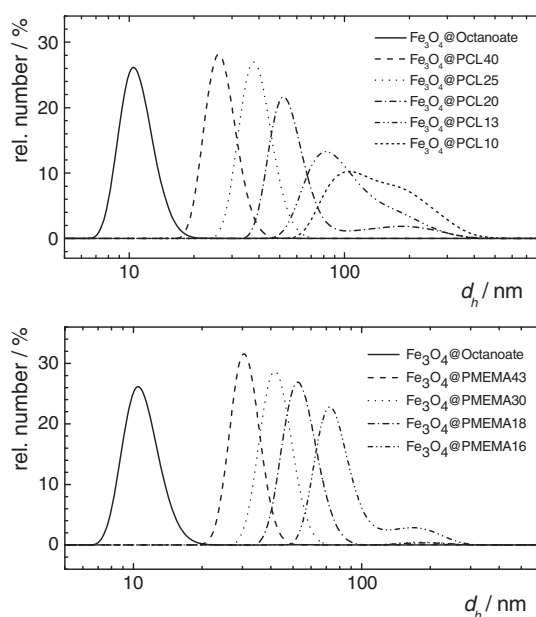


Figure 10. Hydrodynamic particle diameter d_h distribution of Fe_3O_4 @PCL particles dispersed in toluene (a) and Fe_3O_4 @PMEMA particles in DMF (b). Reproduced with permission from [24]. Copyright 2006 Oldenbourg.

dispersions of Fe_3O_4 @PMEMA16, Fe_3O_4 @PCL13 and Fe_3O_4 @PCL10. It can be assumed that the agglomeration occurred due to entanglement of the polymeric arms and/or partial crosslinking reactions between individual particles during polymerization at high monomer conversions.

5.2. Magnetic heating

In magnetic heating experiments, a similar behaviour was observed as described for Fe_3O_4 @PS dispersions in toluene (see section 3). From the initial slope, dT/dt is determined and plotted against the magnetite content of the fluids (see figure 11).

A linear relationship between the loss power $c_p \cdot dT/dt$ and μ_M is observed. The slope of the graphs is the specific loss power (SLP). For Fe_3O_4 @PMEMA-based fluids, the SLP of the magnetite cores is calculated to be 51.9 W g^{-1} and for the Fe_3O_4 @PCL-based fluids 27.5 W g^{-1} is found. These values are independent of the shell thickness, indicating a Néelian relaxation mechanism [35]. The difference between the SLP of PMEMA- and PCL-based materials may be attributed to different core batches used in the synthesis of the two systems.

5.3. Magneto- and thermoresponsive effects

Thermoreversible magnetic fluids are obtained by dispersing Fe_3O_4 @PMEMA particles in methanol, and similarly of Fe_3O_4 @PCL in dimethylsulfoxide (DMSO). A similar behaviour is observed as for Fe_3O_4 @PS particles in cyclohexane due to the existence of a UCST.

For the PMEMA-capped particles an inverse dependence of T_c on the molecular weight can be detected. T_c varies between 21 and 39 °C. Figure 12 shows the corresponding turbidity experiments.

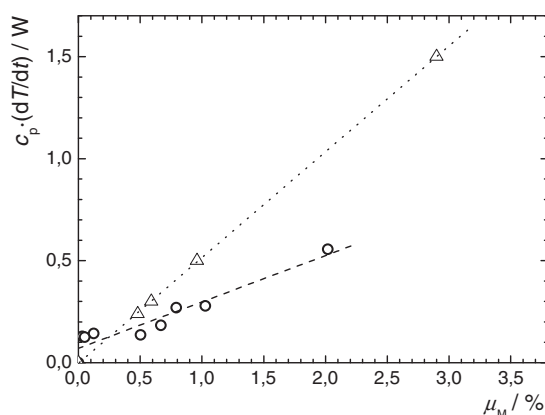


Figure 11. Magnetic heating of magnetic fluids: dotted line (triangle) Fe_3O_4 @PMEMA nanoparticles in DMF; dashed line (circles): Fe_3O_4 @PCL in toluene.

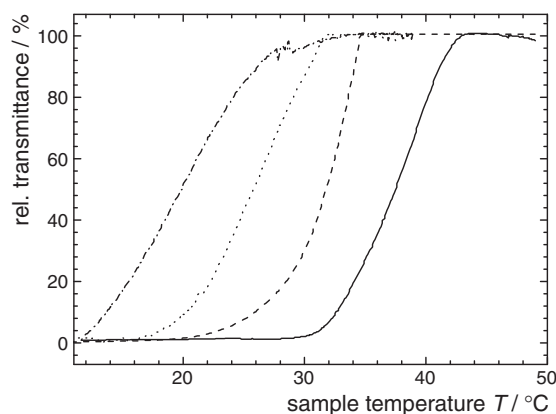


Figure 12. Relative transmittance versus sample temperature T of Fe_3O_4 @PMEMA suspensions in methanol in turbidity experiments; compact line: Fe_3O_4 @PMEMA43, dashed: Fe_3O_4 @PMEMA30, dotted: Fe_3O_4 @PMEMA18, dash-dotted: Fe_3O_4 @PMEMA16. Reproduced with permission from [23]. Copyright 2006 American Chemical Society.

A proof of concept, that it is possible to induce the release of a probe from suspensions of loaded particles by magnetic heating, is given for Fe_3O_4 @PCL particle dispersions in DMSO. This is shown in figure 13 for Fe_3O_4 @PCL10 (1 mass% in DMSO) loaded with the solvatochromic dye 1-methyl-4-[2-(4-oxocyclohexa-dienylidene)ethylidene]-1,4-dihydropyridine (p-MOED) (1.7 mass% load). A clear change of colour due to the release of the dye upon passing the UCST is observed between 36 and 42 °C. It is obvious that this concept may be of interest for drug release applications.

6. Summary

This report describes the synthesis of nanoscopic Fe_3O_4 -cored polymeric brushes and the properties of novel thermoreversible magnetic fluids based thereon.

The synthesis has successfully been performed by surface functionalization of Fe_3O_4 nanoparticles and subsequent surface-initiated ATRP of styrene. We verified the synthetic

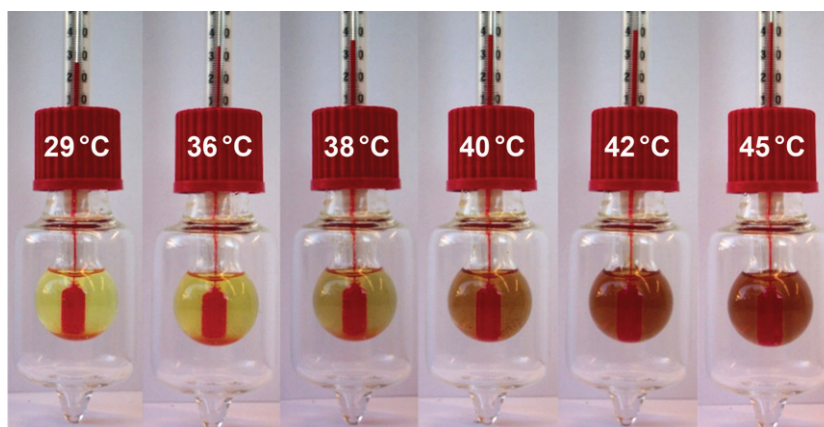


Figure 13. Release of p-MOED from loaded Fe_3O_4 @PCL hybrid particles in DMSO by magnetic heating (see text).

pathway and the proposed architecture of the particles by careful characterization of the hybrid materials. A high grafting density and an adjustable shell thickness given by M_n of the tethered chains are found.

The hybrid particles can be peptized in good solvents for the polymeric shell, like toluene or benzene, up to 1.5 mass%. In these magnetic fluids, the polymeric brush shell serves as stabilizing layer, and no additional stabilizing agent is needed. The hydrodynamic diameter d_h of the 12 nm Fe_3O_4 cores can thus be tailored by the polymer arm length M_n . The resulting ferrofluids show superparamagnetic behaviour in quasi-static magnetization experiments and magnetic heatability in an oscillating magnetic field.

A thermoreversible dispersibility is observed in cyclohexane with a UCST-like behaviour around 34 °C. The thermoreversibility can be attributed to the theta temperature of PS in cyclohexane at 34 °C.

The presented synthetic pathway was recently applied to other monomers suitable for surface-initiated polymerization, and offers a method to prepare ferrofluids with tailored properties by the introduction of a well-defined, surface-attached polymeric stabilization layer. We realized hybrid particles that are well dispersible in DMSO and DMF, or toluene and chloroform, respectively. Thermoreversible dispersibility with UCST behaviour is found for Fe_3O_4 @PMEMA particles in methanol, and for PCL-coated particles in DMSO. The effect has been shown to be useful for the release of a solvatochromic probe from loaded particles by exposition to an alternating magnetic field.

The presented combination of thermoresponsive polymers with the properties of magnetic fluids, together with tailorable hydrodynamic diameter and critical temperature, may contribute to the development of easily recoverable polymer-supported magnetic separation kits and catalytic systems. Additionally, they are of interest as model fluids for the examination of relaxation behaviour and magnetic particle interactions.

Acknowledgments

This work is supported by the DFG (SPP1104, Schm 1747/2). We thank Professor Dr H Ritter for his steady interest and continuous support of this work, and Professor Dr W Frank, HHU Düsseldorf, for x-ray diffractograms and TGA experiments, Professor Dr W Gawalek, IPHT

Jena, for VSM and C Schlemmer, IMTEK Freiburg, for TEM images. AS thanks the Fonds der Chemischen Industrie for a Liebig grant.

References

- [1] Craik D 1995 *Magnetism—Principles and Applications* (Chichester: Wiley)
- [2] Berkovsky B M and Bashtovoy V 1996 *Magnetic Fluids and Applications Handbook* (New York: Begell House)
- [3] Blums E, Cebers A and Mairov M M 1997 *Magnetic Fluids* (Berlin: Walter de Gruyter)
- [3] Andrä W 1998 *Magnetism in Medicine* ed W Andrä and H Nowak (Berlin: Wiley-VCH)
- [4] Pankhurst Q A, Connolly J, Jones S K and Dobson J 2003 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **36** R167–81
- [5] Tartaj P, Morales M P, Veintemillas-Verdaguer S, González-Carreño T and Serna C J 2003 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **36** R182–97
- [6] Berry C C and Curtis A S G 2003 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **36** R198–211
- [4] Babes L, Denizot B, Tanguy G, Le Jeune J J and Jallet P 1999 *J. Colloid Interface Sci.* **212** 474
- [5] Dayley J P, Philipps J P, Li C and Riffle J S 1999 *J. Magn. Magn. Mater.* **194** 140
- [6] Alexiou C, Arnold W, Hulin P, Klein R, Schmidt A, Bergemann C and Parak F G 2001 *Magnetohydrodynamics* **37** 3
- [7] Roath S 1993 *J. Magn. Magn. Mater.* **122** 329
- [8] Lu A H, Schmidt W, Matoussevitch N, Bönnemann H, Spliethoff B, Tesche B, Bill E, Kiefer W and Schüth F 2004 *Angew. Chem.* **116** 4403–6
- [8] Lu A H, Schmidt W, Matoussevitch N, Bönnemann H, Spliethoff B, Tesche B, Bill E, Kiefer W and Schüth F 2004 *Angew. Chem. Int. Edn* **43** 4303–6
- [9] Teunissen W, de Groot F M F, Geus J, Stephan O, Tence M and Colliex C 2001 *J. Catal.* **204** 169–74
- [9] Brown W F Jr 1959 *J. Appl. Phys. Suppl.* **30** 130S
- [10] Carrot G, Rutot-Houze D, Pottier A, Degée P, Hilborn J and Dubois P 2002 *Macromolecules* **35** 8400–4
- [10] El Harrak A, Carrot G, Oberdisse J, Eychenne-Baron C and Boué F 2004 *Macromolecules* **37** 6376
- [10] Pyun J, Shijun J, Kowalewski T, Patterson G D and Matyjaszewski K 2003 *Macromolecules* **36** 5094
- [10] Fendler J H 1996 *Chem. Mater.* **8** 1616
- [11] Rühle J 2004 *Polymer Brushes* ed R C Advincula, W J Brittain, K C Caster and J Rühle (Weinheim: Wiley-VCH) p 18
- [11] Zhao B and Brittain W J 2000 *Prog. Polym. Sci.* **25** 677
- [11] Pyun J, Kowalewski T and Matyjaszewski K 2003 *Macromol. Rapid Commun.* **24** 1043–59
- [12] Prucker O and Rühle J 1998 *Macromolecules* **31** 592
- [13] Jordan R, West N, Ulman A, Chou J M and Nuyken O 2001 *Macromolecules* **34** 1606–11
- [14] Yee C, Scotti M, Ulman A, White H, Rafailovich M and Sokolov J 1999 *Langmuir* **15** 4314
- [15] Weck M, Jackiw J J, Rossi R R, Weiss P S and Grubbs R H 1999 *J. Am. Chem. Soc.* **121** 4088
- [16] Choi I S and Langer R 2001 *Macromolecules* **34** 5361
- [16] Husemann M, Mecerreyes D, Hawker C J, Hedrick L J, Shah R and Abbott N L 1999 *Angew. Chem. Int. Edn* **38** 647
- [17] Yoon K R, Koh Y-J and Choi I S 2003 *Macromol. Rapid Commun.* **24** 207–10
- [17] Joubert M, Delaite C, Bourgeat-Lami E and Dumas P 2004 *J. Polym. Sci. A* **42** 1976–84
- [18] Yoon K R, Lee Y-W, Lee J K and Choi I S 2004 *Macromol. Rapid Commun.* **25** 1510–3
- [19] Dubois P, Krishnan M and Narayan R 1999 *Polymer* **40** 3091
- [20] Flesh C, Delaite C, Dumas P, Bourgeat-Lami E and Duguet E 2004 *J. Polym. Sci. A* **42** 6011
- [21] Vestal C R and Zhang Z J 2002 *J. Am. Chem. Soc.* **124** 14312–3
- [21] Matsuno R, Yamamoto K, Otsuka H and Takahara A 2003 *Chem. Mater.* **15** 3–5
- [22] Schmidt A M 2005 *Macromol. Rapid Commun.* **26** 93–7
- [23] Gelbrich T, Feyen M and Schmidt A M 2006 *Macromolecules* **39** 3469–72
- [24] Gelbrich T, Feyen M and Schmidt A M 2006 *Z. Phys. Chem.* **220** 41–9
- [25] Tanaka T 1978 *Phys. Rev. Lett.* **40** 820
- [25] Aoyagi T, Miyata F and Nagase Y 1994 *J. Control. Release* **32** 87
- [26] Elias H G 2001 *Makromoleküle Band 2: Physikalische Strukturen und Eigenschaften* (Weinheim: Wiley-VCH)
- [27] Massart R and Cabuil V 1987 *J. Chem. Phys.* **84** 967–73
- [28] Saeki S, Kuwahara N, Konno S and Kaneko M 1973 *Macromolecules* **6** 246
- [29] von Werne T and Patten T E 2001 *J. Am. Chem. Soc.* **123** 7497–505
- [29] Ohno K, Koh K, Tsujii Y and Fukuda T 2003 *Angew. Chem.* **115** 2857–60
- [29] Ohno K, Koh K, Tsujii Y and Fukuda T 2003 *Angew. Chem. Int. Edn* **42** 2751–4

- Duan H, Kuang M, Wang D, Kurth D G and Möhwald H 2005 *Angew. Chem.* **117** 1745–8
- Duan H, Kuang M, Wang D, Kurth D G and Möhwald H 2005 *Angew. Chem. Int. Edn* **44** 1717–20
- Chen X, Randall D P, Perruchot C, Watts J F, Patten T E, von Werne T and Armes S P 2003 *J. Colloid Interface Sci.* **257** 56–64
- [30] Matyjaszewski K and Davis T P 2002 *Handbook of Radical Polymerization* (New York: Wiley–Interscience)
- [31] Fleet M E 1981 *Acta Crystallogr. B* **37** 917–20
- [32] Scherrer P 1918 *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-Phys. Kl.* **2** 98
- [33] Rocchiccioli-Deltcheff C, Franck R, Cabuil V and Massart R 1987 *J. Chem. Res.* 1209–30
- [34] Rosensweig R E 1985 *Ferrohydrodynamics* (New York: Cambridge University Press)
- [35] Néel M L 1949 *Ann. Geophys.* **5** 99

Kinetic Studies of Surface Initiated Atom Transfer Radical Polymerization in the Synthesis of Magnetic Fluids

*Andreas Kaiser¹, Silvio Dutz,² Annette M. Schmidt¹**

¹Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie, Heinrich-Heine-Universität,
Universitätsstr. 1, D-40225 Düsseldorf, Germany

²Institut für Photonische Technologien, Albert-Einstein-Str. 9, D-07745 Jena, Germany

Schmidt.Annette@uni-duesseldorf.de

RECEIVED DATE (to be automatically inserted after your manuscript is accepted if required according to the journal that you are submitting your paper to)

Heinrich-Heine-Universität; Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie,
Universitätsstr. 1; D-40225 Düsseldorf, Germany

Tel.: +49(211) 81 14820

Fax.: +49(211) 81 15840

Schmidt.Annette@uni-duesseldorf.de

We present results from kinetic studies on the surface-initiated Atom Transfer Radical Polymerization in the preparation of polymer brush-coated magnetic particles from a heterogeneous system. It is shown that a controlled reaction behavior and a reproducible surface functionalization with end-tethered

polymers are achieved, although the reaction is advancing gradually from a biphasic solid-liquid mixture to a stable colloidal dispersion of the nanoobjects. While initially the initiator-functional magnetite nanoparticles form a precipitate, the formation of a polymer layer on the particle surface in the course of the reaction contributes to a sterical stabilization in dispersion. We thoroughly investigate the development of the initially heterogeneous system with time and in various concentration regimes by simultaneously monitoring the monomer conversion, molar mass, the hydrodynamic diameter of the nanoobjects, and the magnetite content of the dispersions at different reaction times. The results indicate first order chain growth kinetic with respect to the monomer and narrow molar mass distributions, demonstrating the good control on the particle architecture.

1. Introduction

Owed to its great potential for the tailored modification of solid surfaces, the surface initiated polymerization (SIP) of different monomers from initiator-functionalized solids has received much attention recently,^{1,2,3,4} and the application of various polymerization mechanisms and (functional) monomers has resulted in thin polymer coating and layers of a wide variety of polarity, functionality, layer architecture, and thickness. Presuming a covalent attachment of the tethered chains to the solid surface, the layers often possess a good stability against environmental conditions, like solvent, ionic strength, and shear.

Among the polymerization mechanisms frequently employed in SIP, including free radical polymerization,^{5,6,7} anionic^{8,9,10} and cationic^{11,12} polymerization methods, and ring opening polymerization,^{13,14,15} the different mechanisms of the “living”/controlled radical polymerization achieve growing interest, as they allow the attachment of linear chains with high grafting density, referred to as a polymer brush.¹⁶ In particular, Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) has gained much interest, as it offers a good control of the molar mass, narrow mass distribution and a vast tolerance against impurities.

The ATRP of styrene in bulk or solution catalyzed by CuX/CuX₂ has been addressed in several mechanistic and kinetical studies, and a good polymerization control is confirmed in most cases,

resulting in predetermined molar masses up to $10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, a narrow molar mass distribution, and a well-defined molecular architecture.^{17,18,19,20}

However, conditions leading to a good control of the polymerization in solution do not necessarily result in controlled systems for the SIP from solid interfaces.⁴ Especially the high local concentration of radicals in the vicinity of the surface can result in pronounced termination processes, resulting in a poor control of the polymerization. Kinetic studies on the SIP-ATRP of various monomers like styrene,^{21,22} acrylamide²³ and methylmethacrylate.^{24,25,26} have been conducted, mainly employing flat extended solid surfaces of silica or gold.^{27,28} In several works, ellipsometric studies show an initially linear growth of the layer thickness, together with a linear increase of the molar mass with monomer conversion.

Beyond flat surfaces, SIP is widely applied for the decoration of nanoparticles with a well-defined polymer shell of tailored polarity and/or functionality. For magnetic nanoparticles, this is a powerful tool to compatibilize the particles for different solvents or polymer matrices, and for the introduction of functional or biologically active groups. In addition, we have shown that polymer brush shells can be used to introduce thermoresponsivity to magnetic dispersions,^{29,30,31} and to manipulate their dynamic magnetic properties.³²

There are a number of kinetic studies on the SIP-ATRP from colloidal particles, mainly involving silica nanoparticles with core diameters in the 10 nm – 100 nm range.^{33,34,35,36,37} While in SIP-ATRP from flat, extended surfaces often the addition of free sacrificial initiator to the monomer is reported in order to achieve a sufficient effective initiator concentration, this is not necessary in the case of colloidal stable particle systems, due to the enhanced presence and accessibility of the particle-immobilized initiator for the solubilized catalyst and monomer. Again, a first order kinetic and linear layer growth with conversion is reported. Similar results have recently also been reported for magnetic particles with a core diameter of 9 nm.^{38,39}

However, the colloidal stabilization of the inorganic particles prior to polymerization is not always possible, and puts a great restriction to the polymerization media.

The present study concerns the SIP-ATRP of styrene from magnetite nanoparticles in an initially phase-separated, heterogenous system. Initially, the initiator-functional magnetite nanoparticles form a black precipitate below the mixture of solvent, monomer, and catalyst. The kinetic data obtained demonstrate the formation of stable magnetic dispersions from the particle precipitate in the course of the reaction, while control on the molar mass and the shell thickness is still preserved.

2. Experimental Part

Materials

FeCl₃·6 H₂O (Fluka), FeCl₂·4 H₂O (Baker), 25 % NH₃ aq. (Baker) and 37 % HCl aq. (Riedel-de Haën) are of p. a. quality and are used as received. Copper(I) bromide (CuBr, 98%), 4,4'-dinonyl-2,2'-bipyridine (dNbpy, 97%) and 2-bromo-2-methylpropionic acid (BMPA, 98%) are obtained from Sigma Aldrich and are used without purification. Styrene from Merck-Schuchardt is freshly distilled. Methanol is obtained in technical grade and used after distillation. Toluene (Riedel de Haën), is purchased in analytical grade. All synthetic procedures are performed under inert (Ar) atmosphere.

Instrumentation

Transmission electron microscopy (TEM) images were recorded on a Zeiss (LEO) 912 Omega (120 kV) on toluene casted samples.

Quasi-static Vibrating Sample Magnetometry (VSM) of the magnetic fluids is performed at room temperature with a vibrating sample magnetometer Micromag from Princeton Measurement Corporation with a field maximum of $1.3 \times 10^6 \text{ A}\cdot\text{m}^{-1}$.

The polymeric shell of the hybrid particles is characterized by Gel Permeation Chromatography (GPC) in tetrahydrofuran. The measurement system is based on a Waters 510 pump, three (300 x 8) mm² MZ Gel Sdplus columns and a Waters 410 differential refractometer. The system is calibrated with polystyrene standards.

Thermogravimetric analysis (TGA) is carried out with a Netzsch STA 449C. The samples are measured under nitrogen atmosphere between 20 °C and 650 °C. The mass composition of the dried

hybrid particles is determined on the basis of the weight loss by thermal decomposition of the polymeric fraction between 200 °C and 550 °C.

Dynamic Light Scattering (DLS) experiments are performed in toluene at ambient with a Malvern HPPS ET. Hellma Suprasil precision cells (110-QS) are used.

Synthesis

The magnetite (Fe_3O_4) nanoparticles are prepared by alkaline precipitation of ferrous and ferric chloride (molar ratio 1:2) in aqueous solution by the method described by Cabuil and Massart.⁴⁰ The particles are washed several times with ammonium hydroxide solution (1.3 %) and methanol. Surface functionalization of the particles is performed by stirring the solution with BMPA (1.67 mmol per g Fe_3O_4) for 30 min at 50 °C. In order to remove untethered acid, the particles are washed extensively with toluene. After adding CuBr and dNDpy as the catalytic system ($[\text{CuBr}]_0 = 0.5[\text{dNDpy}]_0 = 0.013 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ for all runs), and an adequate amount of styrene, the ATR polymerization is conducted by heating the mixture to 70 °C for up to 4 d under an Ar atmosphere. Three experimental runs with different monomer starting concentrations are conducted. The used styrene concentration for runs 1-3 is $0.67 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, $2.6 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, and $6.0 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, respectively. Around $0.1 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$ Fe_3O_4 particles is applied, resulting in $13 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ BMPA.²⁹ The concentration of the catalytic system is kept constant for all runs.

Analytical Procedure

For the kinetic studies, small samples are taken from the reaction batches at different reaction times. To separate the particle and polymer fraction from unreacted monomer, catalyst residues, and solvent, the mixture is added dropwise to an excess of methanol. The precipitate is quantified and redispersed in toluene by ultrasonification. The resulting magnetic dispersions are stored under argon and remain stable for several months. They are further characterized by DLS and VSM. The polymer-to-magnetite ratio in the samples is determined by TGA of the dried solid.

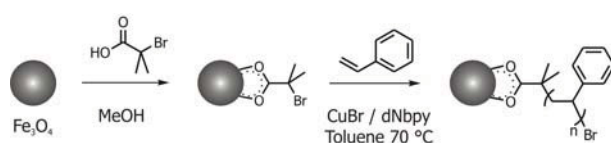
In order to separate the polymeric arms from the magnetic core for analysis, a 10 % dispersion in toluene is stirred vigorously with 1.0 M HCl aq. at room temperature until the black colour of the

organic phase has changed to bright yellow. The organic phase is washed with brine and the polymer is isolated by precipitation in methanol. The polymeric fraction is dried and characterized by GPC.

3. Results and Discussions

We present results on the kinetical investigation of a surface-initiated polymerization of styrene from magnetite nanoparticles (MNP). The three-step synthetic procedure is sketched in scheme 1 and described in detail elsewhere.²⁹

Scheme 1. Synthesis scheme of surface initiated ATRP of Styrene.



Briefly, MNP's are synthesized by alkaline precipitation. In the next step, the particle-surface is functionalized with BMPA as a suitable initiator for ATRP Polymerization of styrene in toluene, using $\text{CuBr} / \text{dNbpy}$ as the catalytic system. The polymerization initiator BMPA is immobilized on the surface of freshly prepared magnetite nanoparticles by chelate absorption.⁴¹ As the BMPA-functional nanoparticles are not dispersible in the reaction mixture, the system is phase separated into the monomer/catalyst solution, and a black precipitate of functional particles. During the course of the reaction, the formation of the polystyrene brush shell gradually leads to a stable dispersion of the particles by steric stabilization due to the good solvation of the shell in toluene.

In Fig. 1 TEM images of the magnetite particles before and after the SIP-ATRP of styrene are shown, indicating an unchanged core size of about 11 nm. Although the polymer does not give a strong contrast, its presence is indicated by a fuzzy shadow in Fig 1 (b).

Important information concerning the architecture control and the reproducibility of this unusual system is expected from kinetic studies. For this purpose, we conduct representative experiments on the reaction progress in the heterogeneously initiated SIP-ATRP of styrene from magnetite nanoparticles. The runs differ by the added amount of monomer. At distinct time intervals, samples are taken from the reaction mixture and investigated for their magnetite and polymer content, the hydrodynamic diameter,

and the molar mass of the polymer arms. From the data, it is possible to extract information on the kinetic reaction order, the propagation time constant, and the development of the system composition and particle architecture with time.

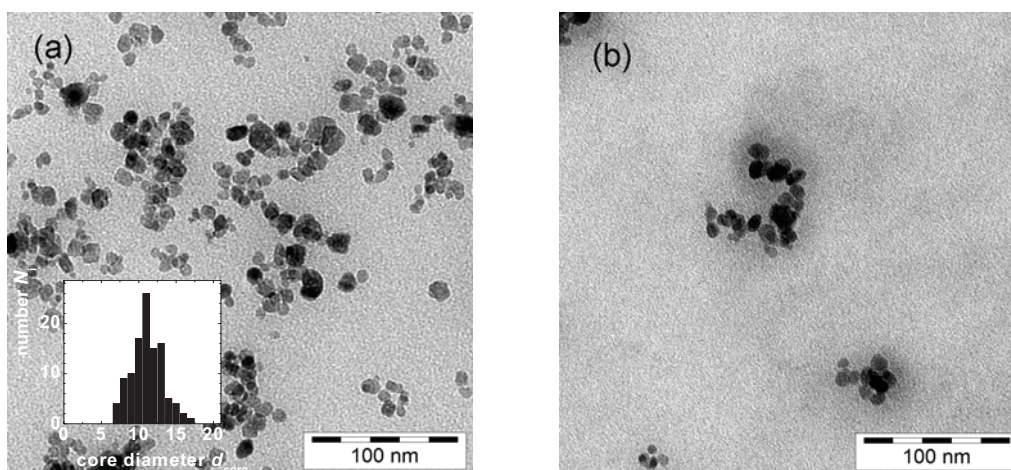


Figure 1. TEM pictures of magnetite nanoparticles (a) before and (b) after SIP-ATRP of styrene. Inset in (a) represents the particle size distribution.

A direct insight into the hybrid particle growth can be obtained by recording the hydrodynamic diameter, as obtained by DLS, over time. Typical size distributions, as obtained at different time intervals, are shown in Fig. 2 (a). At $t = 0$ h, no colloidal stable fraction can be detected by DLS. It takes about 3.5 h for all samples to detect first stable particle fractions, in the size range of the core size determined by TEM and VSM (see below). A clear increase of the hydrodynamic particle diameter with time is detected, while the size distribution is slightly broadened.

As can be seen in Fig. 2 (b), the particle diameters quickly increase during the first 36 h of polymerization. For longer reaction times, the velocity of the diameter growth decreases. This behaviour can be attributed to the decelerating polymerization rate with decreasing monomer concentration, on the one hand, and on the other hand to the higher free volume of the growing chains in greater distance to the core, owed to the curved particle surface. The latter results in a slower growth of the hydrodynamic diameters with the molar mass.

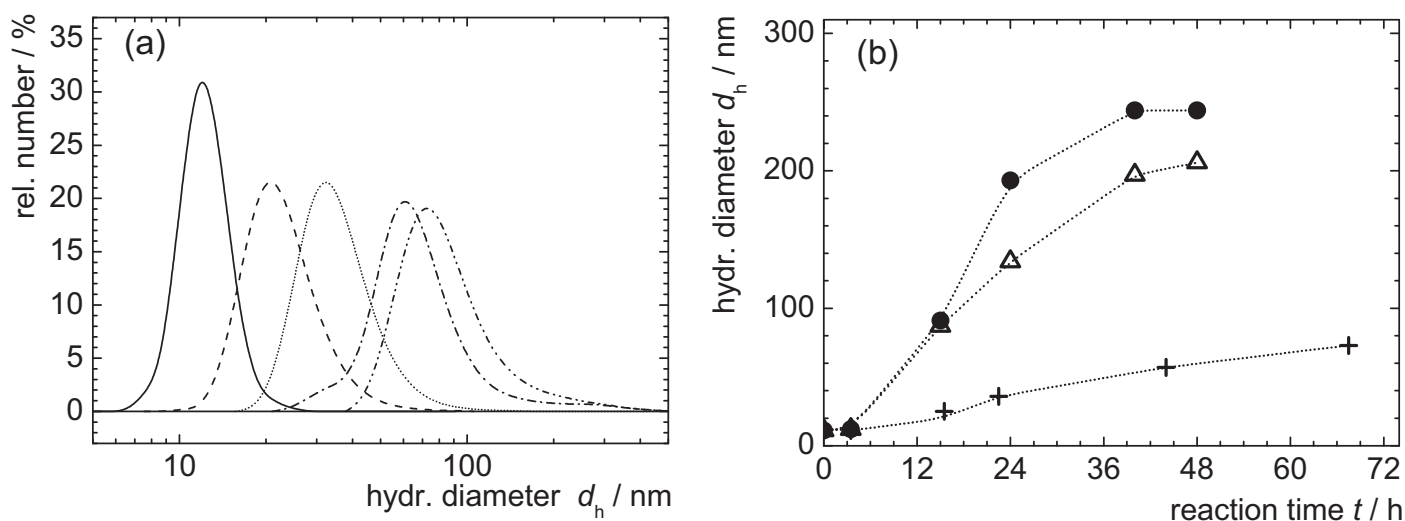


Figure 2. (a) DLS curves (toluene) of samples taken from run 1 after different reaction times. $t = 3.5$ h (solid line); $t = 15.5$ h (dashed line); $t = 22.5$ h (dotted line); $t = 44$ h (dash-dotted line); $t = 67.5$ h (dash-double-dotted line). (b) Number-average hydrodynamic diameter d_h (DLS) of core-shell particles after different reaction times. Run 1, $[Sty]_0 = 0.67 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ (crosses), run 2 $[Sty]_0 = 2.6 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ (triangles) to run 3 $[Sty]_0 = 6.0 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ (circles). $[CuBr]_0 = 0.5[dNbpy]_0 = 0.013 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ in all runs.

The hybrid particles reach sizes between 11 nm and 250 nm. The final hydrodynamic diameter of the hybrid particles dispersed in toluene depends on the initial monomer concentration $[Sty]_0$. With high monomer-to-magnetite ratios, brush-like core-shell particles are obtained with diameters up to 250 nm. The molar mass dependence of the hydrodynamic diameters are in good accordance with a blob model^{42,43,44} for polymer brushes on curved (nanoparticle) surfaces.⁴⁵ A detailed comparison of the molar mass dependent diameters with theoretical models has been published elsewhere.³¹

The magnetic properties of the synthesized materials are investigated by vibrating sample magnetometry. Exemplary magnetization curves at room temperature for samples taken from run 1 at different reaction times are shown in Fig. 3 (a).

The closed S shape of the magnetization curves and the low coercivity of $H_c < 0.4 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$ of all samples confirm the superparamagnetic behavior of the colloidal dispersions. From the saturation magnetization M_s , Fe_3O_4 contents can be extracted according to Langevin's law.⁴⁶ With increasing reaction time, increasing Fe_3O_4 concentrations up to 3.5 mass-% are detected. However, not all magnetic material is being stabilized in the reaction. Analysis of the precipitate shows that the polymer content here is below 5 mass-% after completed reaction. It seems not all particles take part in the polymerization initiation and/or growth.

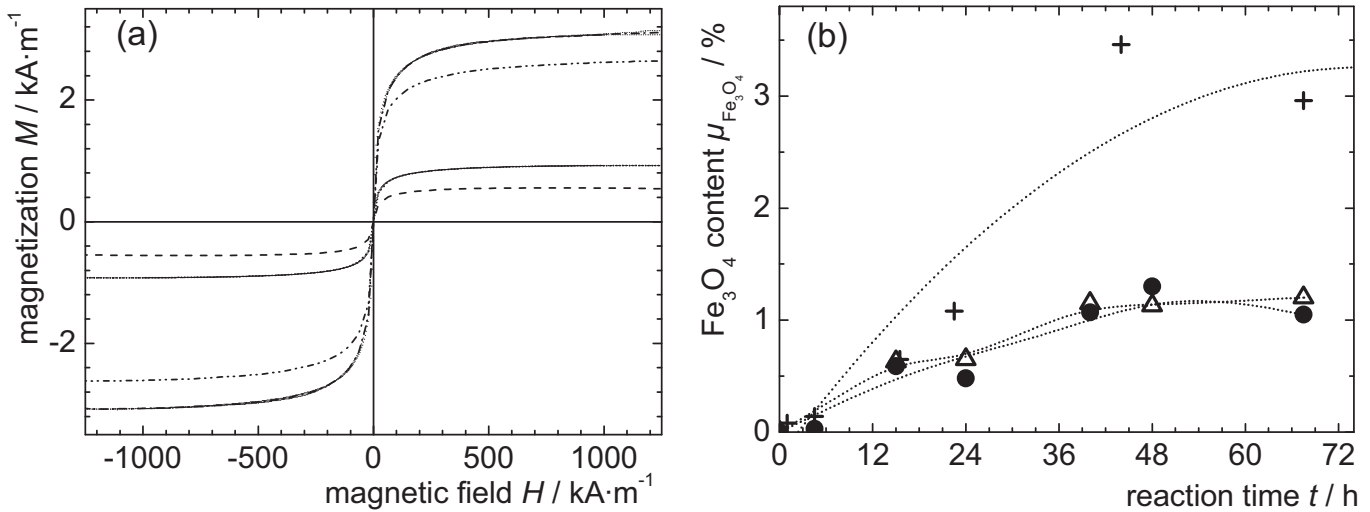


Figure 3. (a) Quasi-static magnetization diagrams of samples from run 1 taken at different reaction times. $t = 15.5 \text{ h}$ (dashed line); $t = 22.5 \text{ h}$ (dotted line); $t = 44 \text{ h}$ (dash-dotted line); $t = 67.5 \text{ h}$ (dash-double-dotted line). (b) Fe_3O_4 content $\mu_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ of particle dispersions for the three experimental runs after different reaction times. Run 1, $[\text{Sty}]_0 = 0.67 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ (crosses), run 2 $[\text{Sty}]_0 = 2.6 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ (triangles) to run 3 $[\text{Sty}]_0 = 6.0 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ (circles). $[\text{CuBr}]_0 = 0.5[\text{dNbpy}]_0 = 0.013 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ in all runs.

The initial susceptibility χ_{ini} can be used to obtain information on the particle core diameter by taking into account the specific (spontaneous) magnetization of magnetite M_0 of 450 kAm^{-1} .⁴⁷ We obtain volume average core diameters between 10.5 nm and 13.1 nm. The good accordance to the size observed in TEM images indicates that the particle cores respond individually to the magnetic field.

The development of the Fe_3O_4 concentration $\mu_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ with reaction time is shown in figure 3 (b). The fraction of stabilized magnetic content increases with time for all experimental runs. This indicates the advancing stabilization of magnetic material with growing polymer shell, and the gradually transition to more homogenous reaction conditions. A more effective stabilization, indicated by higher magnetite content, can be achieved for the lowest monomer concentration.

Experimental data on the monomer conversion is obtained gravimetrically after isolating the particle and polymer fraction. The polymer-to-magnetite ratio is obtained from thermogravimetry. The molar mass of the polymeric arms can be analyzed by gel permeation chromatography after acidolysis of the Fe_3O_4 particles, and isolation of the polymer fraction in MeOH. A semilogarithmic conversion diagram is shown in figure 4.

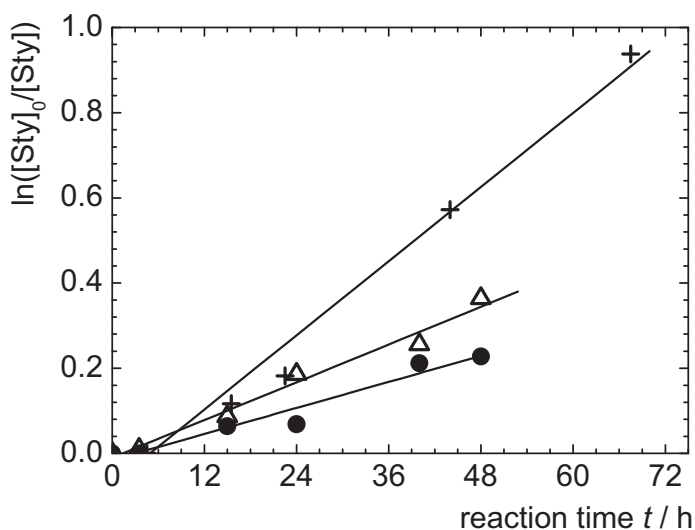


Figure 4. Semilogarithmic conversion plot ($\ln([\text{Sty}]_0/[\text{Sty}])$) versus reaction time t for run 1, $[\text{Sty}]_0 = 0.67 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ (crosses); run 2 $[\text{Sty}]_0 = 2.6 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ (triangles); run 3 $[\text{Sty}]_0 = 6.0 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ (circles). $[\text{CuBr}]_0 = 0.5[\text{dNbpy}]_0 = 0.013 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ in all runs.

For all runs, a linear increase of $\ln([\text{Sty}]_0/[\text{Sty}])$ is observed up to high conversions, indicating a reaction with a first order kinetic with respect to the monomer concentration, and quasi-static conditions for the concentration of active chains. The fastest conversion is found for the lowest monomer concentration. Under steady-state conditions, the polymerization rate law can be expressed as:²⁰

$$\ln \frac{[\text{Sty}]_0}{[\text{Sty}]} = k_p \cdot [\text{P}^*] \cdot t$$

with $[\text{Sty}]$: styrene concentration, $[\text{Sty}]_0$: initial styrene concentration, k_p : rate constant of propagation, $[\text{P}^*]$: concentration of propagating radicals, t : reaction time.

$k_p \cdot [\text{P}^*]$ is constant in this regime and is often addressed as the apparent rate constant k_{app} , while k_p is not directly accessible. However, $[\text{P}^*]$ is directly correlated to the number of growing chains, in a given reaction system. The good proportionality of the slopes in Fig. 4 with the saturation concentration of magnetite $\mu_{\text{M,sat}}$ (s. table 1), gives an indication on the early accessibility of virtually all kinetic chains. Irrespective the heterogeneity of the system, a short initiation interval at early polymerization times can therefore be postulated. The values for $k_p \cdot [\text{P}^*]$ for the present system are similar to those found for the SIP-ATRP of styrene from colloidal stable SiO_2 particles.³⁴

Tab. 1. Results on the kinetic experiments on the SIP-ATRP of styrene from Fe_3O_4 nanoparticles.

run	$[\text{Sty}]_0^{\text{a}}$	$k_p[\text{P}^*]^{\text{b}}$	$[\text{BMPA}]_{\text{app}}^{\text{c}}$	$\mu_{\text{M,sat}}^{\text{d}}$	f_s^{e}
	$\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	$\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$\text{mmol} \cdot \text{l}^{-1}$	mass-%	$\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$
1	0.67	$3.6 \cdot 10^{-6}$	4.4	3.25	0.15
2	2.6	$2.0 \cdot 10^{-6}$	1.3	1.20	0.13
3	6.0	$1.3 \cdot 10^{-6}$	1.5	1.05	0.16
^a initial styrene concentration					
^b apparent rate constant; calculated from slope in fig. 4					
^c apparent initiator concentration					
^d saturation concentration of magnetite (VSM, s. fig. 3(b))					
^e chain density of PS grafted on Fe_3O_4					

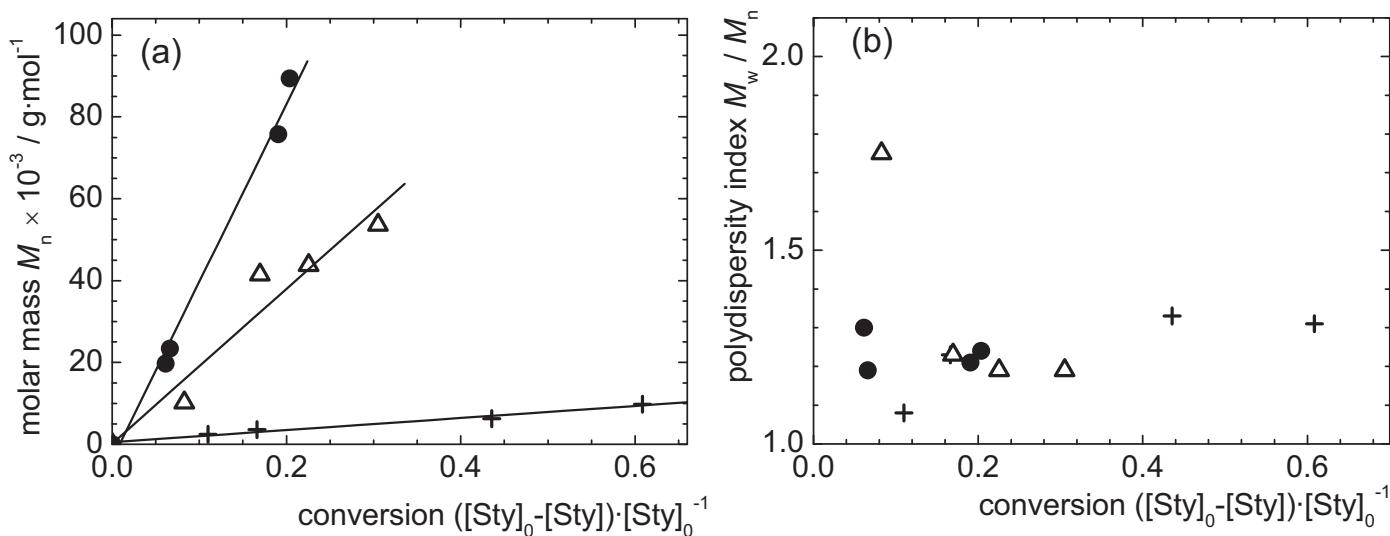


Figure 5. (a) Molar mass M_n versus conversion $([\text{Sty}]_0 - [\text{Sty}]) \cdot [\text{Sty}]_0^{-1}$; (b) Development of the polydispersity index (PDI) with monomer conversion; run 1 $[\text{Sty}]_0 = 0.67 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ (crosses); run 2 $[\text{Sty}]_0 = 2.6 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ (triangles); run 3 $[\text{Sty}]_0 = 6.0 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ (circles). $[\text{CuBr}]_0 = 0.5[\text{dNbpy}]_0 = 0.013 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ in all runs.

The development of the molar mass of the polymer arms with conversion is illustrated in figure 5 (a) for the different experimental runs. A linear increase of the number average molar mass M_n with the conversion is observed in all cases up to high conversions, resulting in molar masses of the polymer arms of up to $90\,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Especially at low monomer concentrations, a good control on the reaction is observed up to high monomer conversions. At the same time, more magnetic material is stabilized in the course of the reaction, raising the question on the number of growing chains, or the apparent initiator concentration $[\text{BMPA}]_{\text{app}}$, which is a peculiar point in this heterogeneous initiating system.

The apparent initiator concentration $[\text{BMPA}]_{\text{app}}$ can be calculated from the slope m of M_n vs

conversion plot with $m = \frac{M_n[\text{Sty}]_0}{[\text{Sty}]_0 - [\text{Sty}]}$ by using:

$$[\text{BMPA}]_{\text{app}} = \frac{M_{\text{Sty}}}{m} \cdot [\text{Sty}]_0$$

with $[BMPA]_{app}$: apparent initiator concentration, M_{Sty} : molar mass of a monomer unit.

The results are shown in table 1. Again, a good correlation with the stabilized amount of magnetite in dispersion is observed, allowing the calculation of an average chain density per gram of magnetite particles, f_s , (s. Tab. 1.)

$$f_s = \frac{[BMPA]_{app}}{\mu_{Fe_3O_4}}$$

with $\mu_{Fe_3O_4}$: magnetite content.

For the calculation, we use the saturation concentration of magnetite, $\mu_{M,sat}$, shown in table 1. The results are in good accordance with our earlier report on similar systems ($f_s = 0.13 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$),²⁹ indicating a good reproducibility of the grafting density. Taking the particle size and density into account, we deduct a value of 0.8 polymer chains per nm^2 or more. This high grafting density confirms the brush-like structure of the shell.

As an important criterion for the “living” and controlled character of a polymerization, the polydispersity indexes, $PDI = M_w/M_n$ of the received polymers are plotted against reaction time in figure 5 (b). Even if for short reaction times slightly higher PDIs are found, generally, indices are around 1.3 or smaller, indicating a good control of the reaction.

The presented kinetic results show that the surface-initiated polymerization of styrene is characterized by a good control on the molar mass and the size of the brush-particles is obtained up to high monomer conversions. The reaction results in reproducible chain densities and predetermined shell thickness. Hence, control of the architecture is possible by the “living” character of the polymerization, irrespective of the heterogeneous initiation conditions.

Acknowledgment

We thank Prof. H. Ritter for his steady interest in our studies. We gratefully acknowledge DFG for financial support within the Emmy-Noether program and the priority program SPP 1104. We thank C. Schlemmer, IMTEK Freiburg, for TEM images.

- ¹ Zhao, B.; Brittain, W. J. *Prog. Polym. Sci.* **2000**, *25*, 677
- ² Edmondson, S.; Osborne, V. L.; Huck, W. T. S. *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 14
- ³ Radhakrishnan, B.; Ranjan, R.; Brittain, W. J. *Soft Matter*, **2006**, *2*, 386
- ⁴ Jordan, R., Ed. *Surface-Initiated Polymerization I and II*; Springer, Berlin 2006
- ⁵ Prucker, O.; Rühle, J. *Langmuir*, **1998**, *14*, 6893
- ⁶ Prucker, O.; Rühle, J. *Macromolecules*, **1998**, *31*, 592
- ⁷ Prucker, O.; Rühle, J. *Macromolecules*, **1998**, *31*, 602
- ⁸ Jordan, R.; Ulman, A.; Rafailovick, M. H.; Sokolov, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1016
- ⁹ Zhou, Q.; Wang, S.; Fan, X.; Advincula, R. *Langmuir*, **2002**, *18*, 3324
- ¹⁰ Advincula, R.; Zhou, Q. G.; Park, M.; Wang, S. G.; Mays, J.; Sakellariou, G.; Pispas, S.; Hadjichristidis, N. *Langmuir*, **2002**, *18*, 8672
- ¹¹ Zhao, B.; Brittain, W. J. *Macromolecules*, **2000**, *33*, 342
- ¹² Jordan, R.; West, N.; Ulman, A.; Chou, Y. M.; Nuyken, O. *Macromolecules*, **2001**, *34*, 1606
- ¹³ Jordan, R.; Ulman, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 243
- ¹⁴ Huseman, M.; Meccerreyes, D.; Hawker, C. J.; Hedrick, J. L.; Shah, R.; Abbott, N. L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 647
- ¹⁵ Schmidt, A. M. *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, *26*, 93
- ¹⁶ Pyun, J.; Kowalewski, T.; Matyjaszewski, K. *Macromol. Rapid Commun.* **2003**, *24*, 1043
- ¹⁷ Wang, J.-S.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules*, **1995**, *28*, 7901
- ¹⁸ Percec, V.; Barboiu, B.; Neumann, A.; Ronda, J. C.; Zhao, M. *Macromolecules*, **1996**, *29*, 3665

- ¹⁹ Matyjaszewski, K.; Patten, T. E.; Xia, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 674
- ²⁰ Percec, V.; Barboiu, B.; Kim, H.-J. *Macromolecules*, **1998**, *120*, 305
- ²¹ Matyjaszewski, K.; Miller, P. J.; Shukla, N.; Immaraporn, B.; Gelman, A.; Luokala, B. B.; Siclovan, T. M.; Kickelbick, G.; Vallant, T.; Hoffmann, H.; Pakula, T. *Macromolecules*, **1999**, *32*, 8716
- ²² Samadi, A.; Husson, S. M.; Liu, Y.; Luzinov, I.; Kilbey II, S. M. *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, *26*, 1829
- ²³ Xiao, D.; Wirth, M. J. *Macromolecules*, **2002**, *35*, 2919
- ²⁴ Ramakrishnan, A.; Dhamodharan, R.; Rühle, J. *Macromol. Rapid Commun.* **2002**, *23*, 612
- ²⁵ Tomlinson, M. R.; Efimenko, K.; Genzer, J. *Macromolecules* **2006**, *39*, 9049
- ²⁶ Save, M.; Granvoka, G.; Bernard, J.; Charleux, B.; Boissière, C.; Grosso, D.; Sanchez, C. *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, *27*, 393
- ²⁷ Gopireddy, D.; Husson, S. M. *Macromolecules*, **2002**, *35*, 4218
- ²⁸ Kim, J.-B.; Huang, W.; Miller, M. D.; Baker, G. L.; Bruening, M. L. *J. Polymer. Sci. A* **2003**, *41*, 386
- ²⁹ Kaiser, A.; Gelbrich, T.; Schmidt, A. M. *J. Phys. Cond. Matter*, **2006**, *18*, 2563
- ³⁰ Gelbrich, T.; Feyen, M.; Schmidt, A. M. *Macromolecules*, **2006**, *39*, 3469
- ³¹ Kaiser, A.; Schmidt, A. M. *J. Phys. Chem. B.* **2008**, *112*, 1894
- ³² Schmidt, A. M. *J. Magnetism Magn. Mater.* **2005**, *289C*, 5
- ³³ Carrot, G.; Diamanti, S.; Manuszak, M.; Charleux, B.; Vairon, J.-P. *J. Polymer Sci. A*, **2001**, *39*, 4294

- ³⁴ Pyun, J.; Jia, S.; Kowalewski, T.; Patterson, G. D.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules*, **2003**, *36*, 5094
- ³⁵ El Harrak, A.; Carrot, G.; Oberdisse, J.; Eychenne-Baron, C.; Boué, F.; *Macromolecules*, **2004**, *37*, 6376
- ³⁶ Li, D.; Jones, G. L.; Dunlap, J. R.; Hua, F.; Zhao, B. *Langmuir*, **2006**, *22*, 3344
- ³⁷ Wu, T, Zhang, Y.; Wang, X.; Liu, S. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 101
- ³⁸ Garcia, I.; Tercjak, A.; Zafeiropoulos, Stamm, M.; Mondragon, I. *J. Polymer Sci. A* **2007**, *45*, 4744
- ³⁹ Sun, Y.; Ding, X.; Zheng, Z.; Cheng, X.; Hu, X.; Peng, Y. *Eur. Pol. J.* **2007**, *43*, 762
- ⁴⁰ Massart, R.; Cabuil, V. *J. Chim. Phys.* **1987**, *84*, 967
- ⁴¹ Rocchiccioli-Deltcheff, C.; Franck, R.; Cabuil, V.; Massart, R. *J. Chem. Res.* **1987**, *5*, 126
- ⁴² Alexander, S. J. *J. Phys. (Paris)* **1977**, *38*, 977
- ⁴³ de Gennes, P.-G. *Macromolecules* **1980**, *13*, 1069
- ⁴⁴ de Gennes, P.-G. *J. Phys. (Paris)* **1976**, *37*, 1443
- ⁴⁵ Biver, C.; Hariharan, R.; Mays, J.; Russel, W. B. *Macromolecules* **1997**, *30*, 7493
- ⁴⁶ Langevin, P. *Ann. Chim. Phys.* **1905**, *5*, 70
- ⁴⁷ Cornell, R. M.; Schwertmann, U. *The Iron Oxides, Structures, Properties, Reactions, Occurrence and Uses*, VCH, Weinheim, 1996

ARTICLES

Phase Behavior of Polystyrene-Brush-Coated Nanoparticles in Cyclohexane

Andreas Kaiser and Annette M. Schmidt*

*Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie, Heinrich-Heine-Universität, Universitätsstr. 1, D-40225 Düsseldorf, Germany**Received: August 3, 2007; In Final Form: October 29, 2007*

The dispersion behavior of polystyrene-coated iron oxide nanoparticles, referred to as FeO_x@PS, is explored in the Θ-solvent cyclohexane in dependency of the temperature, particle size, and polymer concentration. Two different transitions are observed. A volume transition of the particle shell occurs on crossing the Θ-temperature, as detected by dynamic light scattering. In the higher concentration regime, a reversible, particle-agglomeration-induced phase separation is observed by means of cloud point photometry, and the dependency of the phase separation behavior on the concentration and molar mass of the polymeric arms is investigated. Studies concerning both phenomena are compared with the phase behavior of linear PS with high molar mass.

1. Introduction

Within the fast-growing area of preparation and characterization of nanostructured materials, polymer brushes have attracted much attention for the preparation of ultrathin films as well as tailored interfaces and as model systems.¹ Beside the field of modern technologies, polymer brushes are intriguing models for scientists studying macromolecular phenomena on end-tethered polymers in confined geometries. The first studies concerning the synthesis of polymer brushes by grafting from polymerization were published by Rühle and Prucker.^{2,3} Since these works, surface-initiated polymerization (SIP) has become an important field of polymer chemistry,^{4–6} since it yields covalent anchoring of polymers and a very effective tailored stabilization of particles with a high grafting density of polymer chains. In this study, we focus on the investigation on the phase behavior of grafted polymers by dynamic light scattering (DLS).

The spatial constitution and the solution behavior of polymers in different solvents have been the focus of interest for many theoretical^{7–10} as well as for experimental studies^{11–17} involving investigations on synthetic polymers and on biopolymers such as DNA.^{18–20} Beside single polymeric chains, polymer brushes and surface-bound polymers are of interest.^{21–29} Reliable experimental studies became possible after 1970 due to the enhancement of spectroscopical scattering methods (SAXS, SANS, SLS, DLS). Different approaches have been applied in order to explain the phase behavior of polymers in solution, including the volume transition behavior of certain polymers at Θ-conditions and the phase separation due to critical solution behavior.

The solubility of a polymer in a particular solvent depends on enthalpic effects (segment–solvent, segment–segment and solvent–solvent interactions) and entropic effects. Beneath T_{Θ} , attractive forces between polymer segments are predominant,

causing the polymeric chain to collapse to the so-called globule state, while a complete collapse is avoided by the steric repulsion of segments.³⁰ In this regime, the internal polymer concentration is affected solely by the described interactions and not by the length of the polymeric chain. When T_{Θ} is reached, repulsive and attractive forces, including segment–segment and segment–solvent interactions, compensate at the Θ-state. Hence, the chain is unperturbed and acts like a Gaussian chain. Above T_{Θ} , repulsive intrachain interactions and chain–solvent interactions are predominating. The excluded volume effect, implying that monomer units cannot penetrate each other, disturbs the Gaussian conformation of the polymeric chain. Solvent molecules tend to surround polymeric chains; hence, the chains are widely stretched, as they should be in a thermodynamically good solvent.

A more quantitative approach toward the description of the solubility of polymers and the quality of solvents is given by the mean field theory of Flory and Huggins.^{10,31–33} The solubility of a polymer is determined by enthalpic and entropic effects. In the Θ-state, only the entropy term determines the coil's behavior, which behaves like an ideal chain in this case. Beyond the described intrachain and chain–solvent interactions, inter-chain interactions become important for solutions with higher concentrations.

The purpose of this work is to do a detailed investigation of the phase behavior of surface-grafted polystyrene (PS) in cyclohexane in the temperature regime of the well-known Θ-temperature (32 °C). The detection of volume transition and phase separation phenomena is shown to be possible by means of optical methods such as dynamic light scattering and cloud point photometry by using PS-brush-coated iron oxide nanoparticle dispersions. While these phenomena have been investigated earlier for untethered chains of high molar mass PS, our investigations are concerned with the behavior of surface attached polymers. Furthermore, the phase separation behavior

* Corresponding author. Tel.: +49(211) 81 14820. Fax.: +49(211) 81 15840. E-mail: Schmidt.Annette@uni-duesseldorf.de.

of PS-coated FeO_x particles in cyclohexane results in a thermoreversible magnetic fluid (see Figure 4).^{34,35}

2. Experimental Section

2.1. Synthesis. The synthesis of the investigated hybrid materials is realized by a three-step process. The iron oxide nanoparticles are precipitated by alkaline hydrolysis of ferrous and ferric chloride (molar ratio 1:2) by a method first described by Cabuil and Massart.³⁶ For these particles, only spinel structure is observed. The freshly prepared nanoparticles are functionalized with 2-bromo-2-methylpropionic acid [as a suitable initiator for the atom transfer radical polymerization (ATRP) of styrene] by chemisorption of the carboxy group on the particle surface. After removal of untethered initiator by repeated washing cycles with methanol and degassed toluene, polymerization is carried out by heating the reaction mixture, consisting of functionalized nanoparticles, styrene, and copper(I) bromide as well as 4,4'-dionyl-2,2'-bipyridine as the catalytic system, for 5 d at 70 °C. The resulting brush particles are well-dispersible in toluene or benzene. More detailed information on the synthetic pathway can be found elsewhere.³⁵ The polymer to iron oxide ratio is determined by thermogravimetric analysis (TGA). In order to detect the molar mass of the polymeric arms, the iron oxide cores are dissolved by acidolysis, and the polymeric fraction is analyzed by gel permeation chromatography (GPC) and nuclear magnetic resonance spectroscopy (¹H NMR).

In order to investigate the dispersion behavior of the hybrid particles in cyclohexane, FeO_x @PS particles were transferred to cyclohexane by slowly adding a toluene-based dispersion into methanol under vigorous stirring. After washing the precipitated hybrid particles with cyclohexane below the cloud point temperature T_c in order to remove residues of methanol, the samples are filled to the desired volume with cyclohexane and heated above T_c . If necessary, ultrasonic treatment is applied to redisperse the particles. Unstable residues are separated, and only stable cyclohexane-based samples are handled and diluted above T_c in the quasi-homogeneous state.

2.2. Instrumentation. TGA experiments are performed with a Netzsch STA 449C. The samples are measured with a heating rate of 5 K·min⁻¹ under a nitrogen atmosphere at temperatures ranging from 20 to 650 °C. Mass composition of dried hybrid particles is determined on the basis of the weight loss by thermal decomposition of the polymer fraction in the temperature range of 200–550 °C. The polymeric shell is characterized by GPC in tetrahydrofuran. The measurement system is based on a Waters 510 pump, three (300 × 8) mm² MZ Gel SDplus columns, and a Waters 410 differential refractometer calibrated with polystyrene standards.

Dynamic light scattering (DLS) experiments are carried out with a Malvern HPPS-ET in a temperature range of 10–65 °C. Hellma Suprasil precision cells (110-QS) are used. The particle size distribution is derived from a deconvolution of the measured intensity autocorrelation function of the sample by the General Purpose Mode (non-negative least-squares) algorithm included in the DTS software. Each experiment is performed at least three times. The swell ratio $Q = V_{\text{shell,exp}}/V_{\text{shell,col}}$ of the particle shell is calculated from the hydrodynamic diameter for temperatures below and above T_Θ obtained from a sigmoidal fit of measured diameters.

Cloud point photometry is performed on a Tepper cloud point photometer (TP1). Relative transmission of a laser beam with a wavelength of 670 nm is recorded for each experiment. The measurements are performed in a temperature range between

TABLE 1: Properties of the Examined FeO_x @PS Core-Shell Nanoparticles and Linear PS

sample ^a	M_n^b g·mol ⁻¹	M_w^c g·mol ⁻¹	M_w/M_n^d	$d_{h,\text{Toluene}}^e$ nm	PDI ^f	μ_{PS}^g mass %
FeO_x @PS2.5	2500	2700	1.1	35	0.23	27
FeO_x @PS3.6	3600	4400	1.2	35	0.27	30
FeO_x @PS10	10000	18000	1.8	70	0.21	62
FeO_x @PS20	20000	26000	1.3	110	0.12	71
FeO_x @PS25	25000	28000	1.1	120	0.09	52
linear PS ^h	20×10^6	26×10^6	1.3	nd	nd	100

^a Sample denotations: FeO_x @PSM_n × 10⁻³. ^b Number average of molar mass (GPC). ^c Weight average of molar mass (GPC). ^d Polydispersity index of polymeric arms (GPC). ^e Hydrodynamic diameter of core-shell particles in toluene (DLS). ^f Polydispersity index of FeO_x @PS particles (DLS). ^g Polystyrene content of dry hybrid particles (TGA). ^h Data reproduced with permission from ref 11.

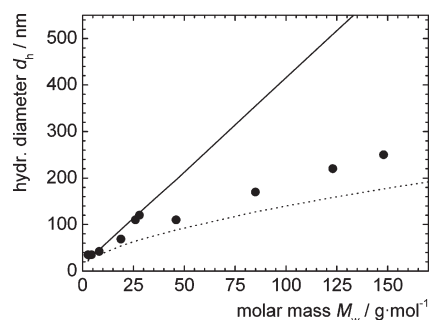


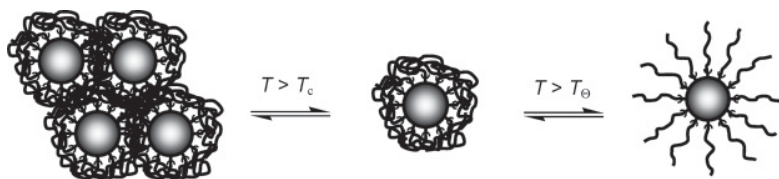
Figure 1. Hydrodynamic diameters d_h of FeO_x @PS particles with different shell thickness in toluene investigated by DLS in comparison to models of tethered chains. Values for Alexander's³⁷ and de Gennes's^{21,38} model (solid line) and the model by Biver³⁹ (dotted line). 15 and 65 °C and a heating rate of 1 K·min⁻¹ using Hellma Suprasil precision cells (110-QS). Cloud point temperatures derived from these experiments are determined at 50% relative transmission.

3. Results and Discussions

3.1. Properties of the Investigated Brush Particles. Cyclohexane- and toluene-based dispersions of PS-brush nanoparticles are prepared by surface-initiated polymerization of styrene on freshly prepared, 12-nm-sized iron oxide cores and are characterized with respect to their solids' concentration and the polymeric fraction by TGA, while the size properties of the dispersed objects, i.e., the hydrodynamic diameter d_h , is investigated by DLS. The properties of the polymeric shell are accessible for analysis by solution methods (GPC and ¹H NMR) after dissolving the iron oxide cores in hydrochloric acid and precipitating the polymeric arms in MeOH.

Table 1 shows the properties of the investigated samples of FeO_x @PS. For all materials, an average core diameter of 12 nm is obtained from TEM and VSM. The number-average molar mass of the polymeric arms reaches values between 2500 and 25 000 g·mol⁻¹ and can be varied by the amount of the added monomer during synthesis. The polymeric fractions show polydispersity indices M_w/M_n between 1.1 and 1.8, showing a fairly good control on the surface-initiated ATRP. As can be seen from Table 1, the hydrodynamic diameter increases from 35 to 120 nm with increasing molar mass of the polymer brush, indicating the contribution of the shell to the particle size, in accordance with results shown in Figure 1. PDI's of FeO_x @PS particles obtained from DLS experiments are smaller than 0.3, indicating a quite narrow size distribution.

The detected hydrodynamic diameters are compared to the "blob model" for surface tethered chains developed by Alex-

SCHEME 1: Aggregating Particles Below T_c (Left Side) and Volume Transition Behavior of Hybrid Particles at the Volume Transition Temperature T_Θ (Right Side)


ander³⁷ and de Gennes^{21,38} and to the application of this model to curved surfaces by Biver.³⁹ The reported hydrodynamic diameters are in a fairly good accordance with the model given by Biver, especially for smaller particles. From the relationship between M_n and the polymeric fraction μ_{PS} of the particles, an average grafting density of $0.13 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ is calculated as reported in a previous paper,³⁵ leading to $0.8 \text{ chains}\cdot\text{nm}^{-2}$ or 370 chains per particle, resulting from the “grafting-from” polymerization. The grafting density of $0.8 \text{ chains}\cdot\text{nm}^{-2}$ is typical for the brush regime.^{1,4} Compared to a layer thickness of 11 up to 54 nm, the distance between two anchoring sites is much smaller than the size of the surface-attached polymers. The results support the proposed brushlike structure of the polymer shells.^{1,4} For a brush particle with an average molar mass M_n of $25\,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, a total molar mass of the polymeric brush shell of $9.25 \times 10^6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ grafted to one particle can be estimated. This value is on the same order of magnitude as the molar mass of the linear PS by Swislow¹¹ and therefore allows a qualitative comparison of the respective results.

3.2. Volume Transition Behavior of $\text{FeO}_x@PS$ Particles.

In order to investigate the thermoresponsive behavior of the core–shell particles, the particles are transferred into cyclohexane. DLS experiments are carried out with diluted dispersions, with solid concentrations below $2.0 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$, in order to determine the volume transition behavior of the core–shell particles. Higher concentrations lead to enhanced interactions between polymer shells of different particles, causing the particles to associate, and phase separation occurs before the collapsed state of the particle is observed (see section 3.3).

Scheme 1 (right side) shows the behavior of $\text{FeO}_x@PS$ hybrid particles beneath and above the volume transition temperature T_Θ . Beneath T_Θ , the dominating attractive interactions between polymeric arms are causing the arms to collapse,^{9,11,14} while above T_Θ the repulsive forces between chain segments are predominant and the polymeric shell is highly swollen with solvent, causing the end-attached chains to expand to a high extent, so that no agglomerates can be observed above T_Θ . This volume transition is investigated by means of DLS for different molar masses, that is shell thicknesses, and solid concentrations.

The influence of different molar masses, i.e., the polymeric arm length, on the temperature-dependent hydrodynamic particle diameter is shown in Figure 2a. For this purpose, solid contents of the samples are in the same concentration regime. As shown in the inset, temperature does not affect the size distribution of the samples at different temperatures. A clear increase in particle diameter is observed for hybrid particles with long polymer chains ($\text{FeO}_x@PS10$) around $32 \text{ }^\circ\text{C}$. Independent of particle concentration, a volume-based swell ratio Q of 2.0 is determined for the polymer shell by assuming a spherical shape of the core and the whole particle (Figure 2b). For particles with a polymer shell composed of shorter chains, the transition is less distinct due to limitations of the experimental setup. With decreasing shell thickness, Q decreases to 1.85 ($\text{FeO}_x@PS3.6$) and 1.75 ($\text{FeO}_x@PS2.5$). DLS experiments on hybrid particles with larger

polymer chains and similar grafting densities show a superposition of the volume transition with a phase separation process, indicated by a rapid increase of d_h below T_Θ (see section 3.3).

3.3. Phase Behavior of $\text{FeO}_x@PS$ Particles. Beside the volume transition described above, phase separation plays an outstanding role in thermodynamics of polymer solutions. We detected phase separation of our samples upon lowering the temperature below T_Θ due to increasing interparticle interaction resulting in agglomeration (Scheme 1, left side). As described in several publications,^{11,12,16,30} volume transition behavior can only be observed in diluted solutions of high molar mass polymer. For more concentrated solutions, a phase separation occurs before the collapse of polymeric chains due to increasing interchain and intrachain interactions (see Scheme 1, left side). In order to investigate the critical solution behavior of PS brush particles, cloud point experiments have been arranged for different particle concentrations and molar masses. The results, i.e., the relative transmittance against the sample temperature, are shown in Figure 3.

Cloud point temperatures are obtained from the graphs at 50% relative transmittance resulting in T_c 's between 14.5 and $29.7 \text{ }^\circ\text{C}$ depending on the molar mass and the concentration. The cloud point increases with concentration of the dispersions. This

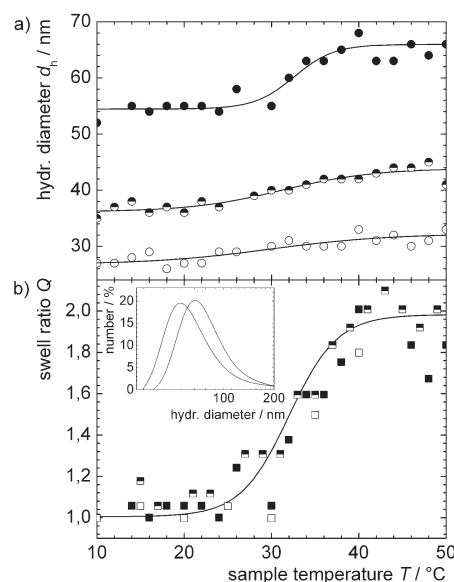


Figure 2. (a) Hydrodynamic diameters d_h of $\text{FeO}_x@PS$ particles with different shell thickness in cyclohexane investigated by DLS. All concentrations are solid concentrations: $\text{FeO}_x@PS10$, $2.0 \times 10^{-3} \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ (filled circles); $\text{FeO}_x@PS3.6$, $2.1 \times 10^{-3} \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ (half-filled circles); $\text{FeO}_x@PS2.5$, $1.8 \times 10^{-3} \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ (open circles). (b) Swell ratio $Q = V_{\text{shell,exp}}/V_{\text{shell,col}}$ of $\text{FeO}_x@PS$ particles in cyclohexane calculated from d_h for different solid concentrations: $\text{FeO}_x@PS10$, $2.0 \times 10^{-3} \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ (filled squares), $0.6 \times 10^{-3} \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ (half-filled squares), $0.2 \times 10^{-3} \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ (open squares). Inset: size distribution of $\text{FeO}_x@PS10$ particles ($2.0 \times 10^{-3} \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$) in cyclohexane for $\theta = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ (left curve) and $\theta = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ (right curve).

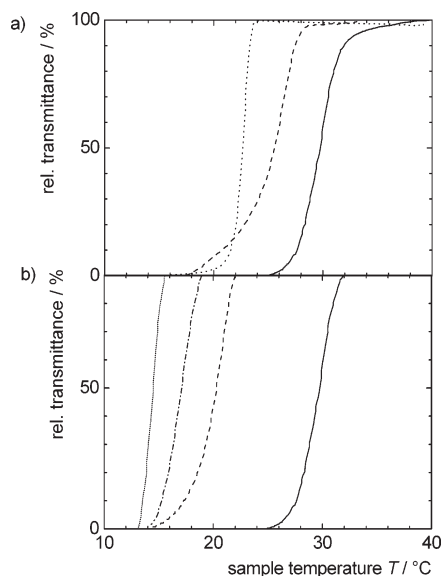


Figure 3. (a) Cloud point photometry of $\text{FeO}_x\text{@PS}$ hybrid particles in cyclohexane for different molar masses. All concentrations are solid concentrations. $\text{FeO}_x\text{@PS25}$, 13.7 mg·mL⁻¹ (compact line); $\text{FeO}_x\text{@PS20}$, 30.1 mg·mL⁻¹ (dashed line); $\text{FeO}_x\text{@PS10}$, 30.2 mg·mL⁻¹ (dotted line). (b) Cloud point photometry of $\text{FeO}_x\text{@PS}$ hybrid particles in cyclohexane for different solid concentrations: $\text{FeO}_x\text{@PS25}$, 13.7 mg·mL⁻¹ (compact line); $\text{FeO}_x\text{@PS25}$, 9.4 mg·mL⁻¹ (dotted line); $\text{FeO}_x\text{@PS25}$, 7.1 mg·mL⁻¹ (dash-dotted line); $\text{FeO}_x\text{@PS25}$, 5.2 mg·mL⁻¹ (dotted line).

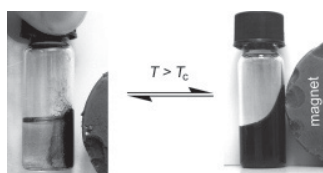


Figure 4. Photographs of $\text{FeO}_x\text{@PS}$ hybrid particles in cyclohexane.

behavior is in accordance with increasing chain interactions for higher concentrations, leading to an effective compensation by a higher thermal energy kT . An analogue effect is achieved if M_n of the polymeric shell is varied. T_c increases for particles with higher molar mass shells. The surface bound polymeric arms with higher M_n contribute stronger to the attractive energy (resulting in a more intense interparticle interaction) than the brushes with lower M_n . Due to the experimental setup and to possibly occurring entanglement effects, it was not possible to measure sample $\text{FeO}_x\text{@PS25}$ at higher solid concentrations than 13.7 mg·mL⁻¹.

The temperature-dependent behavior of the polymeric shell gives rise to an intriguing macroscopic behavior of the magnetic fluids containing $\text{FeO}_x\text{@PS}$ particles, which is shown in Figure 4.

Below T_c , the hybrid particles precipitate and can be isolated by means of a permanent magnet (left photo). Above T_c the magnetic fluid responds collectively to the magnet due to stabilization of the particles by the highly solvated grafted polymers (right photo).

4. Overall View on the Phase Phenomena of $\text{FeO}_x\text{@PS}$ Particles in Cyclohexane

A summary on the experimental results for the volume transition and phase behavior of $\text{FeO}_x\text{@PS}$ particles in cyclohexane is given in Figure 5. The data resulting from DLS and cloud point photometry are compared to T_Θ 's and T_c 's of high molar mass PS published 1980 by Swislow and co-workers.¹¹

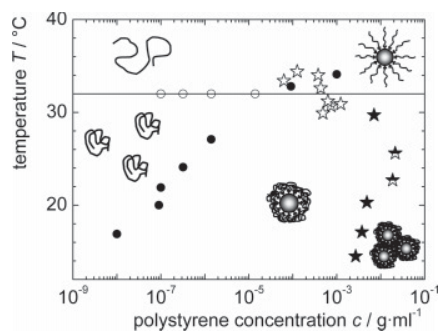


Figure 5. Phase diagram of $\text{FeO}_x\text{@PS}$ hybrid particles compared to linear PS in cyclohexane. Both phenomena, phase separation at the cloud point temperature T_c and volume transition at T_Θ , are shown. T_c of $\text{FeO}_x\text{@PS25}$, filled stars; T_c of $\text{FeO}_x\text{@PS10}$ and T_c of $\text{FeO}_x\text{@PS20}$, half-filled stars; T_Θ of $\text{FeO}_x\text{@PS10}$, $\text{FeO}_x\text{@PS3.6}$, $\text{FeO}_x\text{@PS2.5}$, open stars; T_c of linear PS with $M_n = 20\,000\,000$ g·mol⁻¹, filled circles; T_Θ of linear PS with $M_n = 20\,000\,000$ g·mol⁻¹, open circles. Data for linear PS reprinted with permission from ref 11 (copyright 1980 by the American Physical Society).

The evidence for a volume transition around 32 °C independent of the polymeric arm length and concentration of hybrid PS-brush coated nanoparticles is in good agreement with experimental observations on linear polystyrene in cyclohexane reported in the literature.^{11–16} The core–shell particles might be compared to star-shaped polymers because of their structure. In accordance to our results, former works done by Okumoto showed that no difference in the Θ -region was observed for four-arm and six-arm polystyrene solutions in comparison to linear PS.^{40,41} Whether polymeric chains form a swollen or rather a coiled state depends on the magnitude of attractive and repulsive forces between the chain segments according to Flory's theory. This transition can be described as a first-order transition. The independency of T_Θ on the chain length and the concentration is in accordance with descriptions of coil-to-globule transitions done by several theoreticians.^{8,12,42} This work amplifies these observations to the area of surface-grafted polymers.

Unlike the volume transition of $\text{FeO}_x\text{@PS}$ particles, the phase separation behavior is affected by the molar mass and the concentration of the polymeric solution. Higher molar masses and concentrations lead to increasing values of T_c . However, phase transitions in the investigated temperature range were observed in a much higher concentration regime (remarkably up to five times higher) than for linear PS without surface attachment, but with a molar mass of the same magnitude of some 10^6 g·mol⁻¹, comparable with the total polymer mass of a whole nanoparticle. The much better solubility of particle-based spherical brushes may be attributed to the (idealized starlike) architecture of the hybrids. While for linear polystyrene the whole chain is expected to be involved in inter- and intramolecular interactions, the behavior of surface-grafted, brushlike polystyrene chains is assumed to be different. We suppose that due to the compact architecture, a considerable part of the polymeric chain segments are limited to interactions with polymers attached to the same core, decreasing the possibility for interparticle chain interactions.

In conclusion, we present results on the phase behavior of $\text{FeO}_x\text{@PS}$ hybrid particles in cyclohexane depending on shell thickness and concentration. The coil-to-globule transition occurs under Θ -conditions independent of the concentration and size of the particles. When the particle concentration is increased, the volume transition under Θ -conditions interferes with phase separation, and phase separation behavior is observed, depending on particle size and concentration. These findings serve to

enhance the basic understanding of thermoreversible dispersion behavior of surface-bound polymers.

Acknowledgment. We thank Prof. Dr. H. Ritter for his steady interest and continuous support of this work. Thanks to Prof. Dr. W. Frank, HHU Düsseldorf, for TGA experiments. Thanks to Prof. Dr. Gawalek, Dr. R. Müller, and S. Dutz, IPHT Jena, for VSM. We gratefully acknowledge the DFG priority program SPP 1104 "Colloidal Magnetic Fluids" and FCI (A.S., Liebig Grant) for financial support.

References and Notes

- (1) Advincula, R. C.; Brittain, W. J.; Caster, K. C.; Rühle, J. *Polymer Brushes*; Wiley-VCH: Weinheim, 2004.
- (2) Prucker, O.; Rühle, J. *Macromolecules* **1998**, *31*, 592.
- (3) Prucker, O.; Rühle, J. *Langmuir* **1998**, *14*, 6893.
- (4) Jordan, R., Ed. *Surface-Initiated Polymerization I and II*; Springer: Berlin 2006.
- (5) Radshakrishnan, B.; Ranjan, R.; Brittain, W. J. *Soft Matter* **2006**, *2*, 386.
- (6) Edmondson, S.; Osborne, V. L.; Huck, W. T. S. *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 14.
- (7) de Gennes, P.-G. *Scaling Concepts in Polymer Physics*; Cornell University Press: Ithaca, NY, 1979.
- (8) Lifshitz, I. M.; Grosberg, A. Yu.; Khokhlov, A. R. *Rev. Mod. Phys.* **1978**, *50*, 683.
- (9) Raos, G.; Allegra, G. *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 1626.
- (10) Flory, P. J. *Principles of Polymer Chemistry*; Cornell University Press: Ithaca, NY, 1953.
- (11) Swislow, G.; Sun, S.-T.; Nishio, I.; Tanaka, T. *Phys. Rev. Lett.* **1980**, *44*, 796. http://prola.aps.org/abstract/PRL/v44/i12/p796_1.
- (12) Sasaki, S.; Kuwahara, N.; Konno, S.; Kaneko, M. *Macromolecules* **1973**, *6*, 246.
- (13) Nakata, M.; Dobashi, T.; Kuwahara, N.; Kaneko, M.; Chu, B. *Phys. Rev. A* **1978**, *18*, 2683.
- (14) Slagowski, E.; Tsai, B.; McIntyre, D. *Macromolecules* **1976**, *9*, 687.
- (15) Chu, B.; Xu, R.; Wang, Z.; Zuo, J. *J. Appl. Crystallogr.* **1988**, *21*, 707.
- (16) Sun, S.-T.; Nishio, I.; Swislow, G.; Tanaka, T. *J. Chem. Phys.* **1980**, *73*, 5971.
- (17) Nierlich, M.; Cotton, J. P.; Farnoux, B. *J. Chem. Phys.* **1978**, *69*, 1379.
- (18) Minagawa, K.; Matsuzawa, Y.; Yoshikawa, K.; Kohkhlov, A. R.; Doi, M. *Biopolymers* **1994**, *34*, 555.
- (19) Ueda, M.; Yoshikawa, K. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 2133.
- (20) Mel'nikov, S.; Sergeev, V. G.; Yoshikawa, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9951.
- (21) de Gennes, P.-G. *Macromolecules* **1980**, *13*, 1069.
- (22) Zhulina, E. B.; Borisov, O. V.; Pryamitsyn, V. A.; Birshtein, T. M. *Macromolecules* **1991**, *24*, 140.
- (23) Borisov, O. V. *Macromolecules* **1999**, *32*, 5097.
- (24) Halperin, A.; Zhulina, E. B. *Macromolecules* **1991**, *24*, 5393.
- (25) Sevick, E. M. *Macromolecules* **1998**, *31*, 3361.
- (26) Lai, P.-Y.; Binder, K. *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 586.
- (27) Grest, G. S.; Murat, M. *Macromolecules* **1993**, *26*, 3108.
- (28) Müller, M. *Phys. Rev. E* **2002**, *65*, 030802.
- (29) Stoyanov, S. D.; Paunov, V. N.; Kuhn, H.; Rehage, H. *Macromolecules* **2003**, *36*, 5032.
- (30) Williams, C.; Brochard, F. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1981**, *32*, 433.
- (31) Huggins, M. J. *Am. Chem. Soc.* **1942**, *64*, 1712.
- (32) Huggins, M. J. *Phys. Chem.* **1942**, *46*, 152.
- (33) Flory, P. J. *J. Chem. Phys.* **1942**, *10*, 51.
- (34) Gelbrich, T.; Feyen, M.; Schmidt, A. M. *Macromolecules* **2006**, *39*, 3469.
- (35) Kaiser, A.; Gelbrich, T.; Schmidt, A. M. *J. Phys. Condens. Matter.* **2006**, *18*, 2563.
- (36) Massart, R.; Cabuil, V. J. *Chim. Phys.* **1987**, *84*, 967.
- (37) Alexander, S. J. *J. Phys. (Paris)* **1977**, *38*, 977.
- (38) de Gennes, P.-G. *J. Phys. (Paris)* **1976**, *37*, 1443.
- (39) Biver, C.; Hariharan, R.; Mays, J.; Russel, W. B. *Macromolecules* **1997**, *30*, 1787.
- (40) Okumoto, M.; Terao, K.; Nakamura, Y.; Norisuye, T.; Teramoto, A. *Macromolecules* **1997**, *30*, 7493.
- (41) Okumoto, M.; Tasaka, Y.; Nakamura, Y.; Norisuye, T. *Macromolecules* **1999**, *32*, 7430.
- (42) Sanchez, I. C. *Macromolecules* **1979**, *12*, 980.

Magnetic Capsules and Pickering Emulsions Stabilized by Core-Shell Particles

*Andreas Kaiser¹, Tingting Liu², Walter Richtering², Annette M. Schmidt*¹*

¹Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie, Heinrich-Heine-Universität,
Universitätsstr. 1, D-40225 Düsseldorf, Germany

²Institut für Physikalische Chemie, RWTH Aachen Universität, Landoltweg 2, D-52074 Aachen,
Germany

e-mail: Schmidt.Annette@uni-duesseldorf.de

RECEIVED DATE

Polystyrene covered magnetic iron oxide particles (referred to as FeO_x@PS) with different shell thickness are used as a novel type of nanostructured stabilizers in the preparation of magneto-responsive Pickering emulsions. Microscopical methods (Optical microscope and Flow Particle Image Analyzer) and magnetic characterization (Vibrating Sample Magnetometry) were applied to investigate how the properties of the produced magnetic capsules can be influenced by the solid concentration and the molar mass of the polymeric shell. We demonstrate the potential of these emulsions for possible applications, such as transporting and release systems.

1. Introduction

Solid stabilized emulsions have been used since ancient times and were described for the first time by Pickering and Ramsden in the early 20th century.^{1,2} Nowadays, this class of colloidal substances is

recognized to be of use especially in the fields of cosmetics, pharmaceuticals and food industry, often in order to avoid or minimize the use of conventional surfactants. A broad variety of applications has been described for solid stabilized emulsions, ranging from whipping cream (stabilized by fat crystals) and in mayonnaise (mustard seed powder) up to the processing of crude oil.³ Solid stabilized emulsions currently experience a revival with respect to their potential for the self-assembly of meso- and nanostructured materials,⁴⁻¹² and for the preparation of model systems that allow the investigation of nanoparticle behavior at interfaces.¹³⁻¹⁶

Solid-stabilized emulsion phases are found in ternary systems of two immiscible liquids and nano- to micro-sized particle systems providing a strong tendency to locate on the interface, thus effectively minimizing the direct liquid-liquid interfacial area by volume exclusion. One prerequisite therefore is the dual wettability of the involved particles by both liquids. As emulsions are metastable systems, their stabilization is a major issue for their performance.

It is well-accepted that the wettability of the stabilizing particles plays a crucial role for the evolving emulsion type. The particles should be partly wetted by both phases for an effective stabilization. In general, hydrophilic particles such as silica or iron-oxide are leading to contact angles below 90° measured through the water phase, resulting in oil-in-water (o/w) emulsions. Hydrophobic particles, such as carbon black, increase contact angles above 90°, leading to water-in-oil (w/o) emulsions. If the particles are wetted too strong by water or oil, particles are dispersed in either phase, leading to the problem of inefficient stabilization. Other relevant parameters are the particle concentration and the particle shape and size. Finally, interactions between the particles located on the interface are an important issue. Not all basic principles, however, are fully understood to date. Even indications for thermodynamically stable Pickering emulsions are discussed recently.^{17,18}

Pickering emulsions generally possess an enormous kinetic stability that can be explained by the low distribution coefficient and low thermal motion of the particles compared to conventional surfactants. Their stability can be further enhanced by the introduction of (dipolar) interactions as in the case of

magnetic particles. As a result, the particles are organized in a rigid shell on the interface of disperse and continuous phase, preventing the droplets from coalescence.⁴⁻⁶

We present results on the preparation and properties of thermo- and magnetoreponsive solid stabilized o/w emulsions, utilizing polystyrene / iron oxide core-shell nanoparticles (referred to as FeO_x@PS)¹⁹ as stabilizer. Recently,²⁰ we reported the thermoreversible solubility of hybrid FeO_x@PS particles with a polymer brush shell in cyclohexane, and we found this behaviour to be useful for the preparation of Pickering emulsions with a cyclohexane disperse phase in water. Along with a remarkable stability, the systems show a peculiar response to magnetic fields.

2. Experimental part

Chemicals

FeCl₃ · 6 H₂O (Fluka) and FeCl₂ · 4 H₂O (Baker) were of p.a. quality and used as received. 25 % NH₃ aq. (Baker) and 37 % HCl aq. (Riedel-de Haën) are of p. a. quality. Copper(I) bromide (CuBr, 98%), 4,4'-dinonyl-2,2'-bipyridine (dNbpy, 97%) and 2-bromo-2-methylpropionic acid (BMPA, 98%) were obtained from Sigma Aldrich and were used without purification. Styrene from Merck-Schuchardt was freshly distilled. Methanol was obtained in technical grade and used after distillation. Toluene and cyclohexane were purchased in analytical grade or higher. Toluene was dried over molecular sieve (4 Å). All synthetic procedures for the preparation of the magnetic fluids were performed under inert (Ar) atmosphere. As probe dyes sodium 1-amino-9,10-dihydro-9,10-dioxo-4-(phenylamino)anthracene-2-sulfonate (Aldrich, 99%) (referred to as acid blue 25), and β-apo-12'-carotenal (BASF, >98%) (referred to as C₂₅-aldehyde) are used without further purification.

Synthesis of the magnetic particle dispersions

Magnetic particle dispersions are synthesized by a three-step process described in detail in our previous publications.^{19,21,22} Briefly, after alkaline precipitation of iron oxide (FeO_x) from ferrous and ferric chloride (molar ratio 1:2),²³ the magnetic particles are functionalized with BMPA as a suitable initiator for ATRP. The surface-initiated polymerization of styrene leads to a tailorable polymeric shell

that allows a controlled stabilization. The resulting brush-particles are dispersed in toluene for storage, and freshly precipitated for the preparation of thermoreversible dispersions in cyclohexane.^{19,20} The iron oxide content of the dispersions is determined by VSM, while the polymer-to-iron oxide ratio is calculated from thermogravimetric analysis (TGA) of dried particles. For GPC analysis of the polymeric shell, the magnetic cores are dissolved by acidolysis. Afterwards, the polymer fraction is isolated by precipitation in methanol, washing and drying.

Experimental details concerning the employed FeO_x@PS particles are listed in Tab. 1.

Tab. 1. Experimental details of the FeO_x@PS hybrid particles.

FeO _x @PS species ^a	M_n^b g·mol ⁻¹	M_w^c g·mol ⁻¹	M_w / M_n^d	$d_{h, CH}^e$ nm	$\mu_{PS} / \mu_{FeO_x}^f$
FeO _x @PS07	6900	8000	1.16	54	1.71
FeO _x @PS25	25200	28200	1.12	90	1.73
FeO _x @PS55	55100	72200	1.31	115	5.53
FeO _x @PS82	81700	107000	1.31	145	6.78

^a sample denotations: FeO_x@PS_x with $x = M_n \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$.

^b number average molar mass of PS arms (GPC).

^c weight average molar mass of PS arms (GPC).

^d polydispersity index of PS arms (GPC).

^e hydrodynamic diameter of core-shell particles in cyclohexane at $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ (DLS).

^f mass ratio PS / FeO_x (TGA).

Preparation of the solid-stabilized emulsions

Ternary mixtures of cyclohexane-based particle dispersions and water are treated with ultrasound to result in stable emulsions. In order to vary the solid content, the magnetic dispersions are diluted with cyclohexane, and water is added to result in a constant cyclohexane / water ratio V_{CH}/V_{H_2O} of 1.25 for all runs. The mixtures are heated above T_c in order to disperse the hybrid particles in the organic phase,

and the mixtures are treated with ultrasound at 50 °C for 120 min. The samples are left on the lab bench for 24 h to ensure a stable emulsion composition. If present, excessive water and/or cyclohexane is removed and quantified with a syringe and the remaining, dark brown coloured emulsion phase is used for the further analytical procedure. The emulsion samples are investigated by optical microscopy, flow particle image analysis (FPIA) and vibrating sample magnetometry (VSM). From VSM, the solid contents μ_s is determined, taking the ratio μ_{PS}/μ_{FeO_x} listed in Table 1 into account.

Table 2. Experimental data for the preparation of FeO_x@PS stabilized o/w emulsions from cyclohexane and water.

Particle dispersion, FeO _x content and added volume of H ₂ O before emulsification			resulting emulsions		
run	Core-shell particle species ^a	$\mu_{solid,CH}^b$ mass.-%	D_m^c µm	μ_s^d mass-%	v_d^e vol.-%
1.1	FeO _x @PS07	2.3	1.06	1.24	59
1.2		1.9	1.82	1.07	58
1.3		1.1	2.04	0.63	61
1.4		0.89	2.85	0.58	65
1.5		0.78	3.08	0.52	71
1.6		0.60	3.10	0.44	75
1.7		0.41	3.28	0.25	79
2.1	FeO _x @PS25	0.95	2.91	0.84	39
2.2		0.59	3.54	0.50	47
2.3		0.50	3.52	0.45	49
2.4		0.42	4.14	0.34	73
3.1	FeO _x @PS55	2.2	0.85	2.1	39
4.1	FeO _x @PS82	1.8	0.85	1.8	37
^a see table 1.					
^b solid content of the cyclohexane (oil) phase before emulsification.					

^c droplet mean diameter (FPIA).
^d solid content of the emulsion sample (VSM).
^e cyclohexane fraction in the emulsion.

Instrumentation

Dynamic Light Scattering (DLS) experiments of FeO_x@PS cyclohexane dispersions are performed at 50 °C with a Malvern HPPS ET in Hellma Suprasil precision cells (110-QS).

Vibrating Sample Magnetometry (VSM) experiments of the FeO_x@PS dispersions and the emulsions are performed with a vibrating sample magnetometer DMS-EV7 with a field maximum of 1.3×10^6 A·m⁻¹.

The polymeric shell of the hybrid particles is characterized by Gel Permeation Chromatography (GPC) in tetrahydrofuran. The measurement system is based on a Waters 510 pump, three (300 x 8) mm² MZ Gel Sdplus columns and a Waters 410 differential refractometer calibrated with polystyrene standards.

Thermal analysis is carried out on a Netzsch STA 449C. The samples are measured under nitrogen atmosphere at temperatures ranging from 20 °C to 650 °C. Mass composition of the dried hybrid particles is determined on the base of the weight loss by thermal decomposition of the polymeric fraction in the temperature range of 200 °C to 550 °C.

For the production of the emulsions, a temperature controlled ultrasonic bath is used (T = 50 °C). The model is a Bandelin Sonorex RK 1028H with an ultrasonic power of 500 W.

Microscopic pictures of the emulsions are taken on an Olympus BH-2 optical microscope with a digital camera DP12. Droplet size statistics are derived by use of the Olympus DP-soft software. For one sample, about 1000 droplets are considered.

Flow Particle Image Analysis (FPIA) is done with a FPIA 3000S (Malvern Instruments / Sysmex). A 20× magnification lens is used. A sheath liquid, consisting of water, NaCl, surfactant Tris buffer and

EDTA is applied in order to keep the influence on the particle size negligible. Within the sheath liquid, up to 30,000 cyclohexane droplets are analyzed in a flow cell with a CCD camera.

Experiments on magnetic heating are performed with a Hüttinger High Frequency Generator TIG 5,0/300, equipped with a copper inductor ($l = 50$ mm, $d = 35$ mm, $n = 5$) and operated at 300 kHz at a maximum induction power of 5.0 kW and a maximum amplitude field strength H of $42.6 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$.

3. Results and Discussion

Preparation and Stability

In this work, we report on the preparation of solid stabilized emulsions using novel hybrid stabilizers that show unique stabilization behaviour. The particles consist of a magnetic core decorated with a PS brush shell that shows discontinuous dispersion behaviour in the liquid of the inner phase. We use this temperature-depending behaviour to achieve magnetic responsive emulsions of extended stability at room temperature, that are useful for the magnetic encapsulation, transport, and release of lipophilic substances.

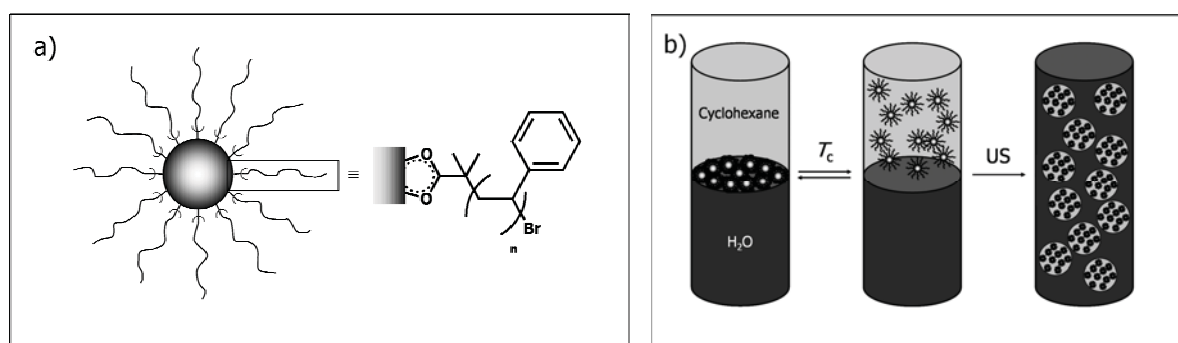
The structure of the hybrid particles, prepared and stored in toluene as a good solvent for the shell, is sketched in scheme 1 a.¹⁹ After transferring the hybrid particles into cyclohexane, which is a Θ -solvent for PS with a Θ -temperature of about $32 \text{ }^\circ\text{C}$, a phase separated system is obtained at ambient. Heating the mixture above its critical solution temperature T_c leads to a reversible stabilization of the particles due to an effective solubilization of the polymeric arms by the solvent, resulting in a homogenous dispersion. These homogenous systems are suitable for emulsion preparation. More detailed information on the thermoreversible dispersion behaviour of $\text{FeO}_x@PS$ particles in cyclohexane can be found elsewhere.²⁰

The initially ternary system is phase separated into a water-rich and a cyclohexane-rich phase with the agglomerated particles located near the interphase. During the emulsion preparation, the mixture is heated across T_c , while ultrasonic treatment is applied. As a result, the PS-coated particles partly dissolve in the cyclohexane phase, and the whole liquid is emulsified due to sonic shear, as is shown in

scheme 1. Once cooled down below T_c , the PS arms are only poorly solvated by cyclohexane, and show poor dispersibility in neither phase. They concentrate on the interphase and are supposed to form a polymer-entangled, magnetic-particle-doped shell.

Here, we describe the preparation, composition and stability of FeO_x@PS stabilized magnetic emulsions and investigate the influence of the solid content and core-shell particle size on the resulting droplet size.

Scheme 1. (a) Structure of the FeO_x@PS core-shell particles. (b) Preparation of solid stabilized emulsions by using core-shell particles above their critical solution temperature T_c in cyclohexane.



It is mandatory to conduct the emulsification process above T_c , as only well dispersed FeO_x@PS particles are suitable for the stabilization of the resulting o/w-emulsions. Toluene-based FeO_x@PS dispersions do not lead to emulsification in comparative studies, probably because the hybrid particles are wetted to strong by the organic phase. After cooling the reaction mixture beneath T_c , the optical appearance of the resulting emulsion does not change significantly. Optical methods (optical microscopy and FPIA) are applied in order to retrieve information on the droplet size and the stability of the emulsions. By variation of the solid content and the molar mass of the polymeric shell, we investigate the resulting influence on the composition of the resulting emulsion, and the droplet size.

The change in the outer appearance during the emulsion preparation in an ultrasonic bath above T_c is shown in Fig. 1. , The picture taken before ultrasonic treatment (“0 s”) at room temperature shows the ternary phase-separated system. After a few seconds of ultrasonic treatment at 50 °C, a beige cream occurs in the lower phase. With longer sonification times, a dark coloured emulsion phase with a growing volume appears, while the creamy phase becomes smaller. The outer appearance of the mixture

does not change any further after 30 min of ultrasonic treatment. In order to ensure equilibrium conditions, the samples remain on the lab bench for 24 h before the remaining, now clear water phase is removed and quantified. The dark coloured emulsion phase is used for the further analytical procedure.

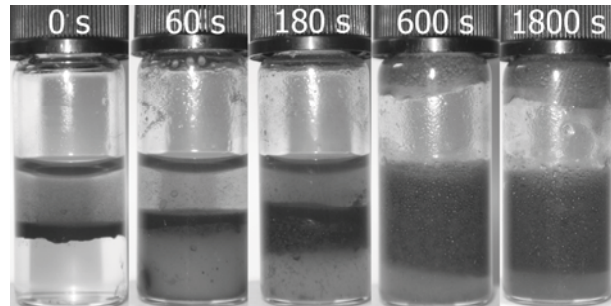


Figure 1. Preparation of o/w emulsion by ultrasonification of MF FeO_x@PS07/H₂O/cyclohexane. Pictures are taken after different sonification times at 50 °C.

In order to retrieve information on the development of the droplet size in the emulsion, samples taken after 60 min, 120 min and 180 min of ultrasound treatment are analyzed by optical light microscopy. The emulsions show dark coloured droplets in a brighter continuous phase. The results for the statistical diameter distribution obtained from light microscopy are shown in Fig. 2. A size distribution in the range of several μm is found. The mean droplet size decreases from 13.8 μm (60 min) and 10.6 μm (120 min) to 10.4 μm (180 min) with standard deviations σ of 8.6 μm , 6.5 μm to 6.7 μm . The results indicate no significant further decrease of the particle size, and so the preparation of all described samples is performed at 120 min ultrasonification time.

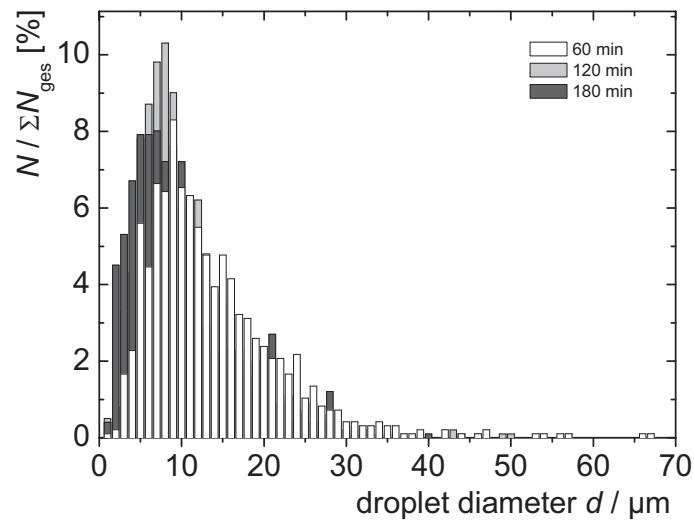


Figure 2. Droplet size distribution after different sonification times derived from optical microscopic pictures. $\text{FeO}_x@PS07$ is used for emulsion preparation, $\mu_s = 0.05$ mass-%.

In order to get information on the type of emulsion obtained, the samples are treated with acid blue 25, which is a water soluble dye, and with C_{25} -aldehyde, which is a lipophilic carotenoid.²⁴ C_{25} -aldehyde has been added to cyclohexane before the emulsification process. Microscopic images of the resulting tintured emulsions are presented in Fig. 3. While the addition of acid blue 25 leads to a blue coloured continuous phase, the carotenoid is solved in the dispersed phase. The observations clearly indicate that the investigated emulsions are of the o/w type.

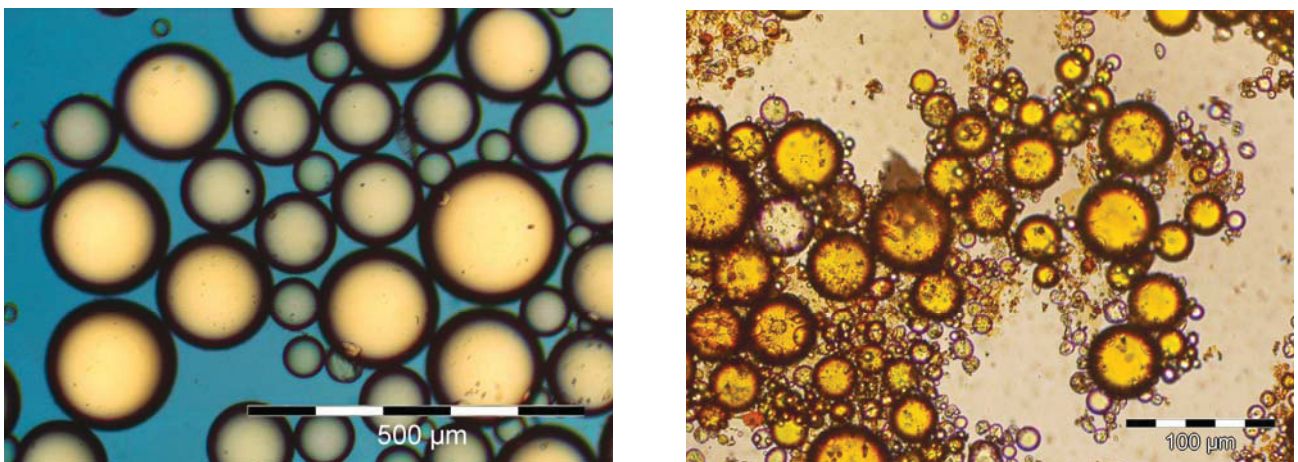


Figure 3. Microscopic pictures of the coloured o/w emulsions from MF $\text{FeO}_x@PS07/\text{H}_2\text{O}/\text{cyclohexane}$.

In order to investigate the stability of the prepared emulsions over an extended period of time, an emulsion sample is prepared and stored on the lab bench for several weeks after preparation. At different time intervals, the droplet size distribution is analyzed by light microscopy. A constant number-average diameter D_m around 13 μm and a standard deviation σ in the area of about 6 μm are found for this sample, and no change in droplet size is observed during the investigated time period of 20 days, indicating the absence of coalescence and other destabilization processes.

The arranged experiments show that a reproducible preparation strategy is developed, leading to highly stable oil / water emulsions.

Influence on the system

In more detailed experiments, we explore the influence of experimental parameters, like solid content, and polymer shell thickness, on the composition and the drop size of the resulting emulsions. For the discussed experiments, the oil / water ratio for the emulsion preparation is kept constant at a value of 1.25. The solid content of the core shell particles in the resulting emulsions is varied by diluting the cyclohexane dispersions before the experiment. After emulsification, either a colourless, clear-water rich phase is observed, as found mainly for particles with a low molar mass polymer shell, (runs 1.1 to 1.7 and 2.1 to 2.4). On the other hand, mainly particles with a high molar mass polymer shell (runs 2.1 to 2.4, 3.1 and 4.1) tend to possess a cyclohexane-rich upper phase. The supernatant and/or the clear lower phase is removed and quantified to get information on the emulsion composition, by assuming with good reason that virtually all particles are incorporated into the emulsion. We could verify this assumption by analyzing the content of magnetic material in the emulsion by VSM. The according results on the solid content and the composition of the emulsions are found in Table 2.

In Fig. 4, we present results on the emulsion composition of two particle species with varying solid content. For small particle amounts, we find high cyclohexane fractions up to 80 %.

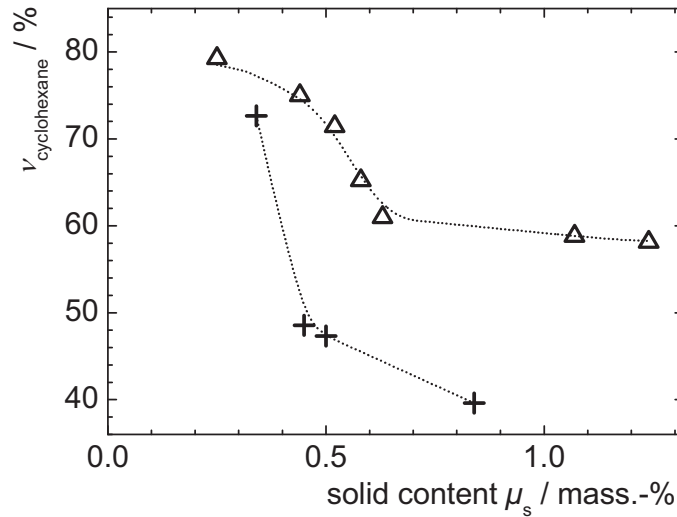


Figure 4. Cyclohexane content $v_{\text{cyclohexane}}$ vs. solid content μ_s in emulsion samples. Run 1.1 to 1.7, FeO_x@PS07 (triangles); Run 2.1 to 2.4, FeO_x@PS25 (crosses).

Increasing solid concentrations lead to a lower volume fraction of cyclohexane as the disperse phase in the resulting emulsions. Compared to core-shell particles with a high molar mass polymer shell ($M_n=25,200 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), emulsions prepared from low molar mass polymer shell particles ($M_n = 7,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) incorporate a higher disperse phase volume fraction. In order to understand this behaviour, it is necessary to consider the drop size dependence on the solid content of the emulsions. The droplet size and size distributions of the samples are determined by flow particle image analysis (FPIA) and the number average diameter are presented in Fig. 5.

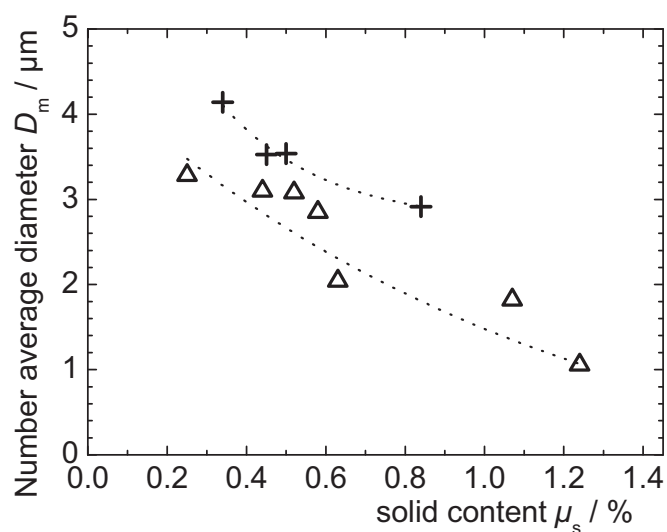


Figure 5. Number-average droplet diameter D_m vs. solid content μ_s in FeO_x@PS stabilized emulsions. Run 1.1 to 1.7, FeO_x@PS07 (triangles); run 2.1 to 2.4 FeO_x@PS25 (crosses).

The droplet diameters D_m are determined to be in the range between 1 μm and 4.1 μm for the investigated compositions, while standard deviations of around 50 % are found irrespective of the way of preparation. The circularity of the samples as obtained by FPIA is around 0.9. As shown in Fig. 5, the droplet diameter of emulsions based on the same particle species decreases with higher amounts of the incorporated solid. Particles with the lower molar mass polymer shell (FeO_x@PS07, run 1.1 to 1.7) result in lower droplet diameters at comparable solid concentrations.

The influence of the solid content on the drop size can be readily explained by the pronounced presence of the particles on the oil / water interface. With a higher solid content, an extended interfacial area can be stabilized, resulting in a decreasing droplet size.^{15,16,25}

The relationship can further be used to explain the decrease of the disperse fraction with solid content, as a lower content of oil can be incorporated per particle mass fraction in small droplets, assuming a constant surface coverage (as will be shown below). In addition, smaller droplets are supposed to have a higher average density, and a more pronounced thermal movement, resulting in a deeper immerse of the

droplets into the water phase, and the incorporation of a higher water amount as the continuous phase of the emulsion.

Concerning the observed increase in droplet size with increasing polymer shell thickness, the observed trend is not as obvious, and a closer look to the surface coverage will give further insight.

Several works^{15,16,25} describe an inverse correlation between the mean droplet diameter D_m and the mass concentration of solid with respect to the volume of the disperse phase, m_p/V_d , indicating a constant surface coverage C of the droplets by the particles as shown in eq.1.²⁵

$$\frac{1}{D_m} = \frac{1}{C} \cdot \frac{1}{4\rho_p \cdot d_p} \cdot \frac{m_p}{V_d}$$

with D_m : droplet diameter, C : surface coverage, ρ_p : particle density, d_p : particle diameter, m_p : mass of particles, V_d : volume of the dispersed phase.

Here, we wish to distinguish between the core-shell surface coverage C_{CS} , giving the surface coverage of the droplets considering core-shell particles as a whole, and the core surface coverage C_C , with respect only to the fraction of the droplet surface covered by the magnetic cores alone. Therefore, we consider for the calculation of C_{CS} the solid fraction μ_s / v_{CH} together with the hydrodynamic diameter d_h (determined by DLS at 50 °C in cyclohexane, Table 1) and an estimated average density ρ_{CS} calculated from the particle composition. Similarly, we use the iron oxide fraction μ_C and the core diameter d_C , both obtained from VSM, and the density of magnetite, ρ_C of 5.2 g·cm⁻³,²⁶ to calculate the core surface coverage C_C .

In Fig. 6, the reciprocal number-average diameter D_m^{-1} is plotted versus μ_s/v_d and μ_C/v_d for FeO_x@PS07 samples, respectively. Both relations show a linear dependence, indicating a constant surface coverage that can be calculated from the slope. We obtain a core shell surface coverage C_{CS} of the droplets of around 100 %, indicating a dense monolayer of core-shell particles on the droplet interface. The core surface coverage C_C indicates that 5 % of the droplet surface is populated by the magnetic cores.

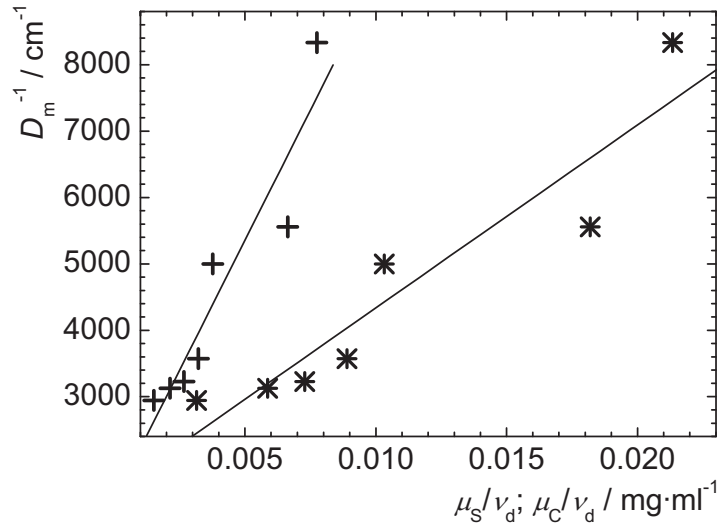


Figure 6. Inverse droplet diameter of oil droplets D_m^{-1} versus ratios μ_s/v_d and μ_c/v_d , respectively, for FeO_x@PS07 (run 1.1 to 1.7); μ_s/v_d (stars); μ_c/v_d (crosses).

We performed the calculations of the surface coverages C_{CS} and C_C for samples with higher molar masses in an analogous way. The according results are presented in Fig. 7. For the FeO_x cores, C_C decreases with increasing molar masses from 5 % to 2 %, owed to the higher fraction of the surface area covered by the polymeric arms. For the core-shell particles, the relative surface coverage C_{CS} increases with M_n from about 100% for small molar masses up to 230 % for core-shell particles with higher molar masses, indicating the formation of multilayers. This behaviour might be contributed to the increasing deformation and overlapping of the polymeric brushes at the interface for larger shells.

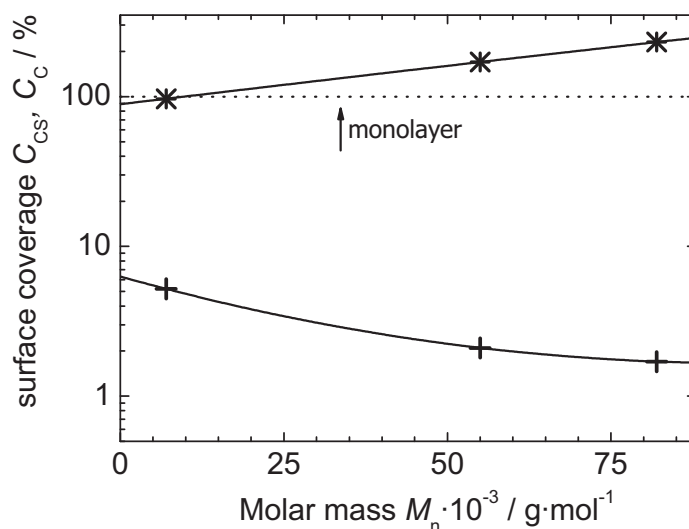


Figure 7. Core-shell surface coverage C_{CS} and core surface coverage C_C in dependence of the molar mass M_n of the polymer arms for $\text{FeO}_x@PS07$ (run 1.1 to 1.7), $\text{FeO}_x@PS55$ (run 3.1), and $\text{FeO}_x@PS82$ (run 4.1), C_{CS} (stars), C_C (crosses).

To summarize these results, the droplet size of the presented Pickering emulsions is influenced by the solid concentration in a rational way, with the general rule that higher solid concentrations are leading to smaller droplet sizes. The inversely proportional relationship can be used to calculate the surface coverages of the droplets, with respect both to the core area and the whole core-shell particles, respectively. A constant coverage is found to be characteristic for the distinct particles species, and high core shell surface coverages are found for particles with high molecular weight polymer shell, indicating shell overlap, or the formation of multilayers.

The high particle density on the liquid-liquid interface, indicating the presence of highly interacting and entangled core-shell structures, is in accordance with the assumption of collapsed polymer shells and the formation of a kinetically highly stable hybrid layer with low dynamics. The stability of the encapsulated droplets is high enough to be manipulated and transported across an aqueous phase (s. below), and their mechanical stability is presently investigated. We account the remarkable resistance of the shell to the “brick-and-mortar”-like structure resulting from the presence of inorganic cores and

entangled polymer shells. While the emulsions stay intact if heated above T_c by conventional methods, it will be of interest to see in future experiments, how the mechanical resistance of the shells against shear will change with temperature.

Manipulation of Pickering emulsions by external magnetic fields

As mentioned above, the magnetic capsules can be transported through an aqueous phase. The oil droplets can even be separated from the water phase, washed, and for example transferred into buffer solution. If the magnet is removed, the emulsion phase swims up again. As long as conventional heating sources are applied, the emulsions show distinct temperature stability.

An alternative method to heat up the emulsions is by using the magnetic heatability of the iron oxide cores. The effect is observed in kHz range fields and can be explained by relaxational and hysteretic processes within the particles. When subjected to an alternating magnetic field in the kHz range, the emulsions not only show heating, but upon passing T_c , the emulsions break, opening the possibility for the design of magnetically active probe transport and release systems. We have investigated this effect in some more detail.

Upon exposure to a magnetic alternating field of 300 kHz and $42.6 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$, the temperature of emulsion samples increases, as shown in Fig. 8.²⁷ In both samples, the slope increases linearly at the beginning, and a sudden decrease is observed at temperatures of around 31 °C. The breakage of the emulsions is observed simultaneously, and the magnetic phase can be removed with a permanent magnet. From the plateau, the transition temperature T_{trans} is extracted.

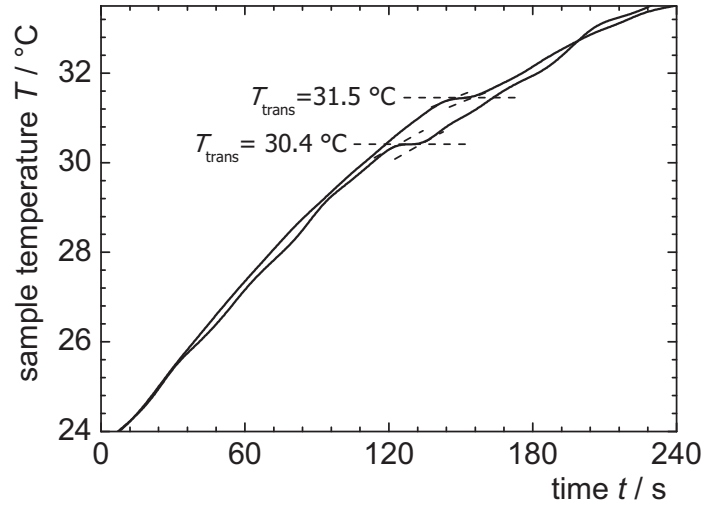


Figure 8. Magnetic heating diagrams for FeO_x@PS07 stabilized emulsions (run 1.6) at 300 kHz, 42.6 kA·m⁻¹.

According to a method described earlier, the enthalpy ΔH connected to the observed transition can be calculated from the slope dT/dt and the heat capacity c_p of the system according to the following equation (eq. 2).²⁸

$$\Delta H = c_{p,ges} \cdot \frac{dT}{dt} \cdot \Delta t$$

The transition enthalpies are calculated to be 0.68 J·g⁻¹ ($T_{trans} = 30.4$ °C) and 0.37 J·g⁻¹ ($T_{trans} = 31.5$ °C), respectively.

We envisage that lipophilic substances can be loaded into the capsules, transported and released from the capsules on demand. In order to give a proof of concept, a suitable lipophilic model substance (antioxidant C₂₅-aldehyde), is added to an oil / water and core-shell particle mixture and is treated in an ultrasonic bath as described above. During the emulsification process, the orange coloured substance is incorporated in the oil droplets as can be seen in the microscope (Fig. 3 b). Owing to the magnetic shell and the stability of the oil droplets, the capsules can be transported through the water phase by the use of a static magnetic field, which is illustrated in Fig. 9 a and b. In addition to enabling the transport, we

showed that the active breaking of the emulsions by application of a high frequency magnetic field results in a release of the hydrophobic load (Fig. 9 c).

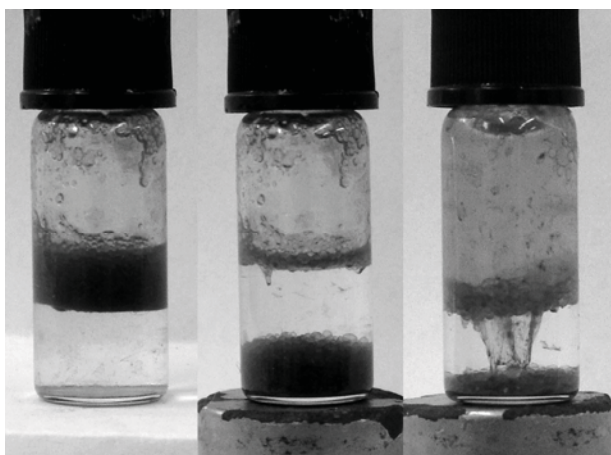


Figure 9. (a) Magnetic capsules float above an aqueous phase due to lower density. (b) Manipulation of magnetic capsules by an external magnetic field. (c) Release of C₂₅-aldehyde solution after treatment in a HF field (cyclohexane phase is diluted for better visibility).

In conclusion, we present results on the preparation of solid stabilized oil / water emulsions by the use of nanostructured core-shell particles as novel emulsifiers. The described emulsions are prepared in a reproducible fashion, resulting in magnetic capsules with a distinct kinetical stabilization and a good long-term stability. The good emulsion stability is attributed to particle interactions on one hand, and entanglement of the polymer shells on the other, resulting in a “brick-and-mortar” like structure of the particle layer at the interface. This structure, possible by the core-shell structure of the hybrid stabilizers, is a new approach for reversible emulsion stabilization, and enables remote addressing of the droplets by external fields and by temperature. The droplet size is influenced by the concentration of the core-shell particles in the dispersed phase. The described colloidal systems possess the potential for the encapsulation of lipophilic substances, their magnetic manipulation and their release upon an external stimulus.

Acknowledgment

We thank C. Hundsdörfer and S. Beutner for providing the C₂₅-aldehyde. We gratefully acknowledge the DFG for financial support within the Emmy Noether program, the priority program SPP 1104 “Colloidal Magnetic Fluids” and SFB-TR 6 “Physics of Colloidal Dispersions in External Fields” for financial support.

- ¹ Pickering, S. U. *J. Chem. Soc., Trans.* **1907**, 91, 2001
- ² Ramsden, W. *Proc. R. Soc. London*, **1903**, 72, 156
- ³ Rousseau, D. *Food Res. Int.* **2000**, 33, 3
- ⁴ Leal-Calderon, F.; Schmitt, V. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2008**, 13, 217
- ⁵ Miller, R.; Fainerman, V. B.; Kovalchuk, V. I.; Grigoriev, D. O.; Leser, M. E.; Michel, M. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2006**, 128, 17
- ⁶ Binks, B. P. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2002**, 7, 21
- ⁷ Brugger, B.; Richtering, W. *Adv. Materials*, **2007**, 19, 2973
- ⁸ Brugger, B.; Rosen, B. A.; Richtering, W. *Langmuir*, **2008**, 24, 12202
- ⁹ Melle, S. ; Lask, M. ; Fuller, G. G. *Langmuir*, **2005**, 21, 2158
- ¹⁰ Tsuji, S. ; Kawaguchi, H. *Langmuir*, **2008**, 24, 3300
- ¹¹ Binks, B. P. ; Lumsdon, S. O. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, 1, 3007
- ¹² Binks, B. P. ; Clint, J. H. *Langmuir*, **2002**, 18, 1270
- ¹³ Wang, D. ; Duan, H. ; Möhwald, H. *Soft Matter*, **2005**, 1, 412
- ¹⁴ Edwards, E. W.; Chanana, M.; Wang, D.; Möhwald, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 320
- ¹⁵ Arditty, S.; Whitby, C. P.; Binks, B. P.; Schmitt, V.; Leal-Calderon, F. *Eur. Phys. J. E (soft matter)*, **2003**, 11, 273

- ¹⁶ Arditty, S.; Kahn, J., Schmitt V., Leal-Calderon, F. *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, *275*, 659
- ¹⁷ Sacanna, S.; Kegel, W. K.; Philipse, A. P. *Langmuir*, **2007**, *23*, 10486
- ¹⁸ Sacanna, S.; Kegel, W. K.; Philipse, A. P. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*, 158301
- ¹⁹ Kaiser, A.; Gelbrich, T.; Schmidt, A. M. *J. Phys. Cond. Matter*, **2006**, *18*, 2563
- ²⁰ Kaiser, A.; Schmidt, A. M. *J. Phys. Chem. B*, **2008**, *112*, 1894
- ²¹ Gelbrich, T.; Feyen, M.; Schmidt, A. M. *Macromolecules*, **2006**, *39*, 3469
- ²² Schmidt, A. M. *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, *26*, 93
- ²³ Massart, R.; Cabuil, V. *J. Chim. Phys.* **1987**, *84*, 967
- ²⁴ Beutner, S.; Frixel, S.; Ernst, H.; Hoffmann, T.; Hernandez-Blanco, I.; Hundsdoerfer, C.; Kiesendahl, N.; Kock, S.; Martin, H.-D.; Mayer, B.; Noack, P.; Perez-Galvez, A.; Kock, G.; Scherrers, R.; Schrader, W.; Sell, S.; Stahl, W. *Arkivoc*, **2007**, *viii*, 279
- ²⁵ Gautier, F.; Destribats, M.; Perrier-Cornet, R.; Dechézelles, J.-F.; Giermanska, J.; Héroguez, V.; Ravaine, S.; Leal-Calderon, F.; Schmitt, V. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 6455
- ²⁶ Cornell, R. M.; Schwertmann, U. *The iron oxides*, VCH: Weinheim 1996
- ²⁷ Schmidt, A. M. *J. Magnetism Magn. Mater.* **2005**, *289C*, 5
- ²⁸ Messing, R.; Schmidt, A. M. *Progr. Colloid Polym. Sci.* **2008**, *134*, 134

Magnetoactive liquid crystal elastomer nanocomposites

Andreas Kaiser,^a Moritz Winkler,^a Simon Krause,^b Heino Finkelmann^b and Annette M. Schmidt^{*a}

Received 29th July 2008, Accepted 28th October 2008

First published as an Advance Article on the web 10th December 2008

DOI: 10.1039/b813120c

We present liquid crystal elastomer (LCE) nanocomposites containing superparamagnetic nanoparticles that perform local heat dissipation upon irradiation with electromagnetic fields. A fast local temperature rise is observed that leads to a distinct contraction at the nematic–isotropic transition temperature of the elastomer. The materials exhibit contractions up to 27% of the original length with short response times. We found the heat production rate and the heat transfer coefficient the parameters that determine the maximum contraction rate.

Introduction

The investigation and understanding of phase transitions in liquid crystalline elastomers (LCEs) falls under several topics of fundamental and application interest. By covalent linking of mesogenic units to a crosslinked three-dimensional structure, the convergence of rubber-like elasticity with the anisotropic liquid crystalline properties results in a coupling of the macroscopic properties, such as shape and strain, to the microscopic structure dominated by the order and degree of orientation of the mesogens. As a result, anisotropic (monodomain) LCEs exhibit a dramatic shape change at the nematic–isotropic phase transition of the liquid crystalline phase, as was predicted by De Gennes¹ and experimentally confirmed in 1991.² Since this is a thermodynamic equilibrium phenomenon, the process is fully reversible.

Since then, much research has focused on the enhancement of the materials' properties, and today up to 75% contraction can be achieved in main-chain LCEs,^{3–6} while in side-chain LCEs, usually 23–37% is observed.⁷ The unique properties of shape-changing LCEs, such as elasticity, excellent mechanical performance, high force density, durability, and long life time, assigns them as useful components in artificial muscles.^{3,8–10} However, to tune the unusual properties of LCEs in a viable device, it is desirable to trigger such shape changes with other stimuli rather than temperature changes. Next to practical implications of temperature changes, *e.g.* in biological systems, the need for a fast response time limits the applicability of LCEs operated by temperature, whose response times are generally ruled by heat conductivity and sample size.

Therefore, recent activities concern the application of alternative stimuli to trigger shape transitions and/or stress evolution in LCEs. In terms of the optimization of response time and easy application, the use of electric or magnetic fields, or electromagnetic irradiation is most promising.

The latter is possible after incorporation of photoactive groups such as azobenzene into nematic LCEs,¹¹ and is based on photomechanical effects or light-stimulated phase transitions. The effect, however, remains limited to the surface region due to the strong absorption of the chromophores and results in a bending of the sample.^{12,13} In optimized systems, a strain of 20% can be achieved, but requires 60–90 min of UV irradiation.^{14,15}

Shape change activation in so-called ferroelectric LCEs in electric fields occurs due to the alignment of mesogens with a high dielectric anisotropy in the field, resulting in a backbone reorientation. Here, the response times are in the range of 10 ms, however, due to the high elastic moduli acting as a strong resistance to the dielectric realigning force,^{16,17} strong fields in the MV·m⁻¹ range are required, and the observed contractions are rather low (4%).¹⁸ Concepts to improve the contractions accessible by electric triggers include the introduction of conducting carbon nanocomponents such as carbon black¹⁹ or carbon nanotubes^{20,21} into the LCE matrix. Remarkable progress in the field was recently reported on the IR irradiation of LCEs loaded with carbon nanotubes.²²

Some of these limitations can be readily faced by the use of magnetic nanoparticles as antennae for electromagnetic energy dissipation in order to heat the material intrinsically across the transition temperature. Up to now, the introduction of magnetic nanoparticles (MNP) into polymeric elastomers (ferrogels) as an addressable nanoscopic dipole component has been proposed,^{23,24} resulting in shape changes in static inhomogeneous fields and field-dependent elastic moduli.^{25,26} The combination of MNP with “classical” liquid crystal phases (ferronematics)²⁷ leads to reversible and dissipational cross couplings between flow and director orientations.²⁸ On the other hand, magnetic nanoparticles are known to transfer energy from electromagnetic irradiation into heat due to relaxation processes.^{29,30} This behaviour offers the possibility to induce thermal phase changes locally in the particles' environment by using AC fields in the kHz range,^{31–34} a frequency range where many other materials are transparent. Recently, the applicability of magnetic heating by iron oxide nanoparticles has been demonstrated for shape memory thermosets.³⁵

In this report, we investigate the potential of novel nematic side-chain LCE composites containing magnetic iron oxide

^aInstitut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Universitätsstr. 1, D-40225 Düsseldorf, Germany. E-mail: schmidt.annette@uni-duesseldorf.de; Fax: +49 211 8115840; Tel: +49 211 8114820

^bInstitut für Makromolekulare Chemie, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, Stefan-Meier-Str. 31, D-79104 Freiburg, Germany. E-mail: heino.finkelmann@makro.uni-freiburg.de; Fax: +49 761 2036306; Tel: +49 761 2036271

nanoparticles for use as magnetoactive shape changing materials. For this purpose, composites of different MNP content have been prepared and investigated in terms of their thermal, thermomechanical and magnetomechanical behaviour. It is shown that the contactless induction of LCE contraction in a suitable AC magnetic field is possible, and that in comparison to known, thermally activated systems with high contractions, the incorporation of nanoscopic heat sources leads to a faster response, and allows the contactless, remote-controlled triggering of the sample shape.

Experimental

Transmission electron microscopy (TEM) images were recorded with a LEO 912 Omega TEM. Sample preparation was carried out with a Leica Ultracut UCT equipped with a Cryo-Chamber Leica EM FCS at $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$.

X-Ray diffraction measurements were performed using monochromatic $\text{CuK}\alpha$ irradiation ($\lambda = 1.54\text{ \AA}$) and a two dimensional image plate detector system.

Vibrating sample magnetometry (VSM) was recorded on a magnetometer EV7 (ADE magnetics) with a field maximum of $1.3 \times 10^6\text{ A}\cdot\text{m}^{-1}$.

Thermal properties of the LCEs were analysed by DSC. The system used was a Mettler Toledo DSC 822^e equipped with a sample robot TSO801RO. Samples were measured between $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ with a heating rate of $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$.

Magnetic heating experiments were performed on a Huettinger High Frequency (HF) Generator TIG 5,0/300 with a copper inductor ($l = 50\text{ mm}$, $d_1 = 35\text{ mm}$, $n = 5$). The apparatus was operated at 300 kHz at a maximum induction power of 5.0 kW and a maximum amplitude field strength $H = 42.6\text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$. The temperature was recorded with a Opsens OTG-A fibre optic system.

Mechanical characteristics of the LCEs were investigated with a Zwick-Roell tensile-strength tester TC-FR2.5 equipped with a thermobox W91300. For magnetomechanical experiments, the tensile-strength tester was combined with the HF generator. The tested LCE was placed in the middle of the copper inductor with non-metal clamps, in order to avoid clamp heating under the field influence. Relative sample length was recorded while the sample stress σ was kept constant at a value of $\sigma = 0\text{ kPa}$.

Synthesis of the toluene-based magnetic fluid (MF)

The synthesis of the magnetic fluid is realized by the precipitation of magnetite (Fe_3O_4) nanoparticles by alkaline hydrolysis of ferrous and ferric chloride (molar ratio 1:2)⁴⁰ and followed by stabilization of the particles in toluene with N-oleoylsarcosine. Firstly, a solution of the iron salts $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2.38 g, 8.8 mmol) and $\text{FeCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.88 g, 4.4 mmol) is added dropwise to a solution of ammonium hydroxide (1.9 wt.-%) under vigorous stirring. The resulting black slurry is washed several times successively with aqueous ammonium hydroxide (1.3 wt.-%), methanol and toluene. The surfactant (0.21 g, 0.6 mmol) is added and the suspension is stirred for 16 h. The resulting dispersion is purified by precipitation in acetone and washing the obtained particles several times with acetone, whereupon excessive surfactant is removed, and N-oleoylsarcosine coated particles are

redispersed in toluene. The Fe_3O_4 content of the dispersions is determined by VSM to 0.5 vol.-%. The resulting stable particle dispersion (magnetic fluid, MF) is used as the medium in the synthesis of liquid crystal elastomers in order to incorporate Fe_3O_4 particles to the polymer network.

Synthesis of magnetoactive liquid crystal elastomer nanocomposites

The synthesis of magnetoactive LCE networks is carried out in analogy to the two step crosslinking procedure published earlier for oriented LCEs.² Poly[hydrogen methyl siloxane] (PHMS; Wacker, degree of polymerization: 104) (60.1 mg, 1.0 mmol) as polymer backbone, 4-(3-butylenoxy)benzoic acid methyl ester (238.7 mg, 0.8 mmol) as the mesogen and 1,4-bis(undecyl-10-enyloxy)benzene (41.5 mg, 0.1 mmol) as the cross-linking agent are dissolved in the magnetic fluid containing a predetermined volume fraction of MNP. The MNP concentrations in the applied magnetic fluid are varied in the range between 0.07 and 0.5 vol.-%. A 1,5-cyclooctadienyl platinum(II) dichloride catalyst is added and the dispersion is placed into a mould ($81 \times 20 \times 2$) mm^3 . The mould is sealed and placed in a drying cabinet for 80 min at $70\text{ }^{\circ}\text{C}$. Afterwards, the mould is cooled and then removed. In order to obtain monodomain samples, LCE strips are loaded for 24 h at room temperature prior to the final cross-linking process with small weights, so that a load of 3.5 kPa is derived from the weight and the sample sectional area. By variation of the Fe_3O_4 concentration in the MF, LCEs with particle content up to 1.6 vol.-% are obtained.

Results

M-LCE synthesis

The preparation of magnetoactive side-chain LCEs is performed in a two step crosslinking process in analogy to the procedure published previously for particle-free LCEs.² The incorporation of the magnetic particles is achieved by addition to the prepolymer mixture and crosslinking in situ. In particular, stable particle dispersions (magnetic fluids, MF), consisting of Fe_3O_4 particles in different volume fractions stabilized with N-oleoylsarcosine in toluene, are used as the solvent for LCE network synthesis. The amount of MNPs in the elastomeric network can therefore be predetermined by the particle concentration of the MF used in synthesis. The elastomers consist of a polysiloxane backbone and 4-(3-butylenoxy)benzoic acid methyl ester type LC-side groups. Mesogen, siloxane and the crosslinking agent are added to the MF, and LCEs are prepared by heating the mixture in an appropriate form to $70\text{ }^{\circ}\text{C}$. In order to obtain monodomain samples, the slightly crosslinked gels are removed from the mould and loaded with 3.5 kPa for 24 h at room temperature prior to the final crosslinking process at $70\text{ }^{\circ}\text{C}$.

In contrast to the original LCE strips that are nearly colourless, Fe_3O_4 containing LCEs are opaque and, for elastomers where the Fe_3O_4 content is above 0.2 vol.-%, black. Electron microscopic investigations (TEM) reveal a successful and homogeneous incorporation of the magnetic nanoparticles in the LCE samples (Fig. 1a). Fe_3O_4 particles with an average diameter of 12 nm are found that are distributed individually or in small aggregates.

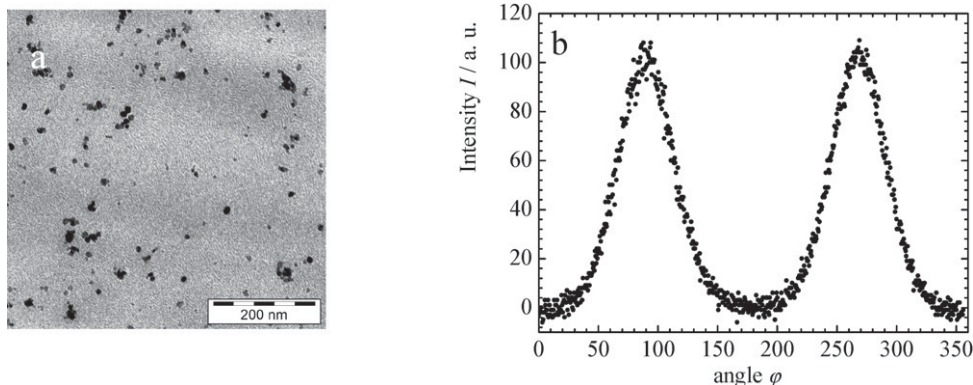


Fig. 1 a) TEM picture, b) X-ray intensity distribution of the azimuthal scan in the wide-angle region of sample M₀₂-LCE indicating a nematic monodomain structure with a nematic order parameter S of 0.63.

The degree of swelling in toluene is not affected by MNP incorporation, indicating that the crosslinking process during the preparation is not disturbed by MNPs in the regarded concentration regime. Gravimetric degrees of swelling around $q_m = 4$ are found.

In order to characterize the stock MF as well as the resulting LCE samples, VSM measurements are performed. Assuming a spontaneous magnetisation value of $4.5 \times 10^5 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$ for Fe_3O_4 , a particle content of $\nu_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 0.48 \text{ vol.-%}$ for the stock MF, and a Fe_3O_4 content up to 1.64 vol.-% for magnetic LCE samples are obtained. From the initial susceptibility χ_{ini} , an average hydrodynamic core diameter of 11.8 nm can be calculated in agreement with results from TEM. As shown in Fig. 1b, a typical X-ray intensity profile of the azimuthal scan in the wide angle region indicates a mono-domain structure with an order parameter of $S = 0.63$ that was determined by the method of Mitchell *et al.*^{36,37}

Phase transition from nematic to isotropic and glass transitions were determined by DSC. The transitions from nematic to isotropic of the elastomers were in the range of 69 to 74 °C. No systematic change in the phase transition temperature was found, indicating that the nematic phase structure is not affected by adding NMPs. The glass transition is found between 0 °C and 4 °C.

Magnetic heating

The incorporated magnetic nanoparticles offer the possibility to convert energy from electromagnetic irradiation into heat due to hysteresis and relaxational processes. Heating of particles results in the transfer of thermal energy into the elastomeric network, hence the internal temperature increases.

To ensure that the heat development by the incorporated Fe_3O_4 particles is sufficient to reach T_{NI} , magnetic heating experiments are performed by placing the sample in the centre of an induction coil that is fed with a LC circuit, and the sample temperature is recorded versus irradiation time with a fiber optic temperature probe system. The HF generator is operated at a frequency of 300 kHz and an amplitude field strength of 42.6 $\text{kA} \cdot \text{m}^{-1}$. In this frequency range, the incorporated magnetic nanoparticles absorb electromagnetic energy that is dissipated in the form of heat, while most other materials, including the matrix

material and also biological tissue, are largely transparent and show no or little temperature rise.³⁸

While the LCE strip containing no magnetic material shows almost no temperature change upon application of the field, the temperature of MNP containing samples increases with time, and this increase depends on the Fe_3O_4 concentration. The initial heating rate $(dT/dt)_{\text{ini}}$ increases linearly with MNP concentration from $0.44 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ to $1.81 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$, resulting in a sample temperature up to 95 °C for the highest magnetic material load after 2.5 min under the experimental conditions. By plotting $(dT/dt)_{\text{ini}}$ against the magnetite volume content $\nu_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$, a linear relationship is obtained that allows the determination of the specific heating power P_M of the Fe_3O_4 particles. This concentration-independent property can be calculated taking into account the heat capacity c_p and the Fe_3O_4 mass content $\mu_{\text{Fe}_3\text{O}_4} \approx \frac{\rho_{\text{Fe}_3\text{O}_4} \nu_{\text{Fe}_3\text{O}_4}}{\rho_{\text{LCE}}}$ after:

$$\left(\frac{dT}{dt}\right)_{\text{ini}} = \frac{P_M}{c_p} \cdot \mu_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = \frac{P_M}{c_p} \cdot \frac{\rho_{\text{Fe}_3\text{O}_4} \nu_{\text{Fe}_3\text{O}_4}}{\rho_{\text{LCE}}} \quad (1)$$

By approximating the heat capacity of the composites with the literature value for the LCE matrix of $2.2 \text{ J} \cdot (\text{g} \cdot \text{K})^{-1}$,³⁹ inserting the density of magnetite, $\rho_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 5.2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, and matrix, $\rho_{\text{LCE}} = 1.17 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ and while the stock solution has a P_M of $65.4 \text{ W} \cdot \text{g}^{-1}$, a value of $56.8 \text{ W} \cdot \text{g}^{-1}$ is obtained from the slope. The lower heating power of Fe_3O_4 particles immobilized in the gels is a result of the loss in particle mobility, thus disabling one of the two remagnetisation mechanisms that occurs during particle rotation. The phase transition temperatures T_{NI} are reached for samples with at least 1.4 vol.-% Fe_3O_4 content in this setup. The experiments show that MNP loaded LCEs can be heated sufficiently in order to induce the phase transition in a HF magnetic field.

Thermomechanical and magnetomechanical properties

The phase transition from the nematic to the isotropic state results in a macroscopic change of the sample length. In order to investigate the mechanical properties of LCEs, a tensile-strength tester is used. The setup can be equipped either with a thermo-chamber, or an induction coil coupled to a HF generator, in order to investigate either the temperature influence in

Table 1 Thermomechanical and magnetomechanical properties of MNP loaded LCE samples

Sample ^a	$v_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ [vol.-%] ^b	λ_T [%] ^c	λ_M [%] ^d	$(1 - \lambda_M)/(1 - \lambda_T)$ [%]
M ₀ -LCE	0	76.2	99.7	1.3
M ₀₂ -LCE	0.19	79.5	98.1	9.3
M ₀₃ -LCE	0.31	68.8	96.0	12.8
M ₀₆ -LCE	0.58	79.3	94.7	25.6
M ₀₈ -LCE	0.76	74.0	93.7	24.2
M ₁₅ -LCE	1.45	80.6	85.2	76.3
M ₁₆ -LCE	1.64	73.0	74.0	96.3

^a Sample denotations: M($v_{\text{Fe}_3\text{O}_4} \times 10$)-LCE. ^b Fe₃O₄ volume content (VSM). ^c Relative sample length $\lambda_T = L_{80}/L_{25}$, from sample length at 25 °C (L_{25}) and at 80 °C (L_{80}). ^d Relative sample length $\lambda_M = L_{\text{on}}/L_{\text{off}}$ from sample length in the absence (L_{off}) and presence (L_{on}) of the HF field (300 kHz, 42.6 kA·m⁻¹).

thermomechanical experiments, or the impact of the AC field in the magnetomechanical setup. Cyclic experiments are conducted under constant stress. By recording temperature and sample length versus time, we obtain information on the fully reversible contraction/expansion of the sample material. Results of the mechanical properties are presented in Table 1.

MNP loaded LCE samples with particle contents between 0 and 1.64 vol.-% are analyzed. By heating the sample from 25 °C to 80 °C in a thermo-chamber, it contracts to a relative length of 68.8% at 80 °C. The achieved contraction is not affected by the particle load, but rather by the mechanical pre-treatment, and full reversibility is observed over at least five heating/cooling cycles. For detailed investigations on the magnetomechanical behaviour of Fe₃O₄ loaded LCE samples, the tensile strength tester is combined with the inductor coil, and the elastomeric strips are fixed in the instrument's clamps located in the centre of the induction coil. In order to gain information about the reversibility and the velocity of the field-induced shape change, on/off cycles of various electromagnetic field amplitudes and on samples containing different amounts of MNPs are performed, and the resulting sample length is recorded.

Fig. 2a shows the results for magnetomechanical measurements of LCEs with different MNP amounts at a constant field amplitude H^\sim with time. After the field is switched on, an immediate contraction of the sample is observed, and the specimen reaches a saturation length in the field after a couple of minutes. The resulting relative sample length λ_M in the presence of the field depends on the particle volume fraction. Values between 99.7% for the LCE sample without any particles and 74% for the sample with the highest investigated particle load are found. The values can be correlated to the respective contraction behaviour by thermal activation by forming the contraction ratio of $(1 - \lambda_M)/(1 - \lambda_T)$. We find that a full contraction comparable to the thermal activation can be found for a material containing 1.64 vol.-% of MNP. The cycles show that the observed contraction is reversible, and that λ_M decreases with the applied amount of particles, since the quantity of heat developed in the elastomeric sample depends on the particle concentration.

Even the particle free sample shows a slight contraction when the field is switched on, most probably due to heating of the polymeric material by the applied HF field. For some samples, λ_M becomes larger than 100% when the field is switched off again, *i. e.* the samples are longer than before the electromagnetic irradiation. This behaviour might be contributed to a change of the order parameter due to the removal of residual defects within the sample. Fig. 2b shows the results on how the magnetomechanical behaviour of M₁₆-LCE is affected by the field strength amplitude of the applied AC field. Cycles with a field strength between 8.5 kA·m⁻¹ and 42.6 kA·m⁻¹ are recorded. Shape changes of up to 96% relative to the thermal activated process are observed, characterized by the contraction ratio $(1 - \lambda_M)/(1 - \lambda_T)$. Within less than one minute, 90% of the process is accomplished. Higher field strengths lead to a higher quantity of heat and hence to higher sample temperatures that result in larger contractions, giving a simple possibility to trigger the sample length by the field amplitude.

As a simultaneous recording of T and ε under field influence is not possible in this study due to the applied experimental setup, we correlate the saturation contraction ε_{max} in the magnetomechanical experiments of sample M₁₆-LCE to the corresponding temperature in the thermoelastic experiment in order to

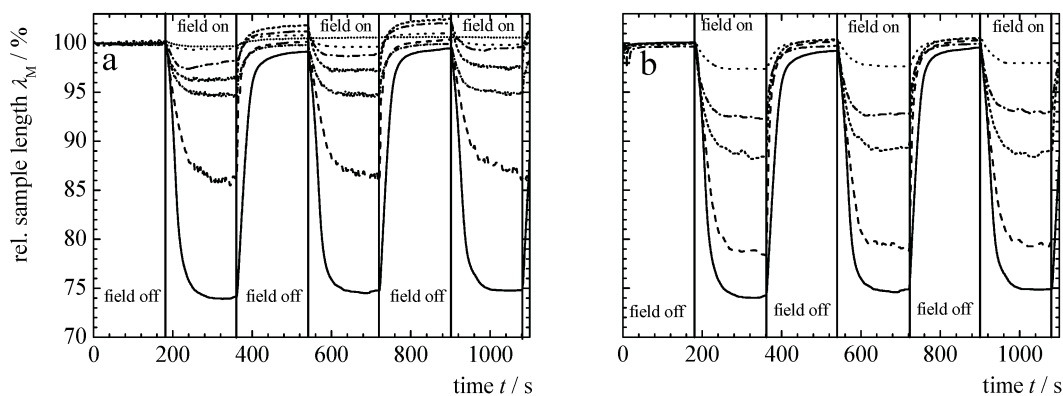


Fig. 2 a) Relative sample length λ_M of LCEs with varying Fe₃O₄ load in a HF magnetic field (300 kHz, 42.6 kA·m⁻¹). Measurements are performed under stress-free conditions ($\sigma = 0$ kPa). \cdots M₀-LCE; $\cdot\cdot\cdot$ M₀₂-LCE; $\cdot\cdot\cdot$ M₀₃-LCE; $\cdot\cdot\cdot$ M₀₆-LCE; $\cdot\cdot\cdot$ M₀₈-LCE; $\cdot\cdot\cdot$ M₁₅-LCE; $\cdot\cdot\cdot$ M₁₆-LCE. b) Dependence of relative sample length λ_M of M₁₆-LCE on the electromagnetic field strength H^\sim . Measurements are performed under stress-free conditions ($\sigma = 0$ kPa). \cdots 8.5 kA·m⁻¹; $\cdot\cdot\cdot$ 17.0 kA·m⁻¹; $\cdot\cdot\cdot$ 25.6 kA·m⁻¹; $\cdot\cdot\cdot$ 34.1 kA·m⁻¹; $\cdot\cdot\cdot$ 42.6 kA·m⁻¹.

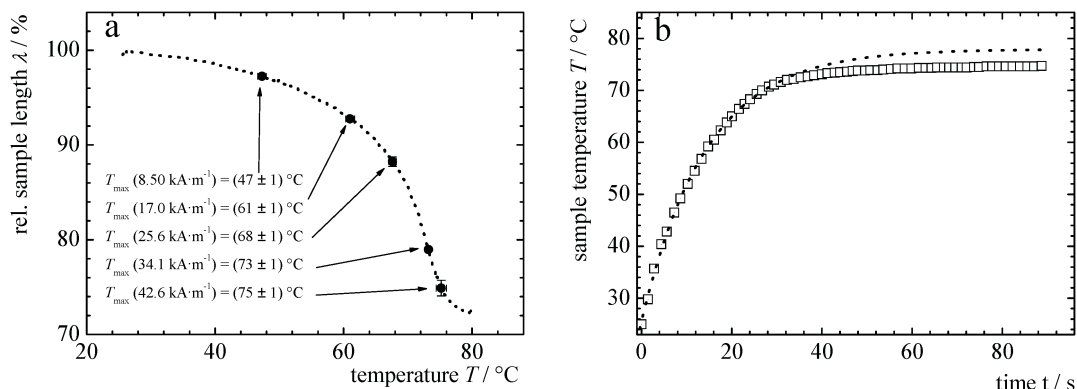


Fig. 3 a) Comparison of the thermoelastic experiment of M_{16} -LCE (dotted line) with the saturation contraction of the sample in magnetomechanical experiments, λ_M with different field amplitudes. From the contraction, the correlated sample temperature can be estimated. b) Time-temperature relationship in the magnetomechanical experiment of M_{16} -LCE at $42.6 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$. The sample temperature has been estimated from the thermoelastic graph (squares) and compared to the logarithmic growth fit (eq. 2) in the first 30 s (dots).

extract the temperatures at different field amplitudes where the equilibrium length is reached (Fig. 3a). By changing the field amplitude, it is possible to achieve a predetermined sample contraction due to the resulting saturation temperature, which is of great interest for applications as triggerable actuators. A full temperature-time diagram for the magnetomechanical experiment of M_{16} -LCE at $42.5 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$ is shown in Fig. 3b.

For the temperature development with time, it is reasonable to expect the following: due to magnetic heating of the nanoparticles under the field influence, a constant heat flux $Q_M = P_M \cdot \nu_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ is generated within the sample when the field is switched on. An ideally isolated sample would show a constant heating rate dT/dt depending on its heat capacity. In the real case, we observe a logarithmic increase of the sample temperature with time due to an increasing heat exchange Q_{ex} with the environment, and end up at a saturation temperature T_{max} , when $Q_{\text{ex}} = Q_M$.

The course can be described well during the initial period of 30 s by the exponential equation (2) as can be seen in Fig. 3b:

$$T = (T_{\text{max}} - T_0) \cdot \left[1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right] + T_0 \quad (2)$$

We extract a characteristic time constant of $\tau = 14.3 \text{ s}$ that is related to the heat exchange Q_{ex} and therefore to the sample geometry. Later in the course of the experiment, deviations are found from the expected behaviour, possibly due to the sample reaching the transition temperature regime at $\sim 70 \text{ °C}$, leading to a decrease in heating rate due to the transition enthalpy.

In order to extract more information about the nature and origin of the characteristic time constant τ , a simultaneous recording of the temperature and the sample length is required. The results will be presented in a subsequent paper.

Conclusions

The presented results prove the versatility of the concept to activate large shape changes in oriented LCE networks by magnetic heating, using a contactless electromagnetic trigger resulting in a reversible, well-defined change in the relative

sample length along the tensor up to 27%. Although in the present form the energy efficiency of the work that can be performed is low, optimization of the principle will result in a new type of contactless soft actuator exhibiting fast, remote-controlled operation.

References

- 1 P. G. De Gennes and C. R. Seances, *Acad. Sci., Ser. B*, 1975, **281**, 101.
- 2 J. K pfer and H. Finkelmann, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, 1991, **12**, 717.
- 3 H. Wermter and H. Finkelmann, *e-Polymers*, 2001, **13**, 1.
- 4 A. R. Tajbakhsh and E. M. Terentjev, *Eur. Phys. J. E*, 2001, **6**, 181.
- 5 P. G. DeGennes, M. Hebert and R. Kant, *Macromol. Symp.*, 1997, **113**, 39.
- 6 S. V. Ahir, A. R. Tajbakhsh and E. M. Terentjev, *Adv. Func. Mater.*, 2006, **16**, 556.
- 7 M. Warner, in: *Side Chain Liquid Crystal Polymers* (Ed.: C. B. MacArdle), Backie and Son Ltd., Glasgow, GB, 1989.
- 8 Y. Bar-Cohen, *J. Spacecraft and Rockets*, 2002, **39**, 822.
- 9 Y. Lu and T. Ikeda, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, **45**, 5416.
- 10 M.-H. Li and P. Keller, *Phil. Trans. R. Soc., A*, 2006, **364**, 2763.
- 11 Y. L. Yu, M. Nakamo and T. Ikeda, *Nature*, 2003, **425**, 145.
- 12 M. Camacho-Lopez, H. Finkelmann, P. Palfy-Muhoray and M. Shelley, *Nature Mater.*, 2004, **3**, 307.
- 13 Y. L. Lu, M. Nakano, A. Shishido, T. Shiono and T. Ikeda, *Chem. Mater.*, 2004, **16**, 1637.
- 14 H. Finkelmann, E. Nishikawa, G. G. Pereira and M. Warner, *Phys. Rev. Lett.*, 2001, **87**, 015501.
- 15 M. Warner and E. Terentjev, *Macromol. Symp.*, 2003, **200**, 81.
- 16 F. Kremer, W. Lehmann, H. Skupin, L. Hartmann, P. Stein and H. Finkelmann, *Polym. Adv. Technol.*, 1998, **9**, 672.
- 17 E. M. Terentjev, *Europhys. Lett.*, 1993, **23**, 27.
- 18 W. Lehmann, H. Skupin, C. Tolksdorf, E. Gebhard, R. Zentel, P. Kruger, M. Losche and F. Kremer, *Nature*, 2001, **410**, 447.
- 19 M. Chambers, B. Zalar, M. Remskar, S. Zumer and H. Finkelmann, *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **89**, 243116.
- 20 B. J. Landi, R. P. Raffaele, M. J. Heben, J. L. Alleman, W. VanDerveer and T. Gennett, *Nano Lett.*, 2002, **2**, 1329.
- 21 S. Courty, J. Mine, A. R. Tajbakhsh and E. M. Terentjev, *Europhys. Lett.*, 2003, **64**, 654.
- 22 L. Yang, K. Setyowati, A. Li, S. Gong and J. Chen, *Adv. Mater.*, 2008, **20**, 2271.
- 23 M. Zrinyi, L. Barsi and A. B ki, *J. Chem. Phys.*, 1996, **104**, 8750.
- 24 D. Szabo, G. Szeghy and M. Zrinyi, *Macromolecules*, 1998, **31**, 6541.
- 25 E. Jarkova, H. Pleiner, H.-W. Müller and H. R. Brand, *Phys. Rev. E*, 2003, **68**, 041706.
- 26 Z. Varga, G. Filipcsei and M. Zrinyi, *Polymer*, 2006, **47**, 227.
- 27 J. C. Bacri and A. M. Figueiredo Neto, *Phys. Rev. E*, 1994, **50**, 3860.

-
- 28 S. V. Burylov and Y. L. Raikher, *Phys. Rev. E*, 1994, **50**, 358.
29 W. F. Brown Jr, *J. Appl. Phys. S.*, 1959, **30**, 130.
30 *Magnetism in Medicine* (Eds.: W. Andrä, H. Nowak), Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 1998.
31 A. M. Schmidt, *J. Magnetism Magn. Mater.*, 2005, **289C**, 5.
32 T. Gelbrich and A. M. Schmidt, *Macromolecules*, 2006, **39**, 3469.
33 A. Kaiser, T. Gelbrich and A. M. Schmidt, *J. Phys.: Cond. Matter*, 2006, **18**, 2563.
34 A. M. Schmidt, *Colloid Polym. Sci.*, 2007, **285**, 953.
35 A. M. Schmidt, *Macromol. Rapid Commun.*, 2006, **27**, 1168.
36 R. Lovell, *Acta Crystallogr. A*, 1981, **37**, 135.
37 G. R. Mitchell, in: *Orientation in Liquid Crystal Polymers. In Developments in Crystalline Polymers*, Vol. 2 (Ed.: D. C. Bassett) Elsevier Applied Science: London, New York, 1988.
38 I. A. Brezovich, *Med. Phys. Monograph*, 1988, **16**, 82.
39 A. Lebar, Z. Kutnjak, S. Zumer, H. Finkelmann, A. Sanchez-Ferrer and B. Zalar, *Phys. Rev. Lett.*, 2005, **94**, 197801.
40 R. Massart and V. J. Cabuil, *J. Chim. Phys. Chim. Biol.*, 1987, **84**, 967.

Die hier vorgelegte Dissertation habe ich eigenständig und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt. Die Dissertation wurde in der vorgelegten oder in ähnlicher Form noch bei keiner anderen Institution eingereicht. Ich habe bisher keine erfolglosen Promotionsversuche unternommen.

Düsseldorf, den 29.04.2009

(Andreas Kaiser)