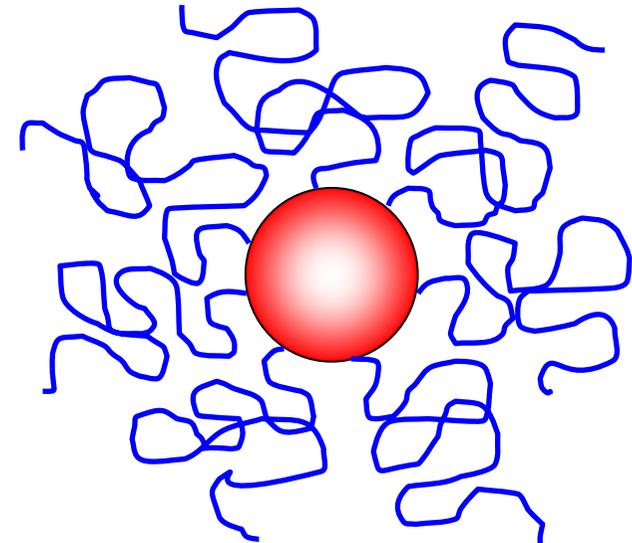
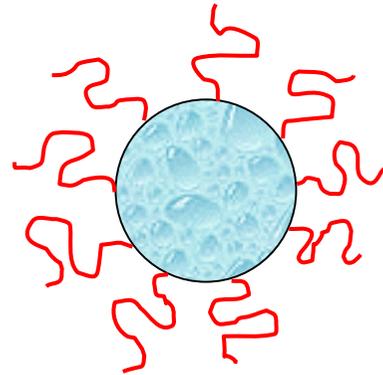
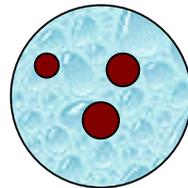
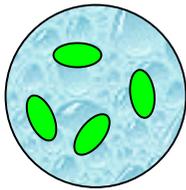


Farbstoff- und Polymer-modifizierte Kolloidpartikel

Wolfgang Schärtl, Universität Mainz



Inhalts-Übersicht

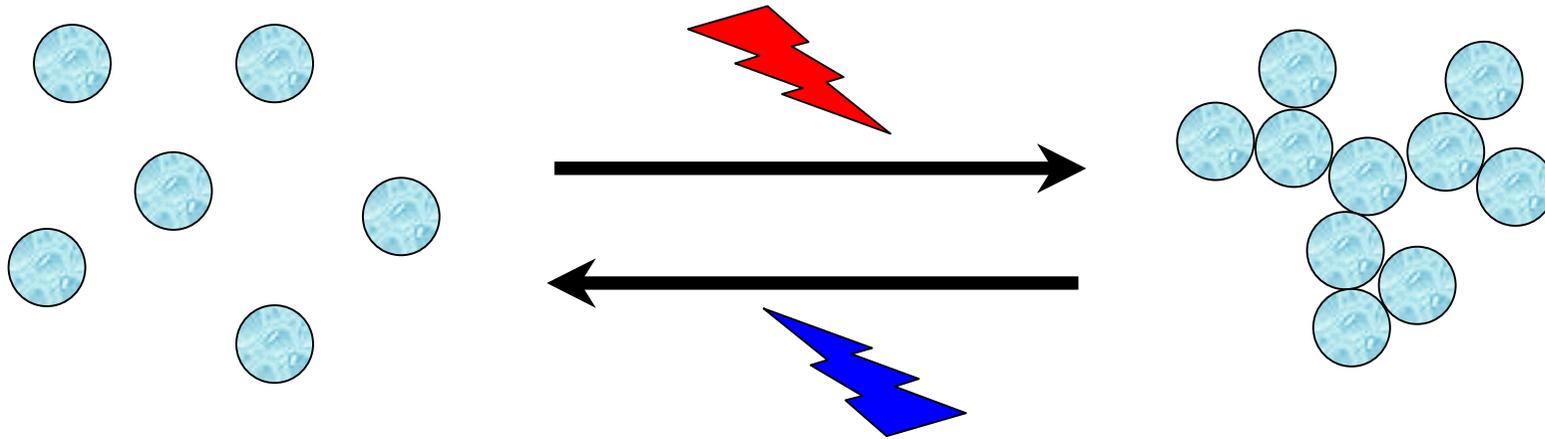
- **Farbstoff-modifizierte Kolloidpartikel**
 - **Optisch kontrollierte Clusterbildung, schaltbare Container**
 - **Fluoreszierende Sonden**
 - **Optische Diffusions-Sonden (“Mikrorheologie“)**

- **Polymer-modifizierte Kolloidpartikel**
 - **Kompatibilität von Kolloiden und Polymeren**
 - **Ultraweiche Kolloide (“Sphärische Bürsten in lin. Ketten“)**

I. Farbstoff-modifizierte Kolloidpartikel

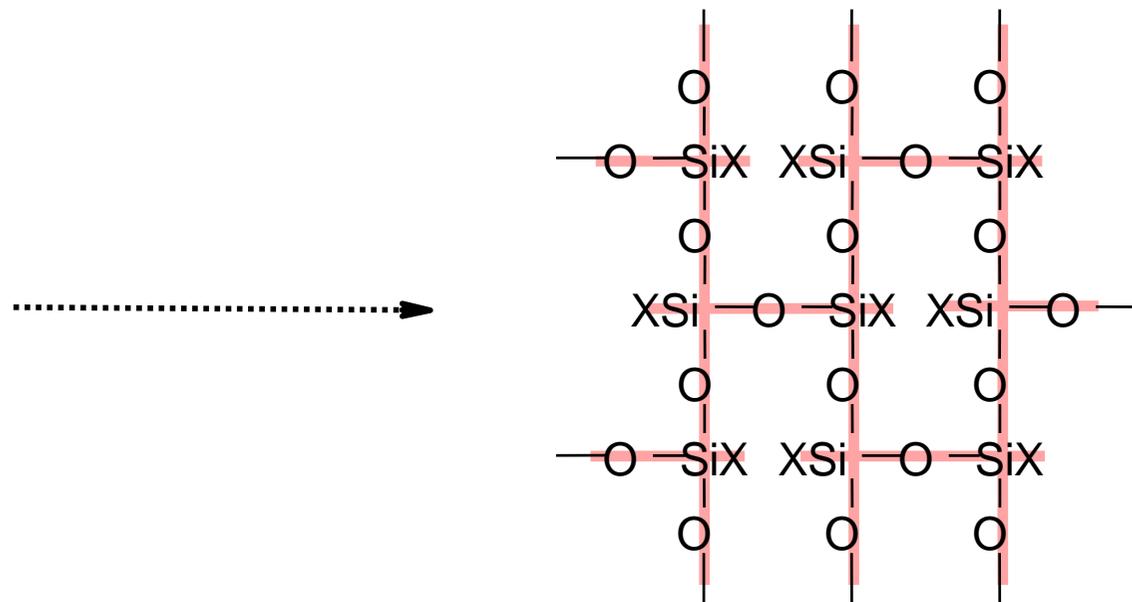
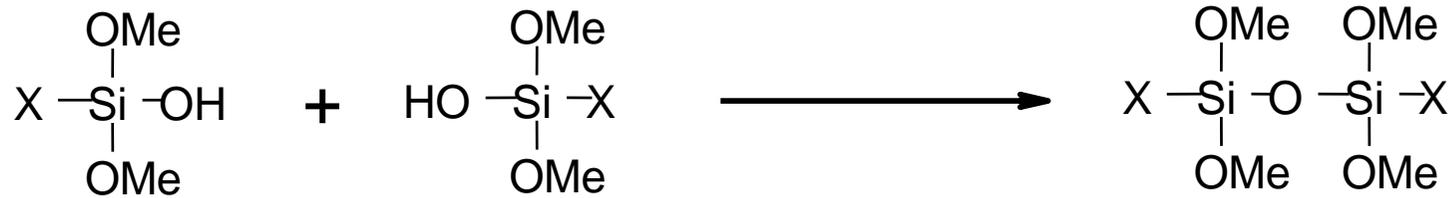
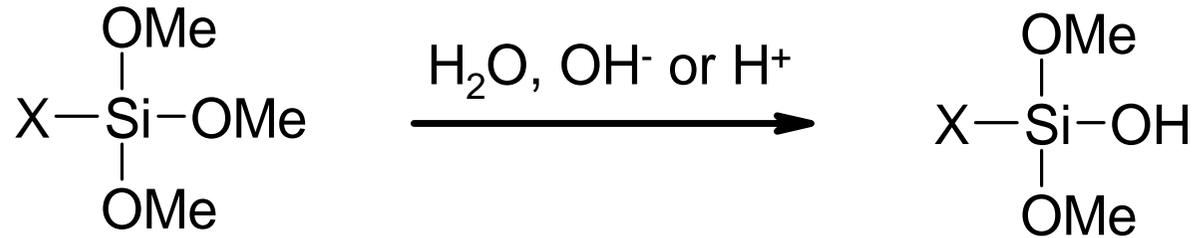
Optisch kontrollierte Clusterbildung / schaltbare Container ;

Prinzip:



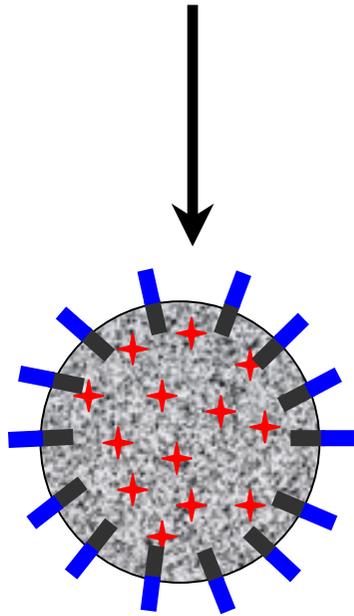
- Motivation:
- Kontrolle der Einheitlichkeit und Topologie von Clustern (fraktale Dimension)
 - Optische Kontrolle von Dispersionseigenschaften
 - Gezielter Auf- und Abbau supramolekularer Strukturen

Synthese der Nanopartikel: Polyorganosiloxan-Nanogelee



Polykondensation in wässriger Emulsion

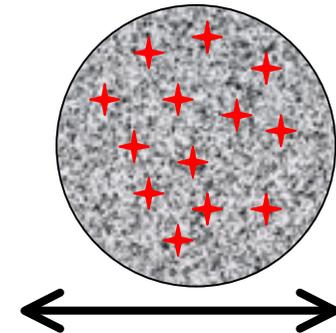
$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si-CH}_3$ / $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si-X}$ in
 H_2O / OH^- oder H^+ / Tensid



★ = X

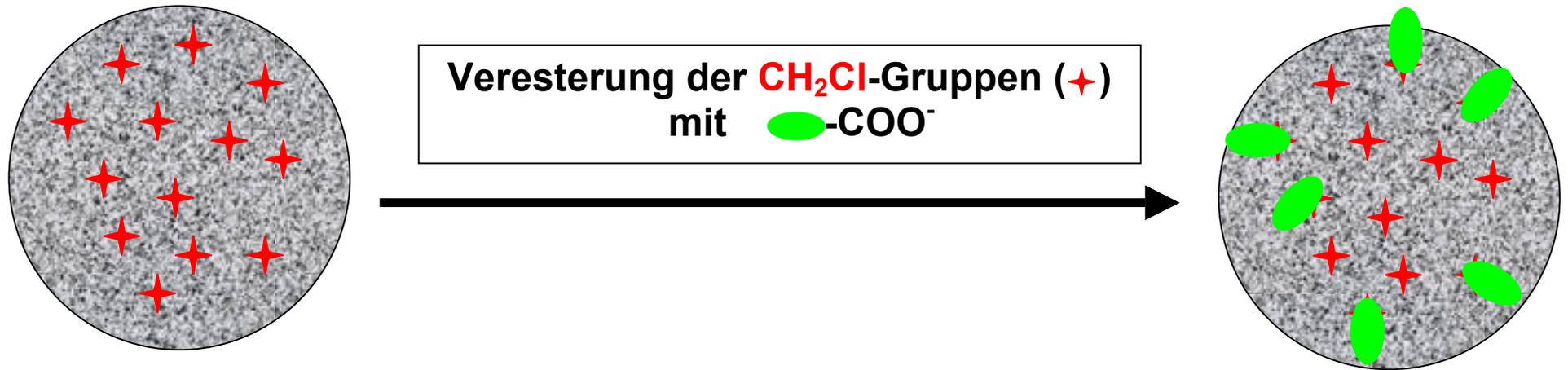
■ = Tensid

Absättigung/Hydrophobisierung
der SiOH-Oberfläche mit
 $(\text{CH}_3)_3\text{Si-OC}_2\text{H}_5$

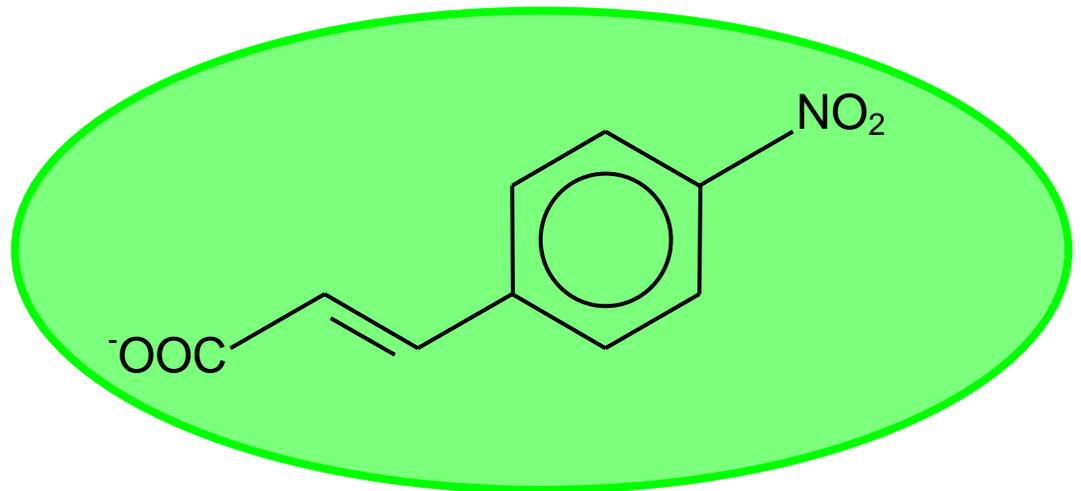
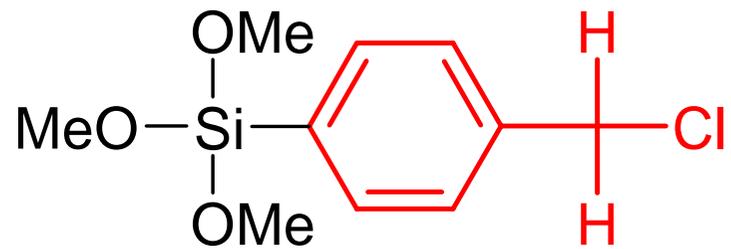


2R ca. 20 nm

Chemische Ankopplung organischer Farbstoffmoleküle

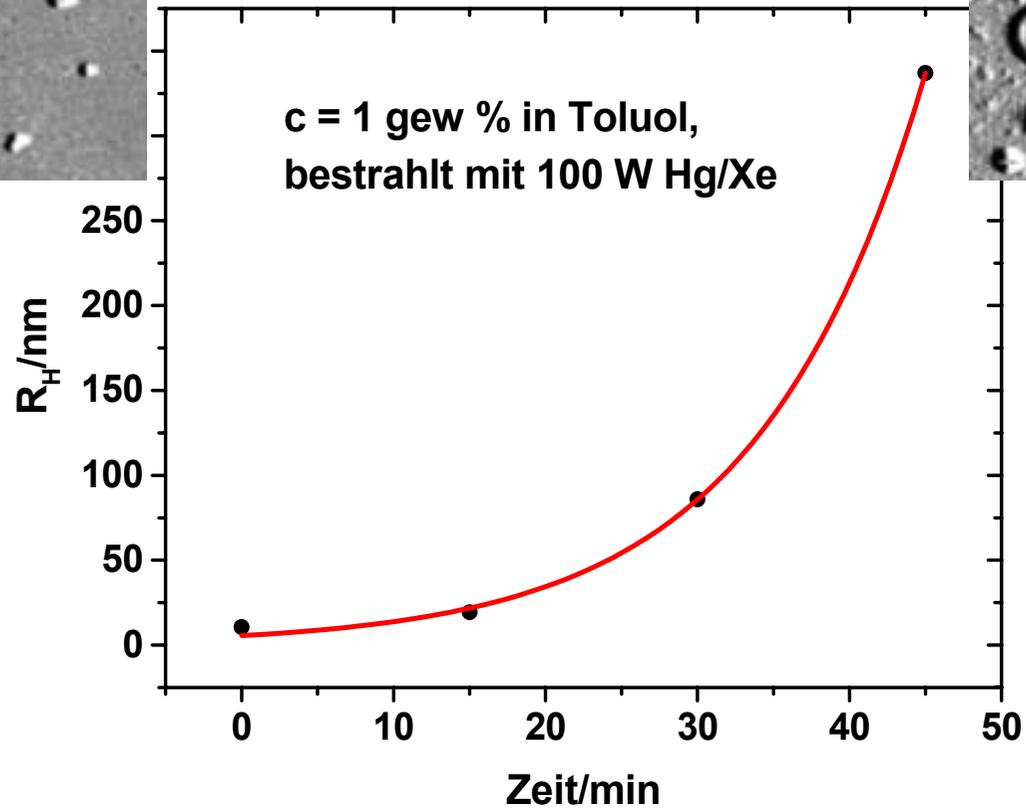
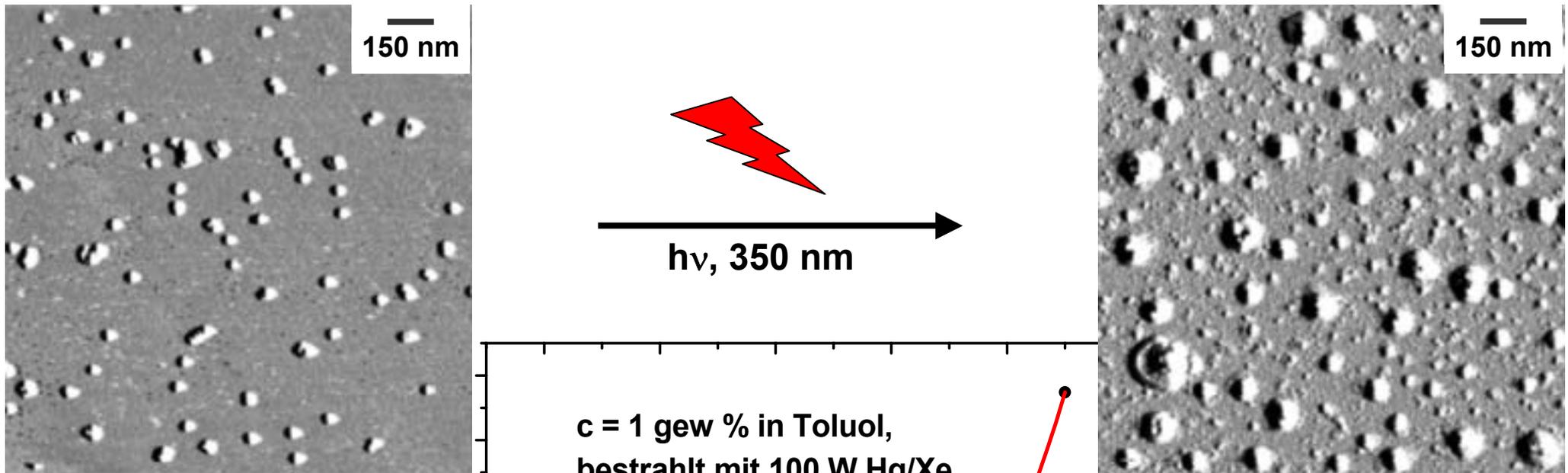


> 450 Label/Partikel



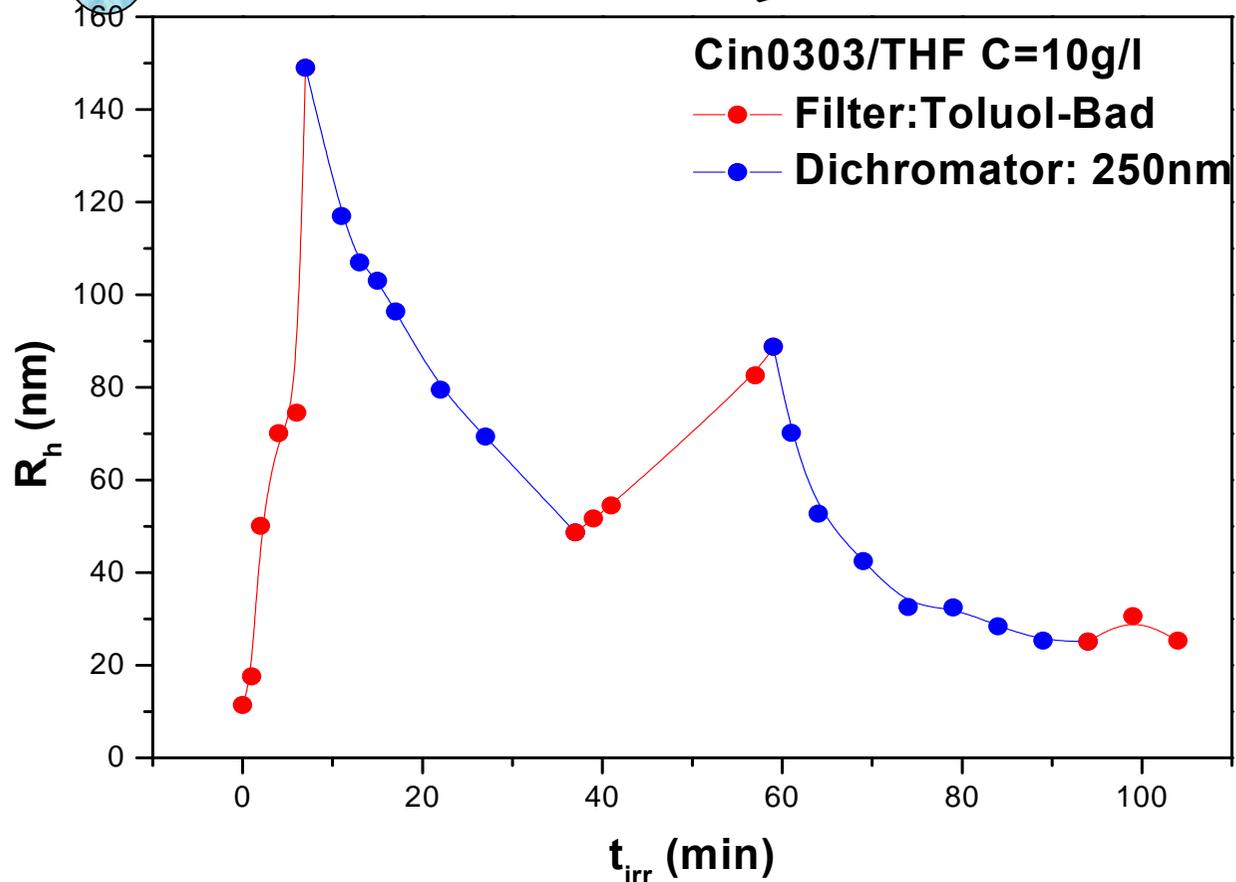
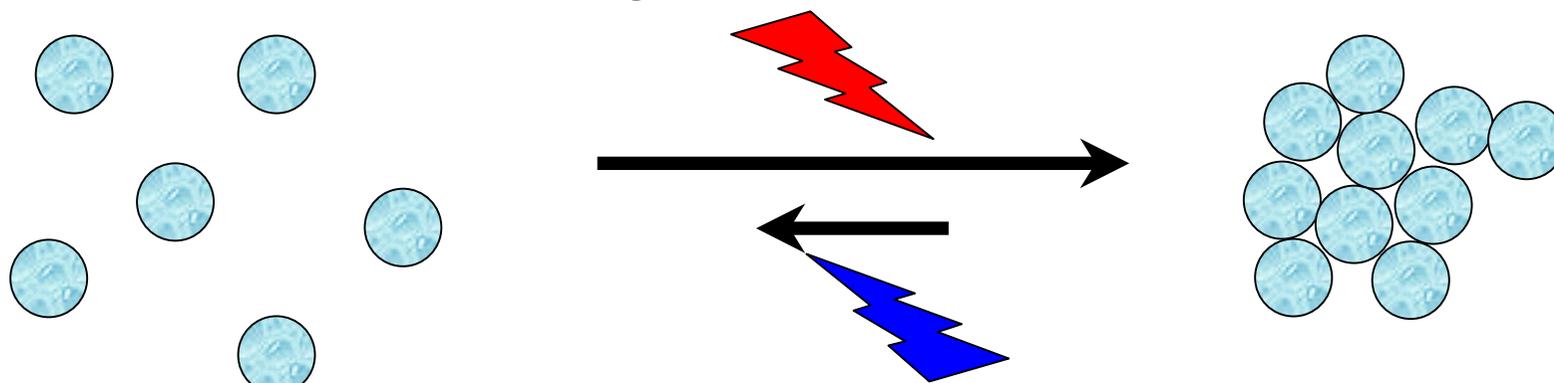
Nitrozimtsäure-Salz

Photovernetzung der Kolloide



C.Graf, W.Schärtl, N.Hugenberg, Adv.Mater. 12, 1353 - 1356 (2000)

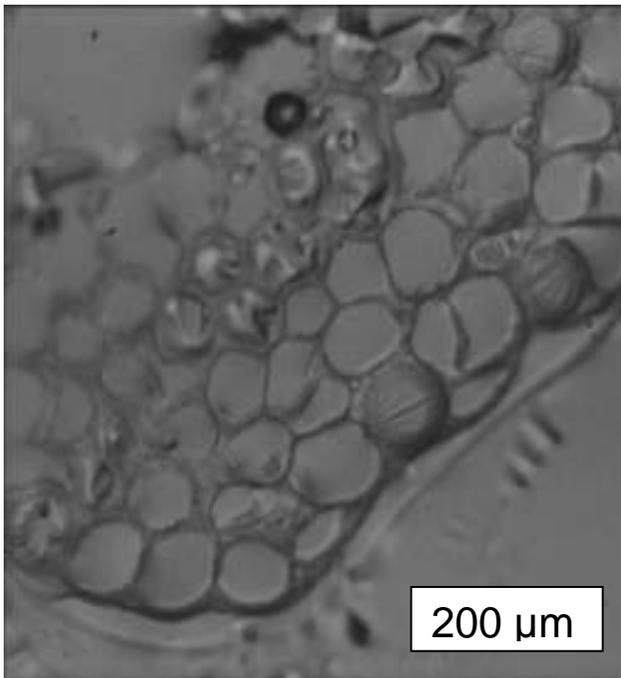
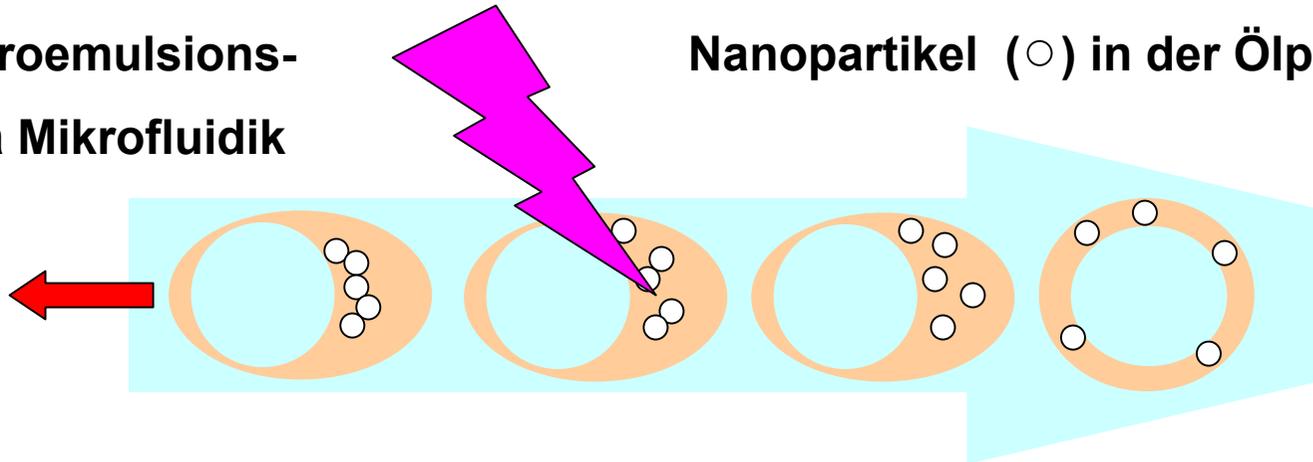
Reversibilität der Clusterbildung



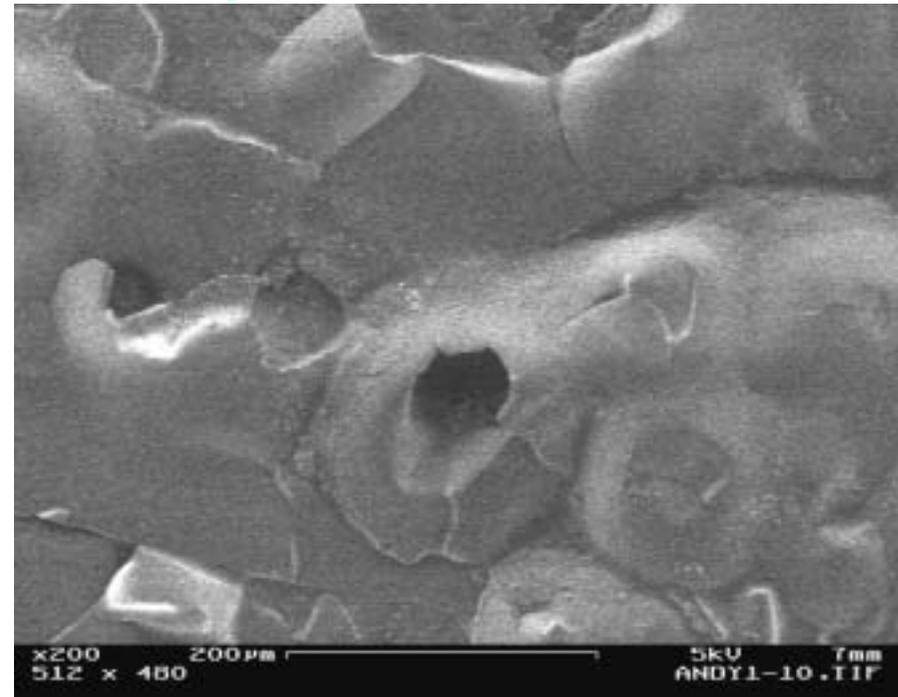
Photoschaltbare Mikrocontainer (Harvard 2003)

W/O/W-Mikroemulsions-
Tropfen via Mikrofluidik

Nanopartikel (○) in der Ölphase

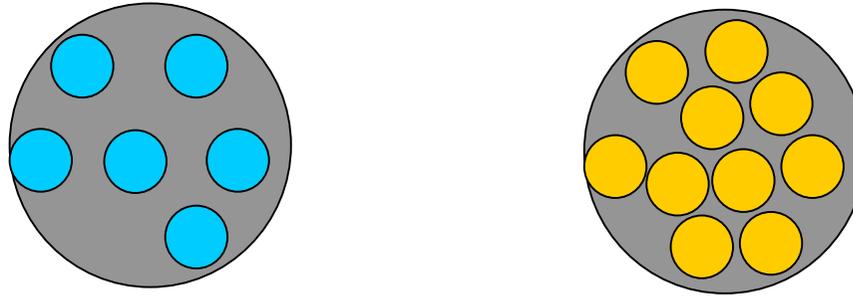


Optische Mikroskopie



Elektronenmikroskopie (SEM)

Fluoreszierende Nanopartikel



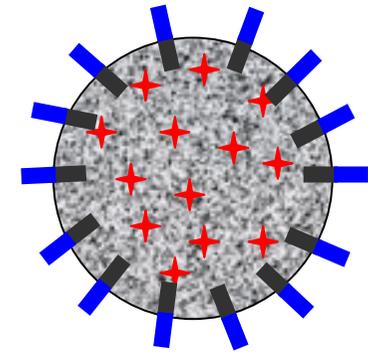
- Motivation:**
- **Höhere Lichtstabilität als molekulare Farbstoffe**
 - **Höhere Quantenausbeute**
 - **Einstellung von Farbverschiebungen (z.B. Excimer-Fluoreszenz)**

Anwendungsgebiete:

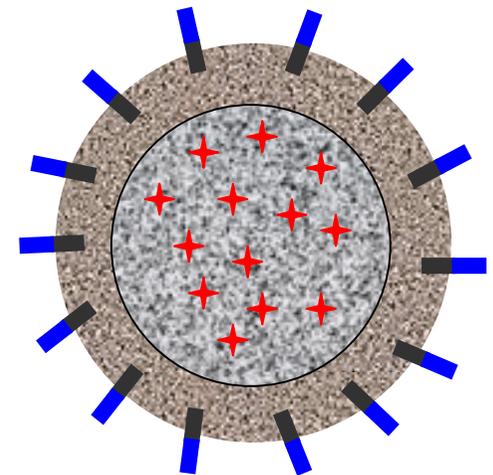
- **Diffusionssonden**
- **“Biomarker“**

Kern-Schale-Nanogelee

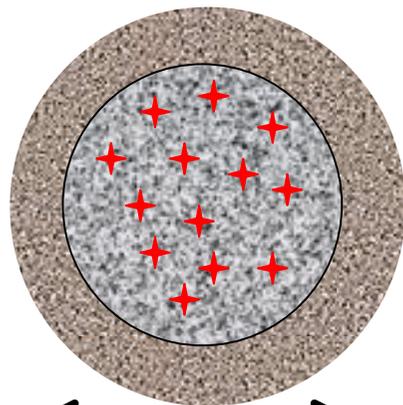
1. Funktionalisierter Kern
 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si-CH}_3$ / $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si-X}$ in
 H_2O / OH^- oder H^+ / Tensid



2. "Schutz"-Schale
 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si-CH}_3$

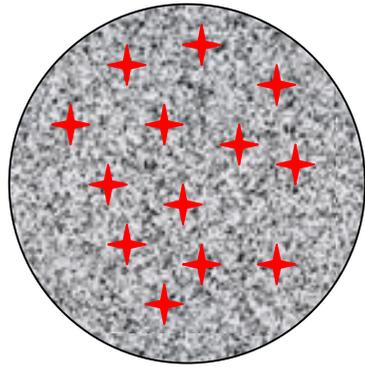


Absättigung/Hydrophobisierung
der SiOH-Oberfläche mit
 $(\text{CH}_3)_3\text{Si-OC}_2\text{H}_5$

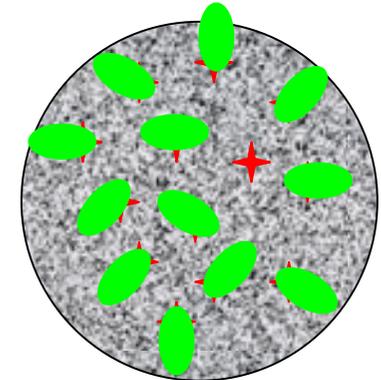
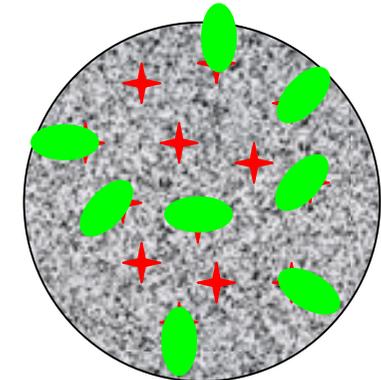
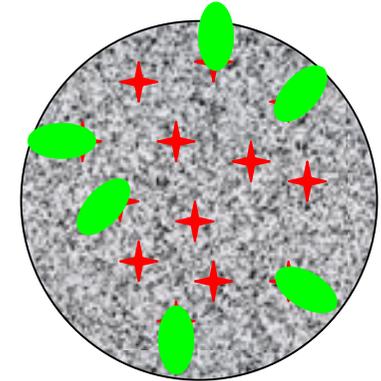


$2R = 20 - 30 \text{ nm}$

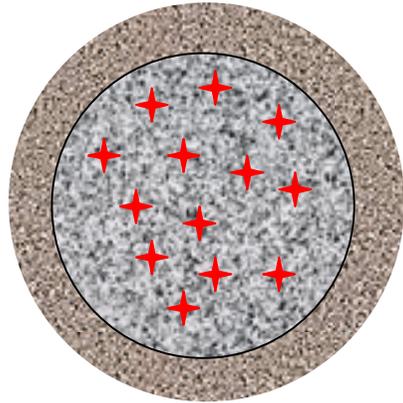
Steuerung des Farbstoffgehaltes über die Reaktionsdauer



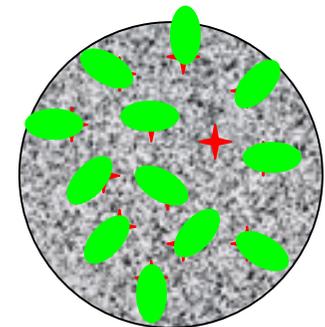
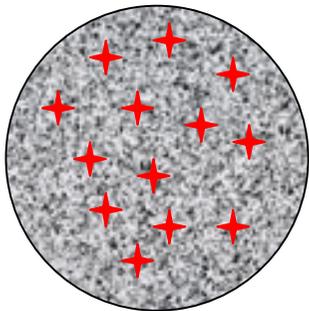
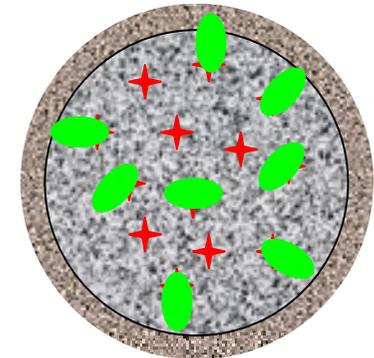
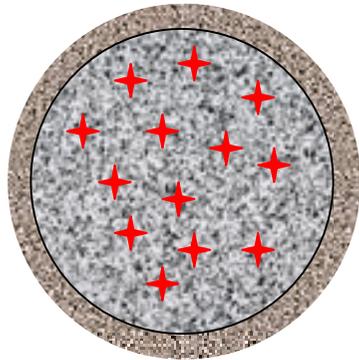
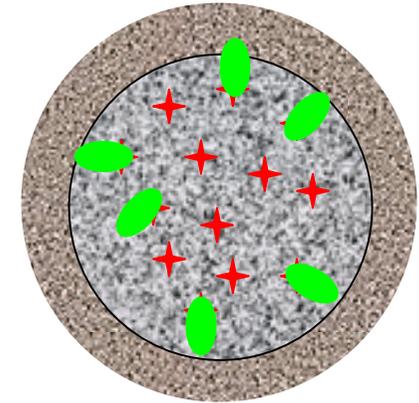
Veresterung der CH_2Cl -Gruppen (+)
mit -COO^-



Steuerung des Farbstoffgehaltes über die Schalendicke

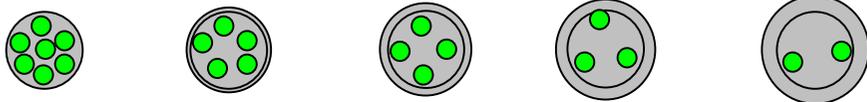
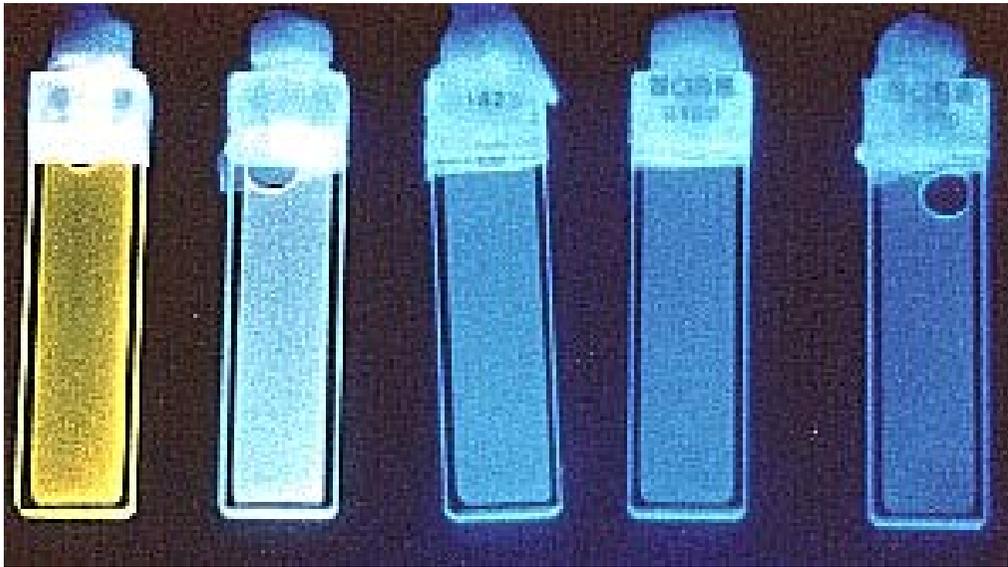


Veresterung der **CH₂Cl**-Gruppen (+)
mit **-COO⁻**

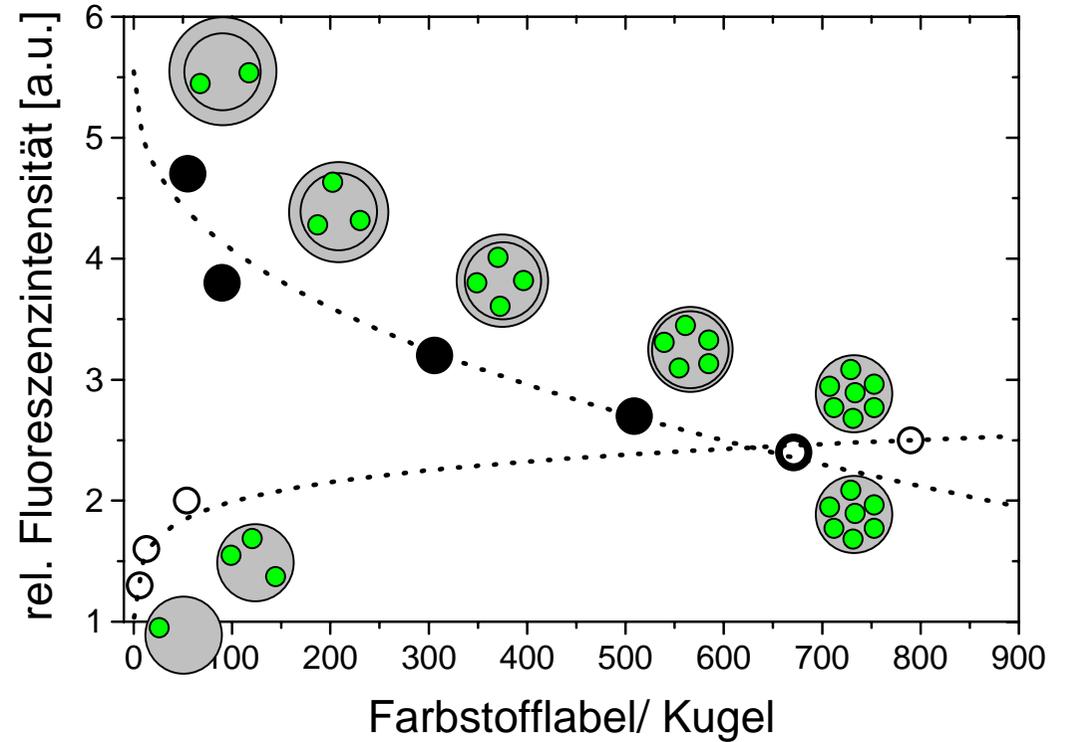


Spezielle Fluoreszenzeigenschaften:

Farbton



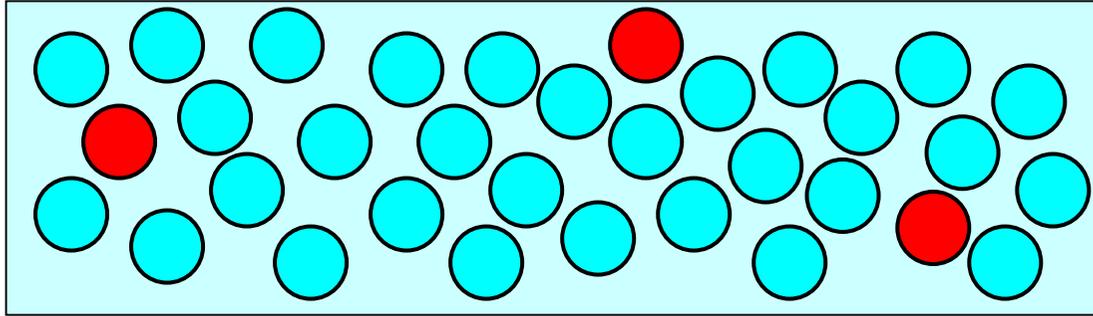
Quantenausbeute (1 = molekular)



- Ursachen: - Excimeranteil (gelb) nimmt mit Farbstoffkonzentration zu
- Quantenausbeute steigt mit Immobilisierung der Label

C.Graf, W.Schärtl*, K.Fischer, N.Hugenberg, M.Schmidt, Langmuir Vol. 15, 6170 - 6180 (1999)

Kolloide als optische Diffusions-Sonden



Motivation:

- Diffusion in konzentrierten Kolloiddispersionen

Methoden/Kontrast:

- semi-konzentrierter Bereich

Fluoreszenzkorrelation : **Fluoreszenz**-Tracer

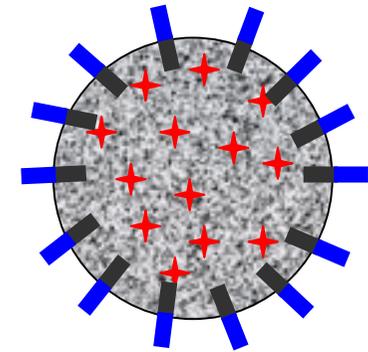
Dynamische Lichtstr. : **Streu**-Kontrast (n_D)

- hoch-konzentrierter Bereich

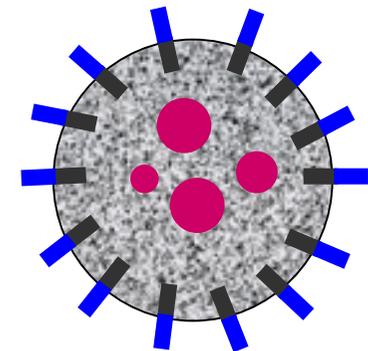
Forcierte Rayleigh Str. : **Photoreaktive** Tracer

Synthese Gold-haltiger Nanogelee mit hoher Streukraft

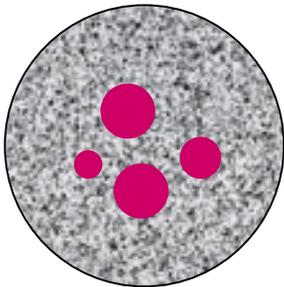
$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si-CH}_3$ / $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si-H}$ in
 H_2O / OH^- oder H^+ / Tensid



HAuCl_4



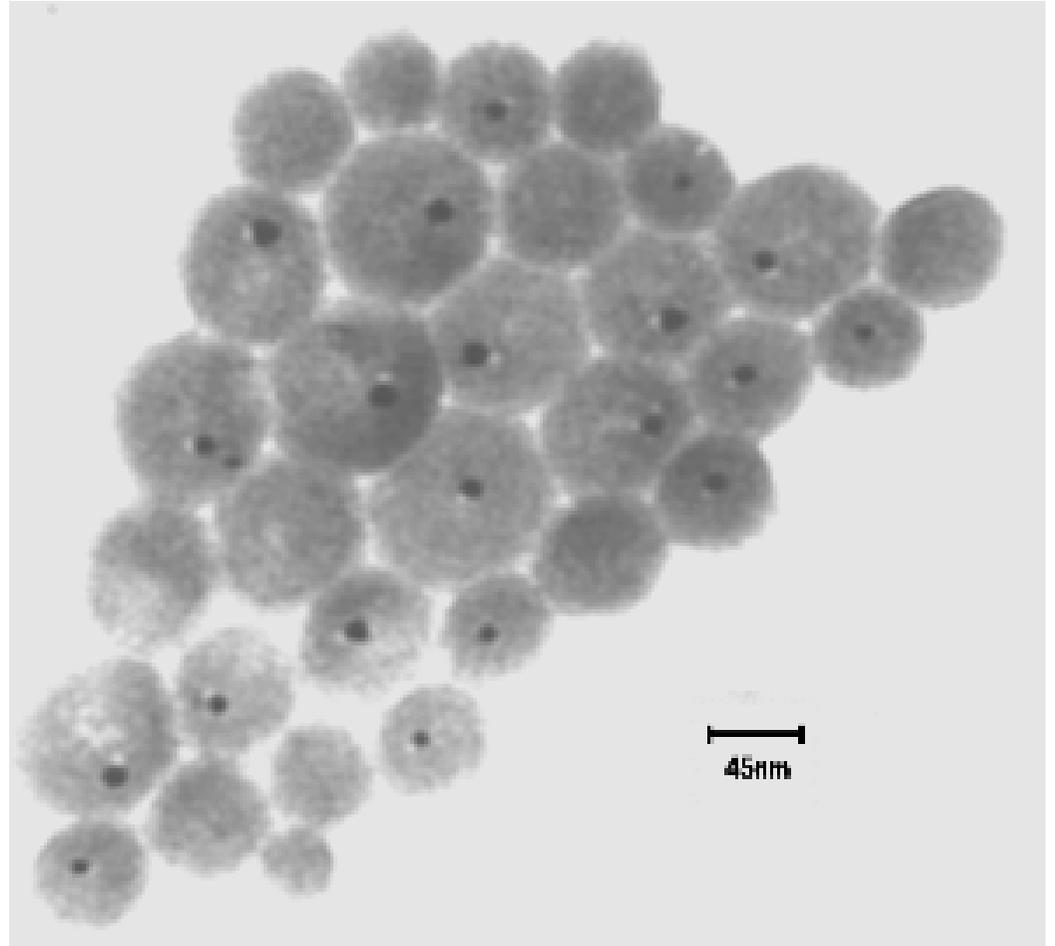
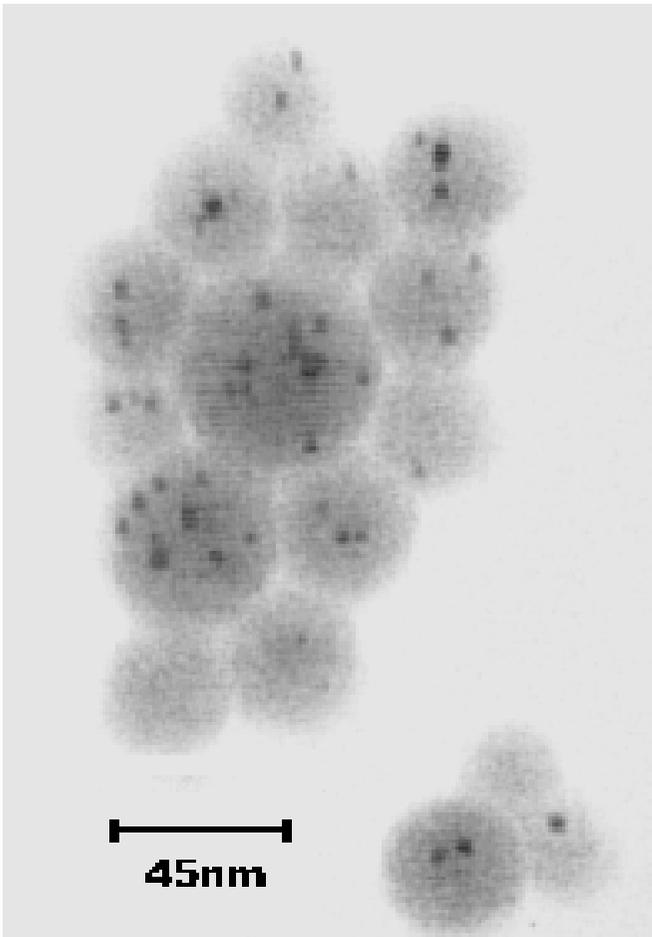
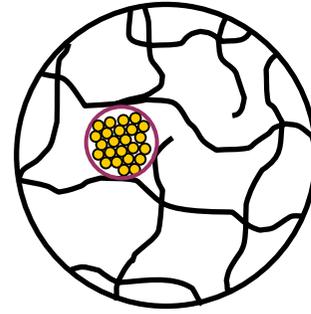
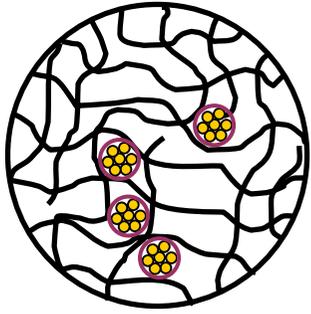
Absättigung/Hydrophobisierung
der SiOH-Oberfläche mit
 $(\text{CH}_3)_3\text{Si-OC}_2\text{H}_5$



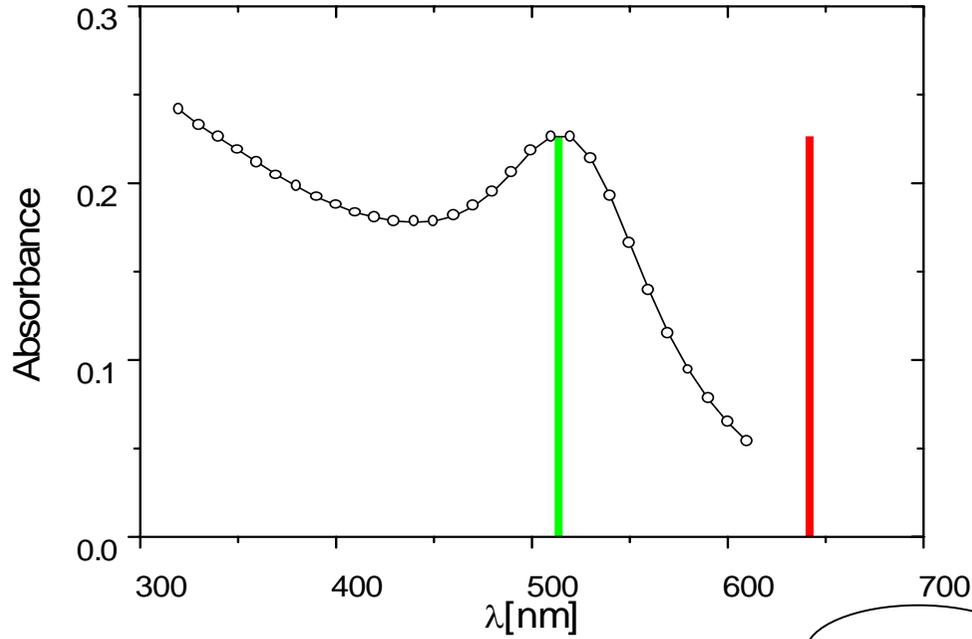
Radius = 10 – 30 nm

$\lambda_{\text{Abs}} = 510 - 530$ nm

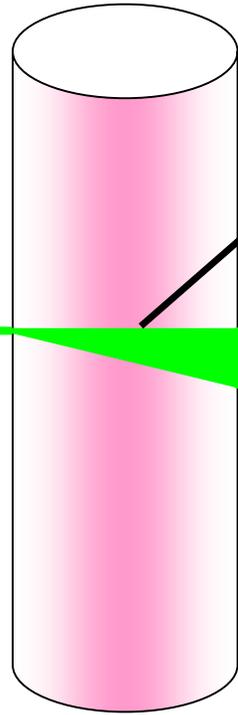
TEM's



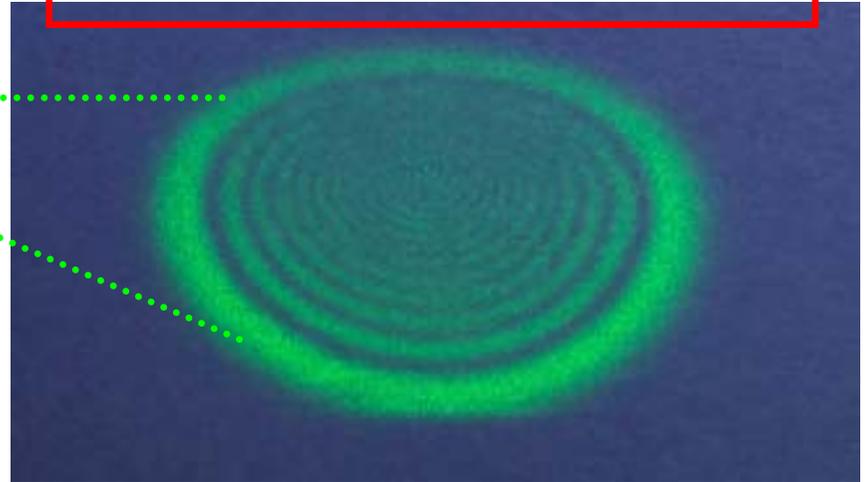
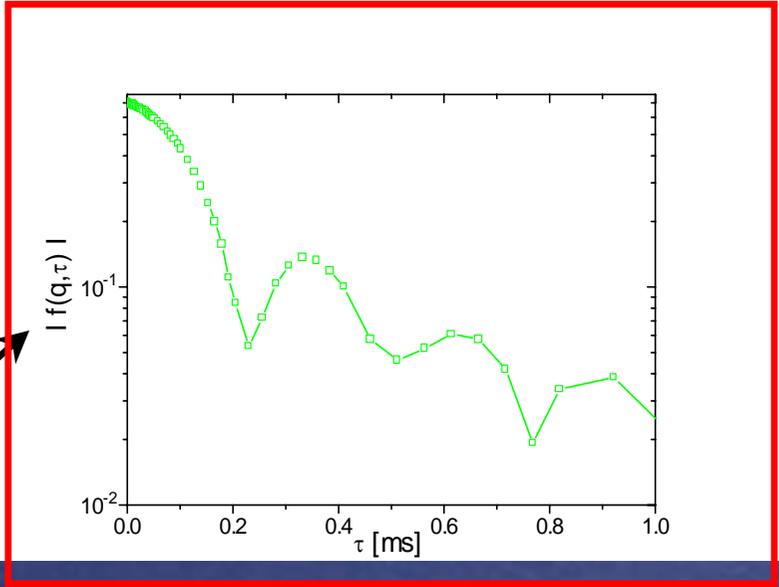
Optische Eigenschaften



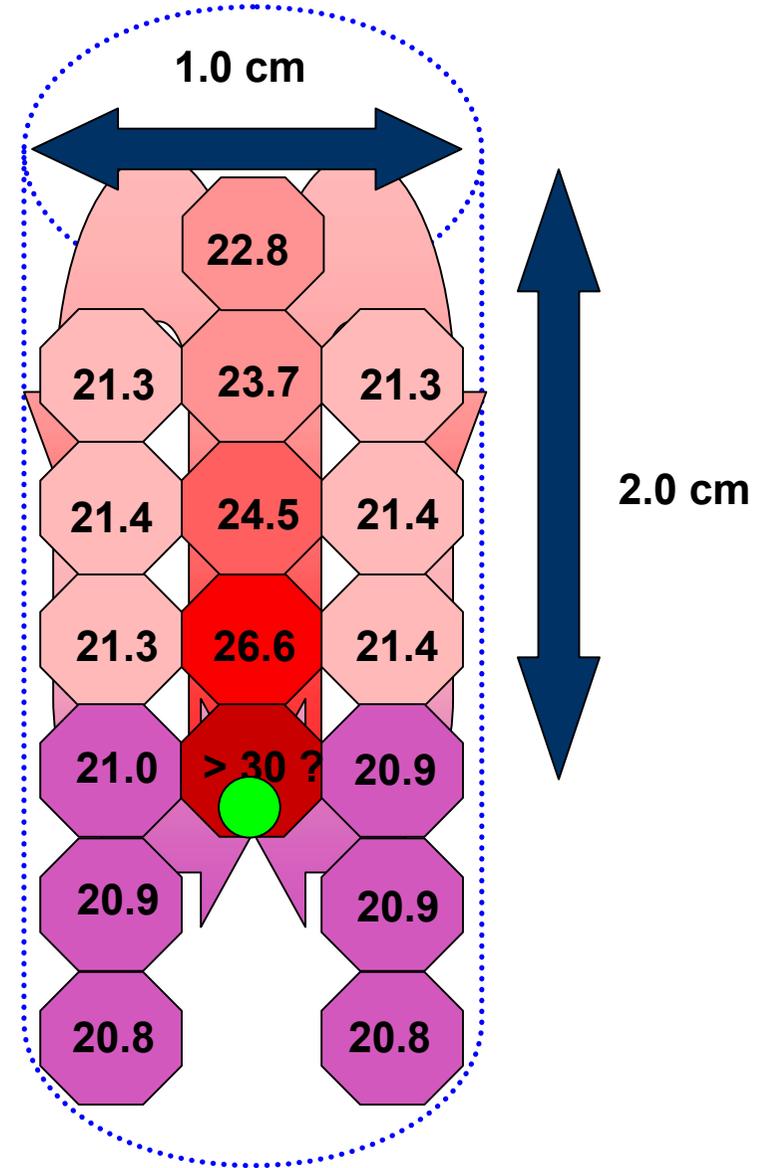
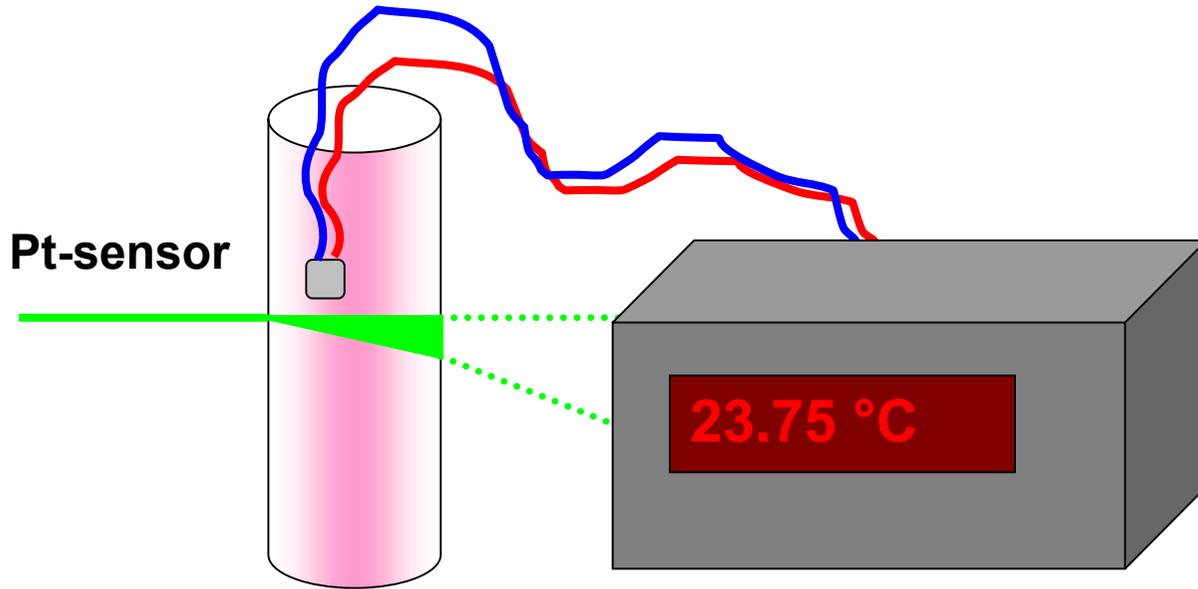
Laser, 514 nm



DLS



Deutung der optischen Phänomene

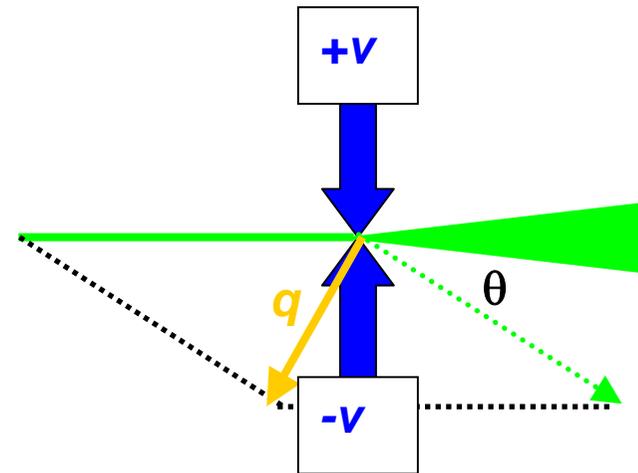
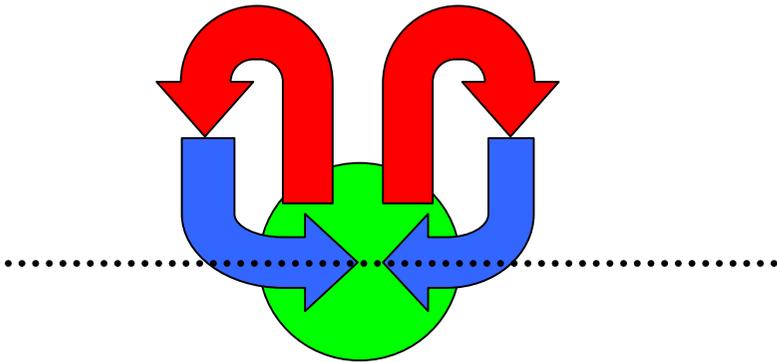


Konvektion und DLS

Diffusion: $f(q, \tau) = A \exp(-\tau/\tau_R)$, $\tau_R = (q^2 D_s)^{-1}$

Strömung: $f(q, \tau) = A \exp(iq v \tau)$, $q v = q v \cos(\phi)$

Konvektion – Frontansicht / Konvektion in der Streuebene (Sicht von oben)

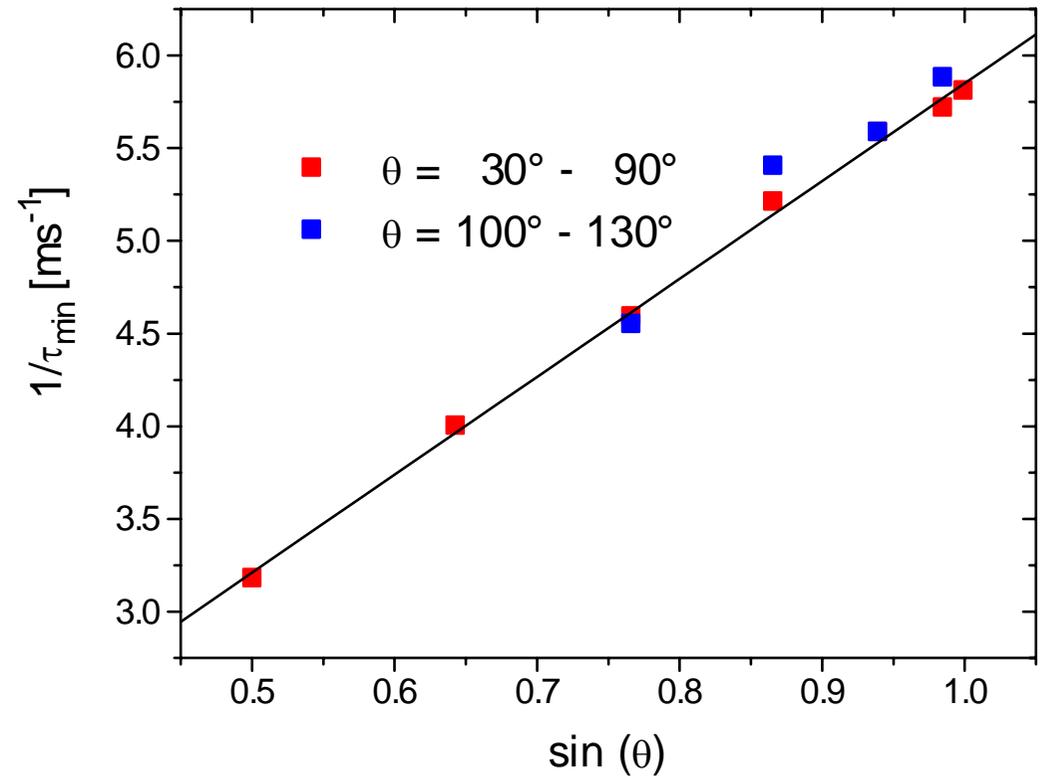
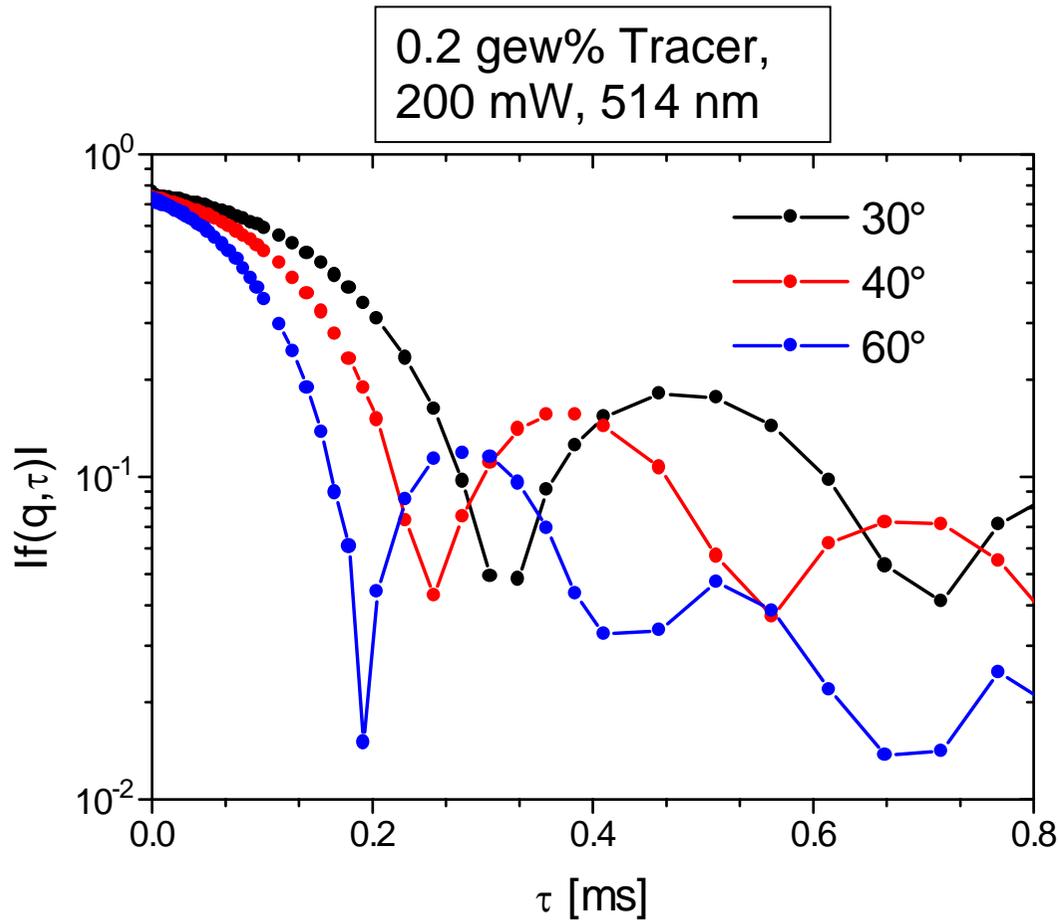


Konvektionsanteil der Korrelationsfunktion:

$$f(q, \tau) = A \exp(iq v \tau) + A \exp(iq -v \tau) = A 2 \cos(q v \tau) !$$

$$q v \sim \sin(\theta/2) v \cos(\theta/2) = v/2 \sin(\theta) , \quad 1/\tau_{\min} \sim q v \sim \sin(\theta) !$$

q -Abhängigkeit der Oszillationen / Quantifizierung der Konvektion

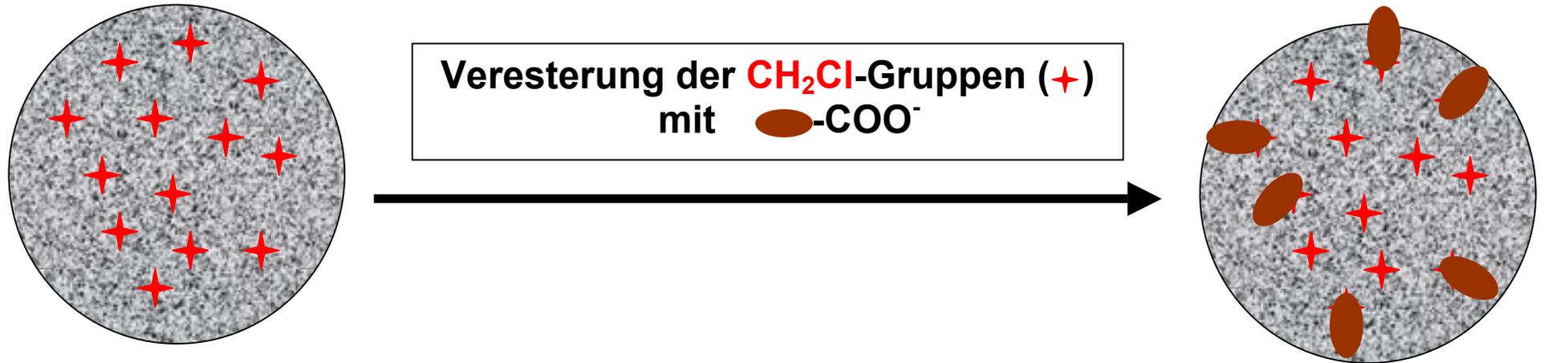


=> Konvektionsgeschw. $v = 0.55$ mm/s !

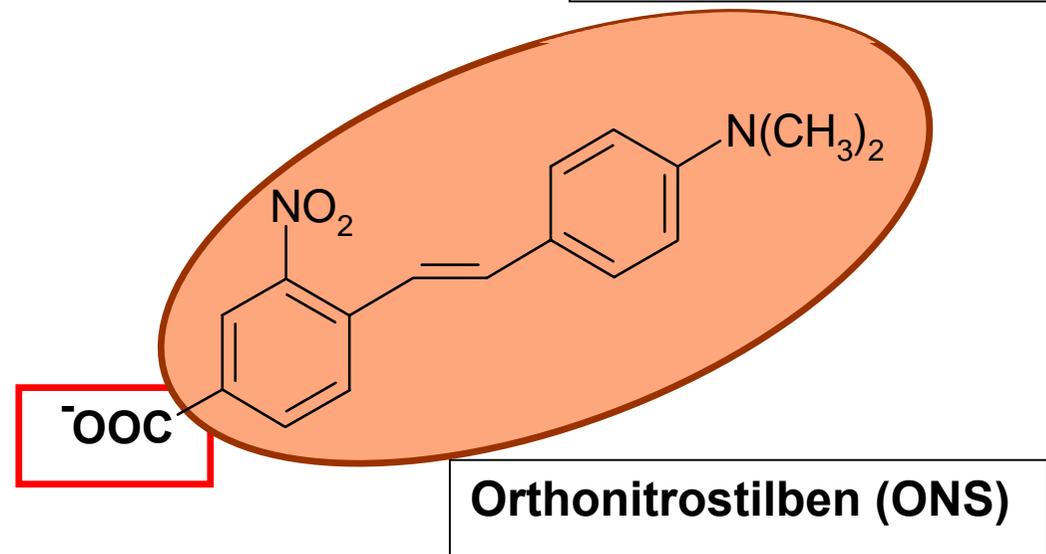
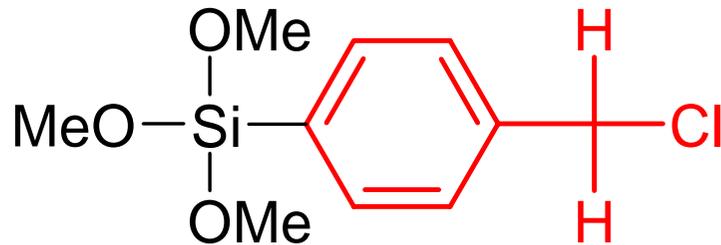
Anmerkung: für Diffusionsmessungen => rotes Laserlicht (647 nm), $P < 100$ mW

W.Schaertl and C.Roos, Phys.Rev.E 60 (2), 2020 - 2028 (1999)

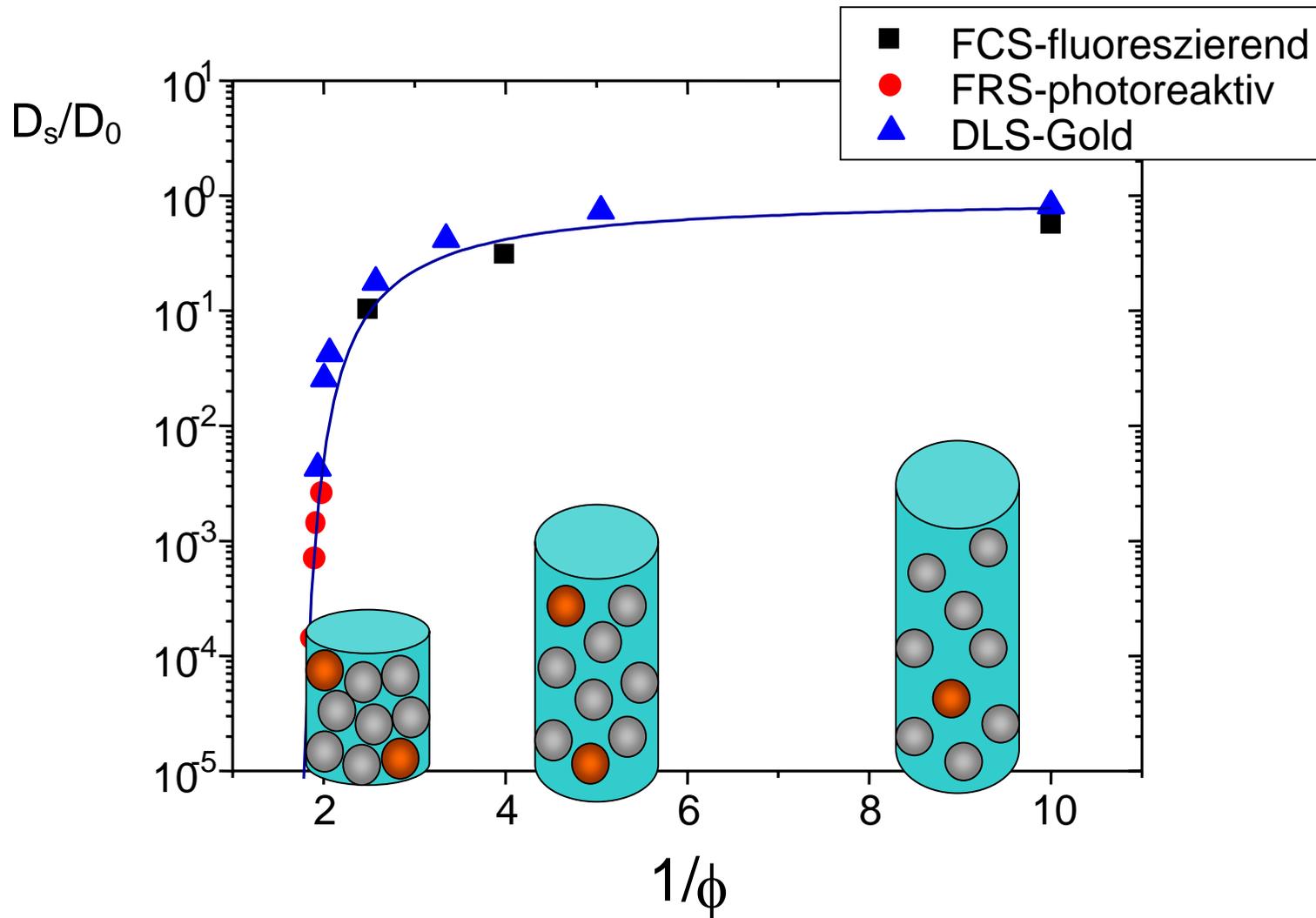
Photoreaktive Tracer für Holographische Diffusionsmessungen (kleine D_s)



> 200 Label/Partikel



Diffusion Harter Kugeln (Polyorganosiloxanmikrogele in Toluol)

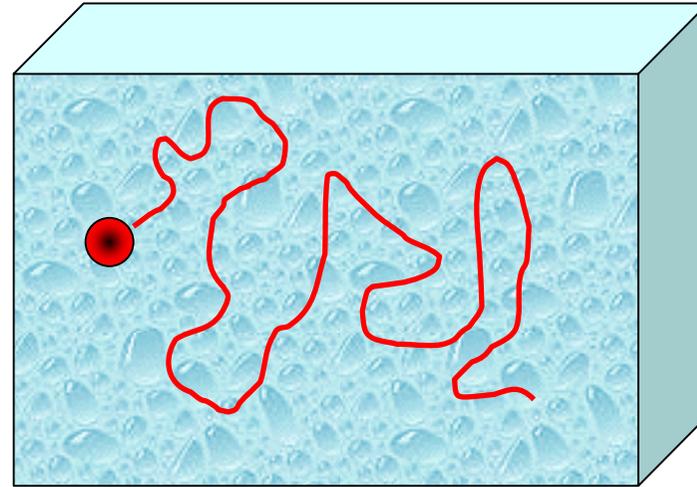


Freie-Volumen-Theorie (Doolittle 1951) : $D_s/D_0 = \exp(-\kappa/(1/\phi - 1/\phi_{cp}))$, $\phi_{cp} = 0.63$

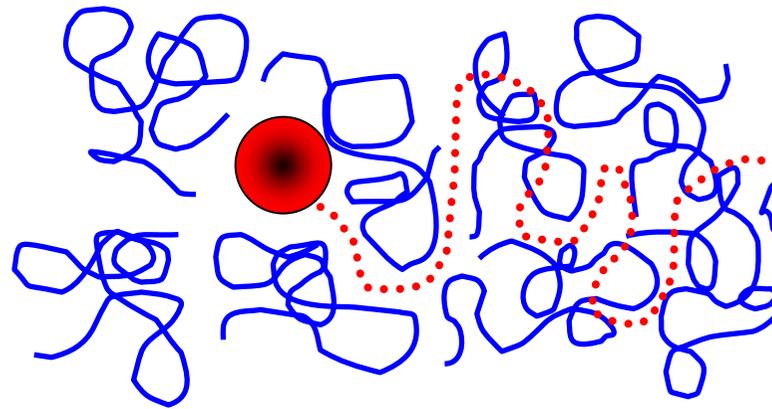
C.Graf, W.Schärtl, M.Maskos, M.Schmidt, J.Chem.Phys. 112, 3031 - 3039 (2000)

Ausblick Tracerdiffusions-Messungen

- Diffusion in porösen Medien (Gele)

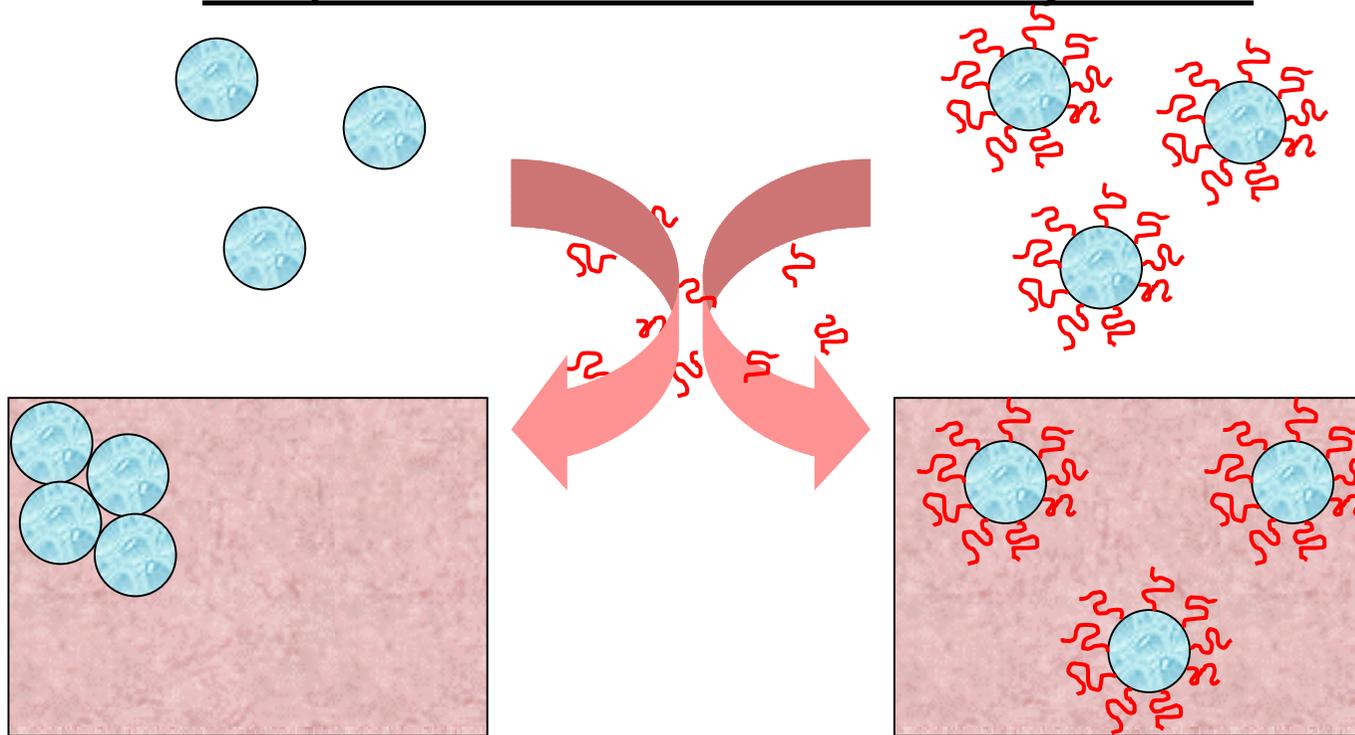


- **Kolloiddiffusion in Kolloid-Polymer-Blends**



II. Polymer-modifizierte Kolloidpartikel

Kompatibilität von Kolloiden und Polymeren ?



“Depletion“ / Entmischung =>

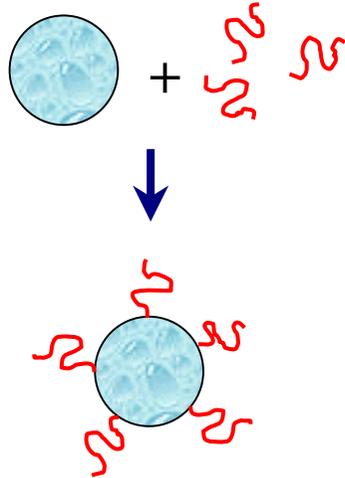
- Kolloide inhomogen verteilt
- optisch trübe
- brüchig

Molekular kompatibel =>

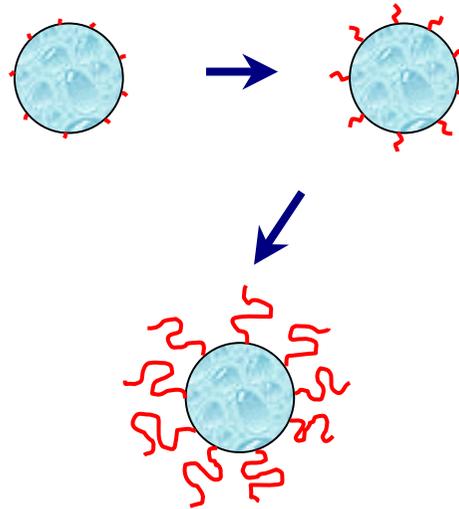
- Kolloide homogen verteilt
- optisch transparent
- duktil, mechanisch verstärkt

Syntheseprinzipien für Polymer-modifizierte Modelkolloide

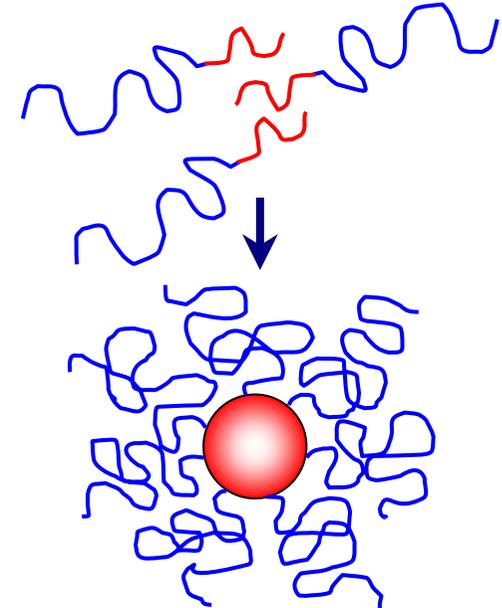
I: Grafting-onto



II: Grafting-from (ATRP)



III: Copolymer-Mizellen



Charakterisierung: +

Polydisp. d. Haare: +

Einstellg. Haarzahl: +

Haardichte: -

Farbstoffmod.: -

-

+/-

+

+

-

+

+

-

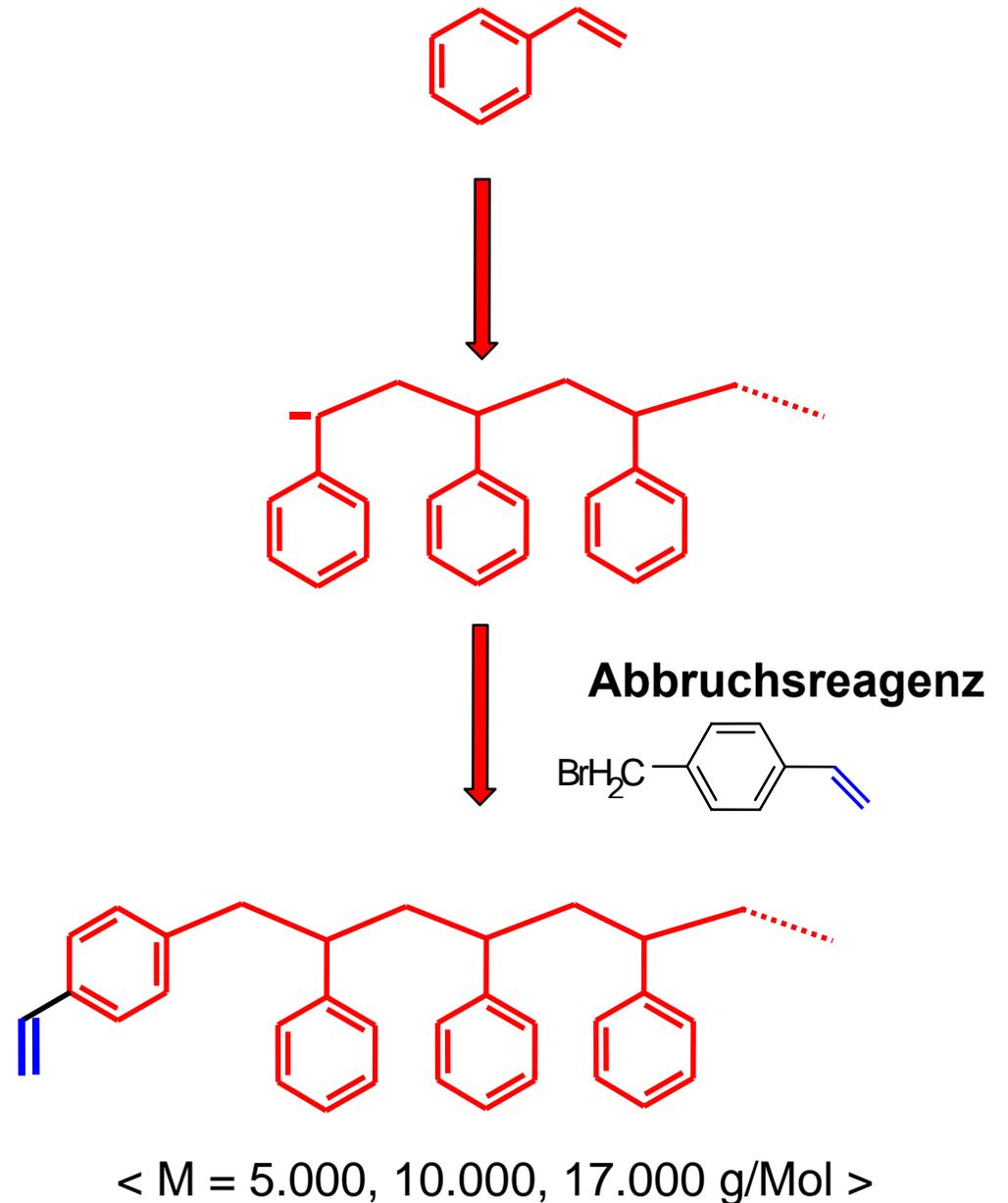
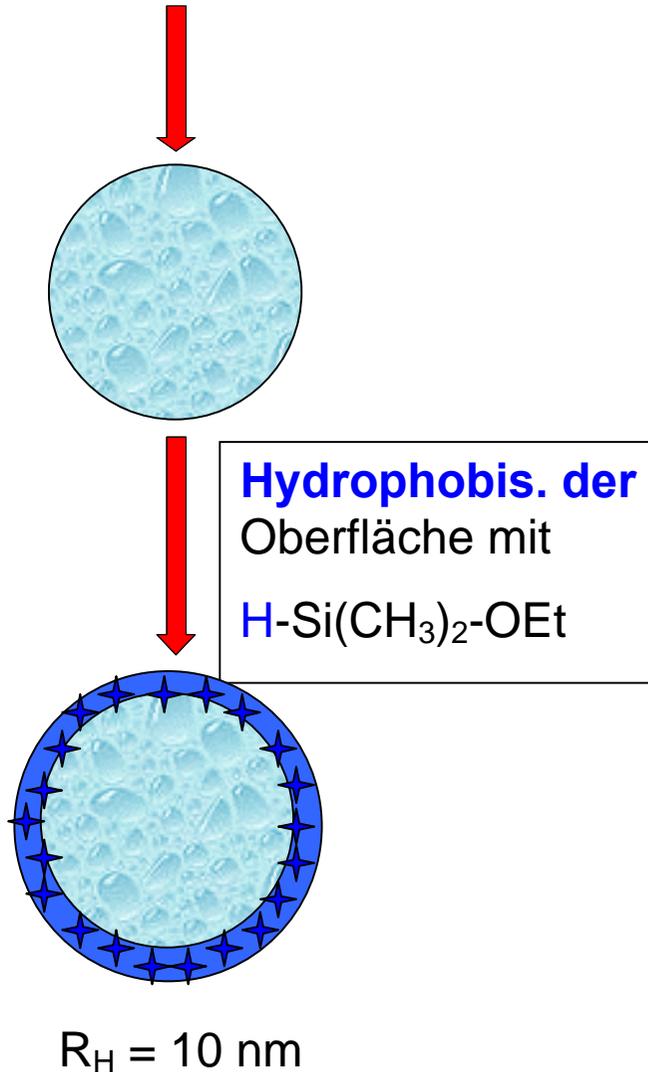
+

+

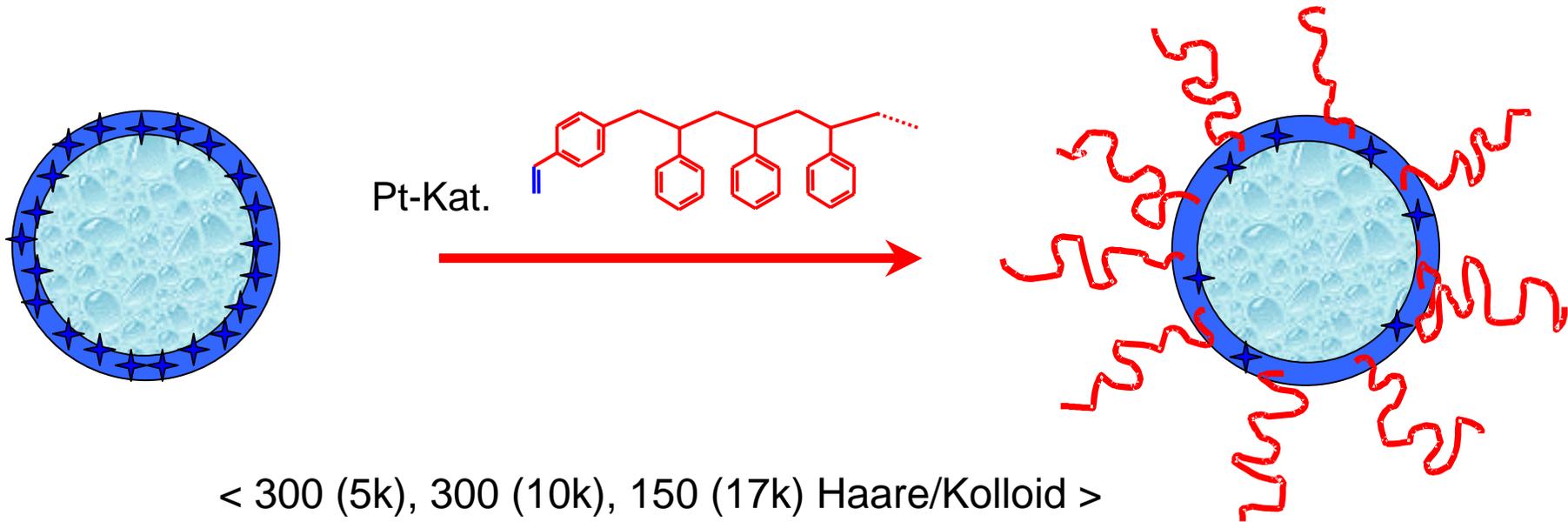
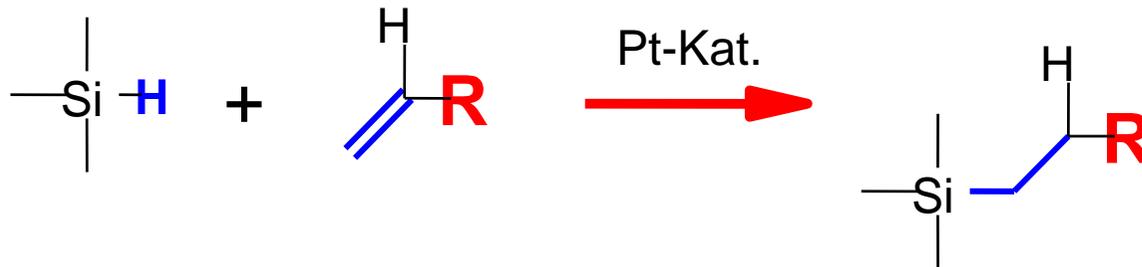
System I : Polymer-modifizierte Kolloide über Grafting-Onto

(1) Polyorganosiloxan-Mikrogele mit Si-H-Schale (2) Endgruppen-funkt. Polystyrol

Polykondensation von $(\text{MeO})_3\text{SiMe}$ in $\text{H}_2\text{O} / \text{H}^+ / \text{Tensid}$



(3) "Grafting-onto" über Hydrosilylierung



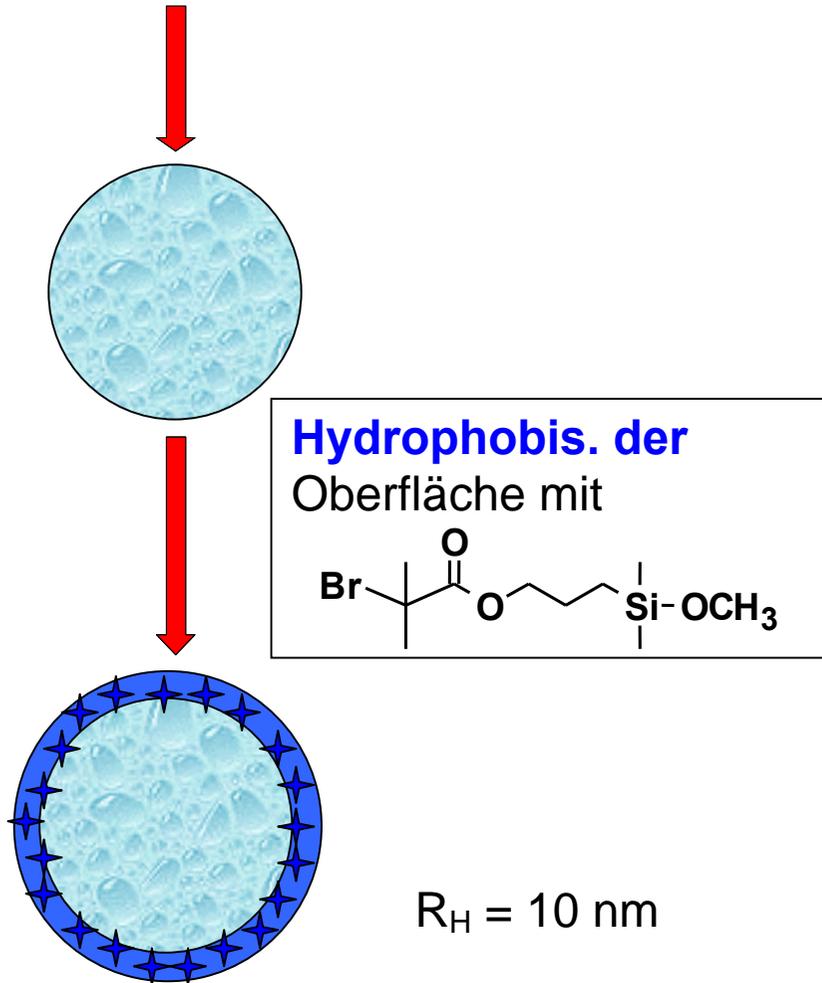
< 300 (5k), 300 (10k), 150 (17k) Haare/Kolloid >

=> Haardichte: 4 (5k) – 8 (17k) nm²/Haar

System II : Grafting-from

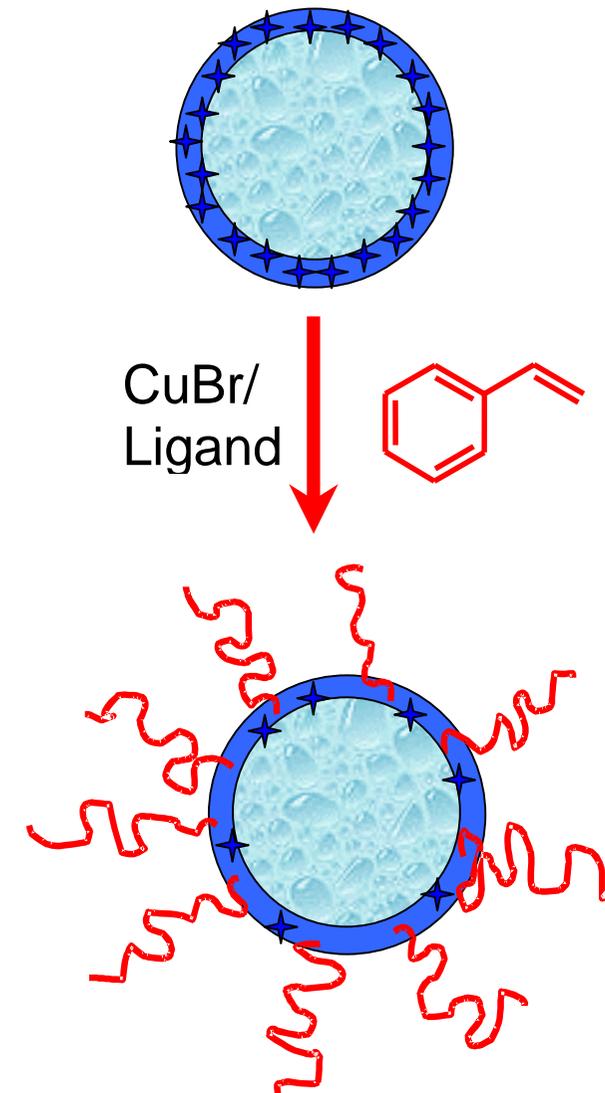
(1) Polyorganosiloxan-Mikrogele mit Si-Bromobutyrat-Schale

Polykondensation von $(\text{MeO})_3\text{SiMe}$ in $\text{H}_2\text{O} / \text{OH}^- / \text{Tensid}$



$R_H = 10 \text{ nm}$

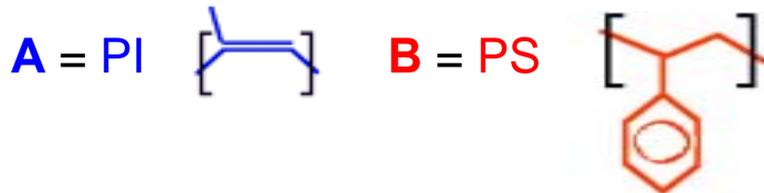
(2) "Grafting-from" über ATRP



> 500 Haare ($M = 13.000 \text{ g/mol}$) /sphere
(System I : < 300 Haare ($M = 10.000 \text{ g/mol}$) !!!)

System III : Kinetisch fixierte Copolymermizellen

Matrixpolymer	A	Polymerblock	A
		Polymerblock	B



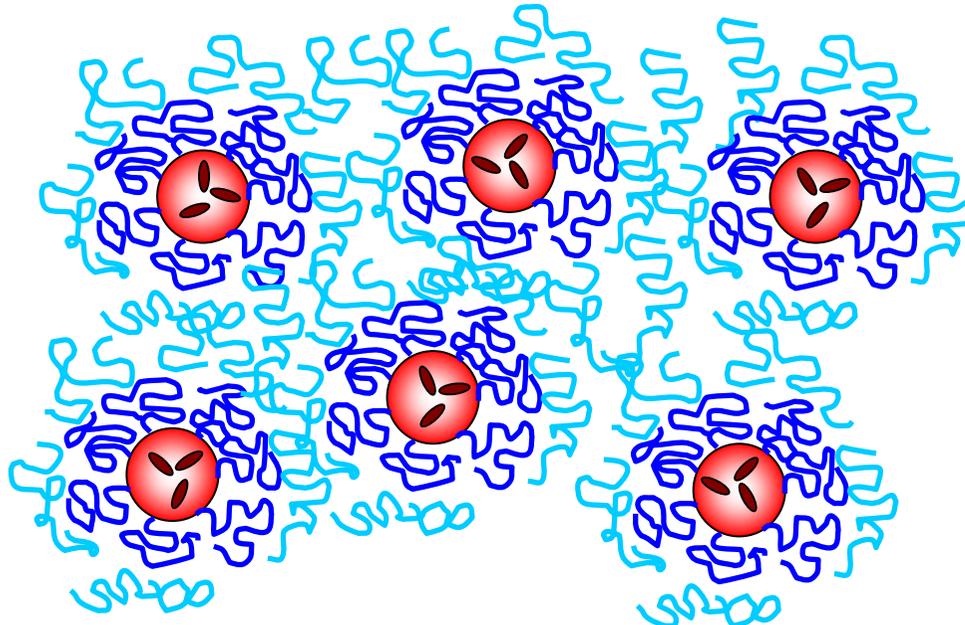
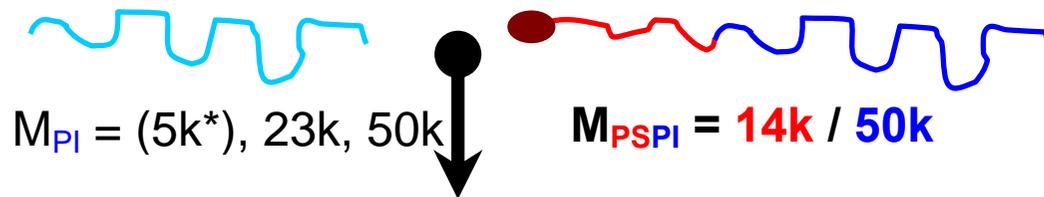
Copolymer mit photoreaktivem Label !



Chloromethyl-funkt. **PS-PI**

“Casting from” **A** - selektivem LM (Cyclohexan) :

 -COO⁻ **ONS-Carboxylat**



eingefrorener ($T < 100\text{ }^\circ\text{C}$) **PS** – Kern,

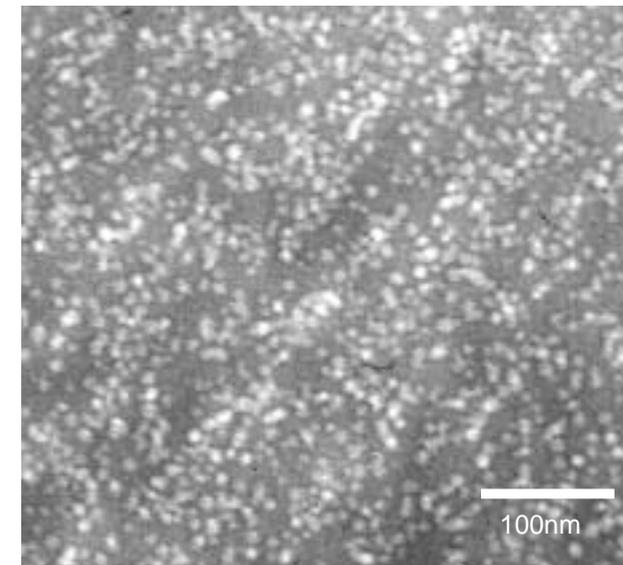
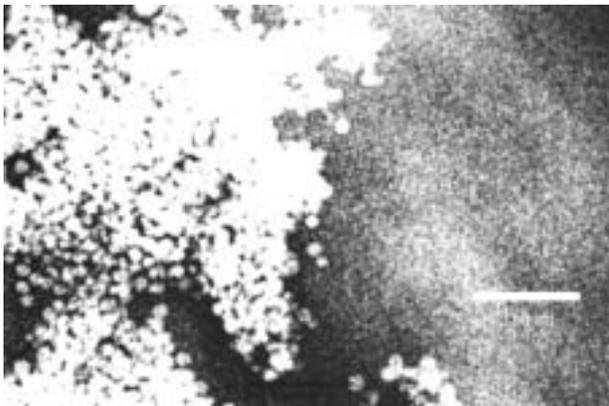
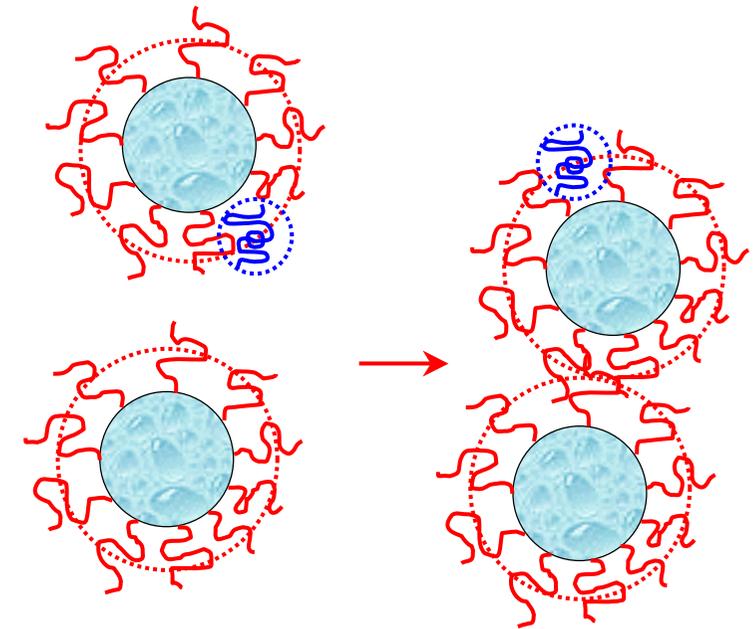
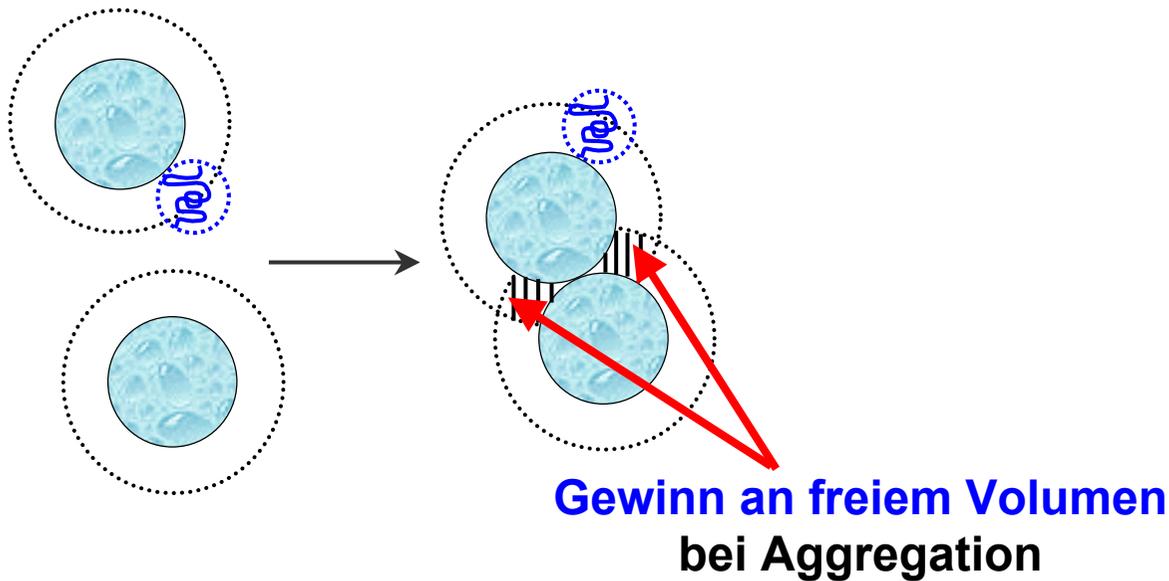
$R = 10.5\text{ nm}$

250 **PI** – Haare / Mizelle

60 **Photoreaktive Label** / Mizelle

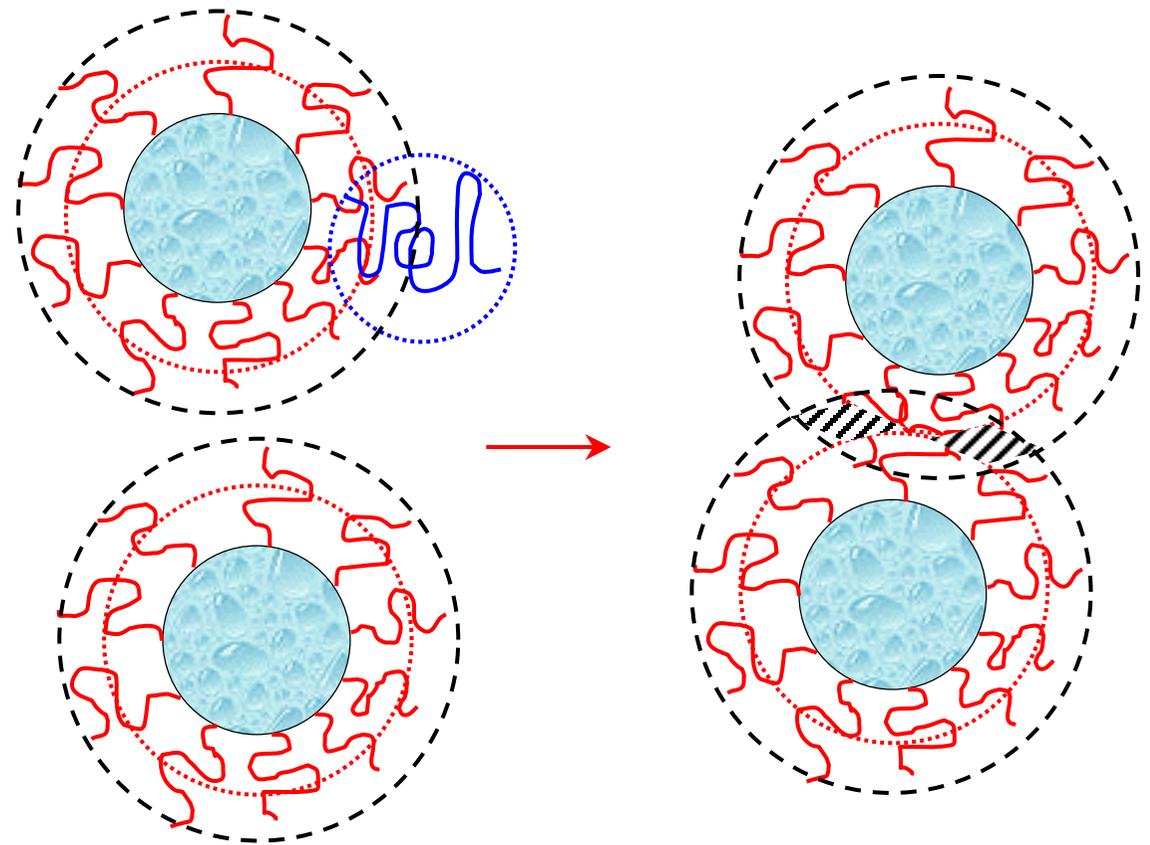
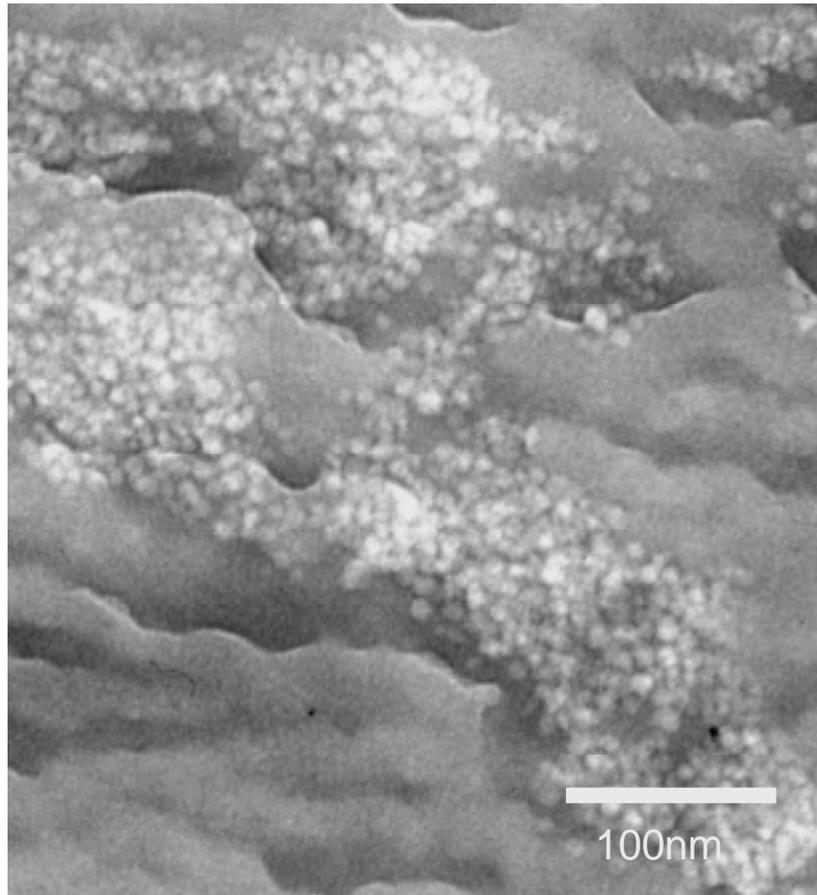
$\text{cmc} < 5\text{ wt \%}$ Copolymer Konzentration

Kompatibilisierung v. Kolloiden u. Polymeren durch Polymer-modifizierte Oberfl.



**Freies Volumen (aggregierte Kolloide) >
Freies Volumen (vereinzelte Kolloide)
=> Phasen-Separation über Depletion**

Kompatibilität Polymer-modifizierter Kolloide mit sehr langen Ketten ???



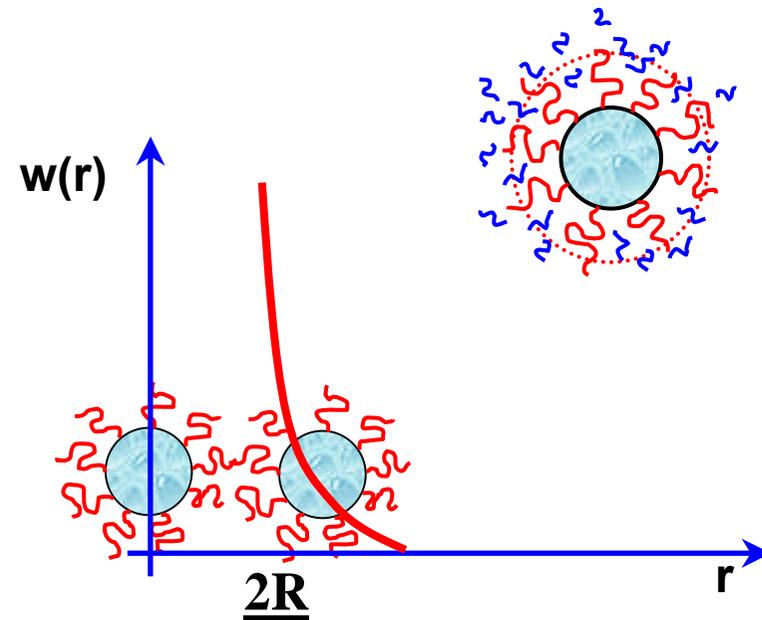
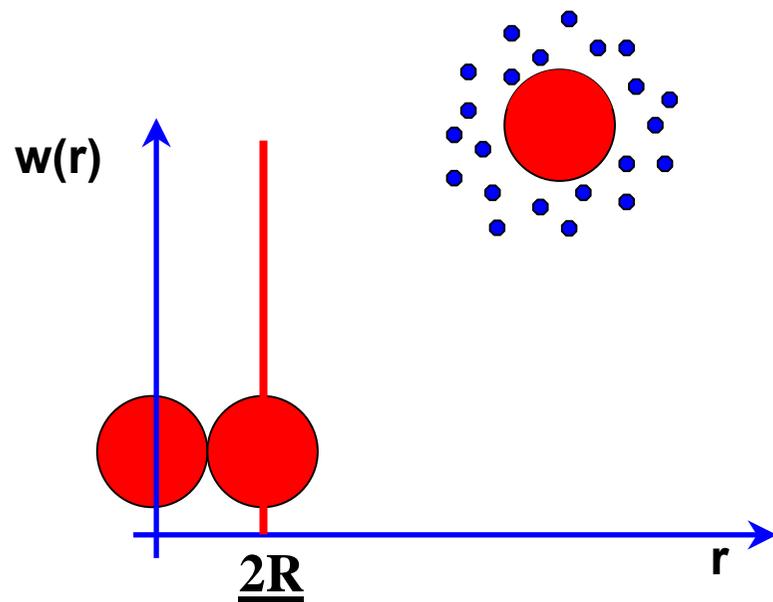
Faustregel: Homogene Kolloid-Polymer-Mischungen, falls $M_{\text{Haare}} > M_{\text{Polymer}}$!!

G.Lindenblatt, W.Schärfl, T.Pakula, M.Schmidt, *Macromolecules* 33, 9340 - 9347 (2000)

G.Lindenblatt, W.Schärfl, T.Pakula, M.Schmidt, *Macromolecules* 34, 1730 - 1736 (2001)

Dynamik ultraweicher Kolloide in einer Polymerschmelze

- Verarbeitung/ Fließverhalten von Kolloid-Polymer-Blends (Messmethode:Rheologie)
- **Diffusion von Kolloiden in verhaktten Polymer-Schmelzen (Messmethode:FRS)**
- **Phasenverhalten (flüssig-fest-Übergang) (Methoden:FRS,Rheologie)**

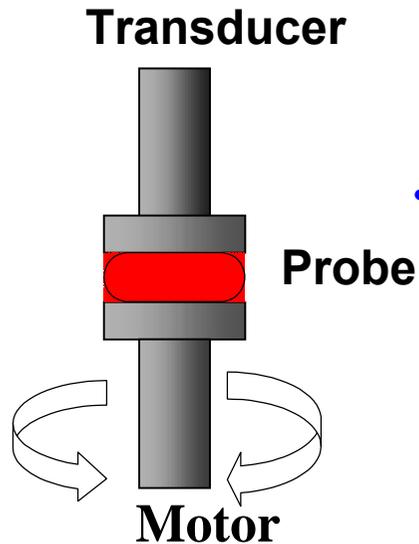


Referenzsystem: Harte-Kugel Dispersionen

Schmelzrheologie (Mechanische Spektroskopie):

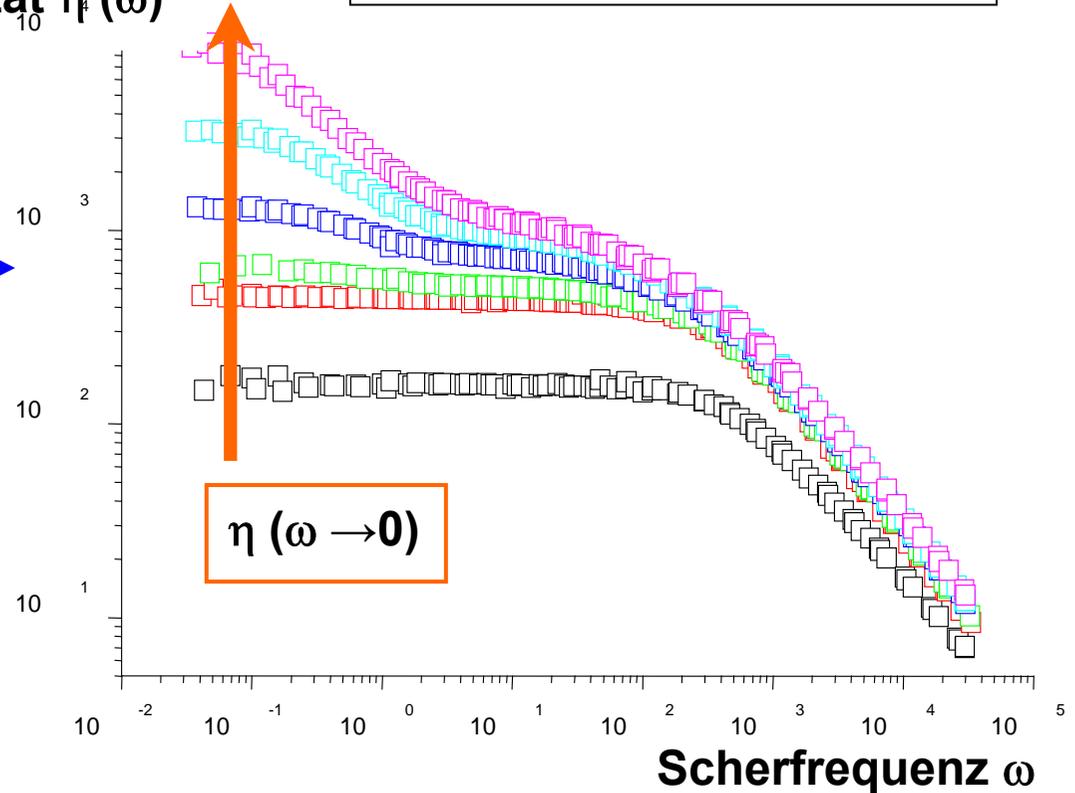
Oszillations-Rheometer

Rheometrics RMS 800

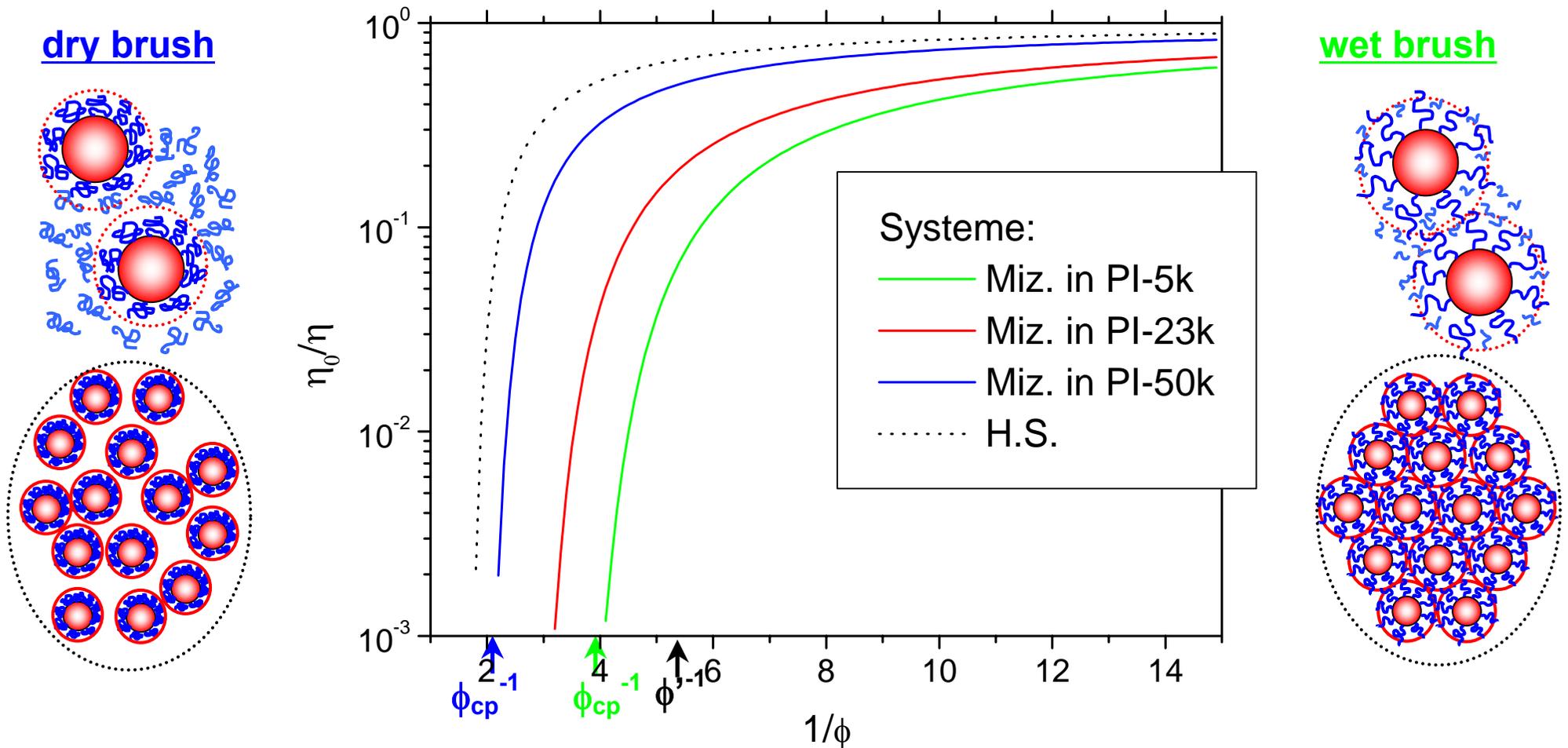


z.B. PS-PI-Mizellen,
 $\phi_{\text{PSPI}} = 0, 10, 20, 30, 40, 50 \%$
in PI ($M = 50.000 \text{ g/Mol}$)

Viskosität $\eta(\omega)$



Nullscher-Viskosität $\eta(\omega \rightarrow 0)$ → Strukturrelaxation durch Diffusion der Mizellen !



wet brush: kurze Matrixketten = „gutes Lösemittel“, starke entropische Quellung

dry brush: lange Matrixketten = „schlechtes Lösemittel“, geringe Quellung

K.Gohr, W.Schärrtl, *Macromolecules* 33, 2129 - 2135 (2000)

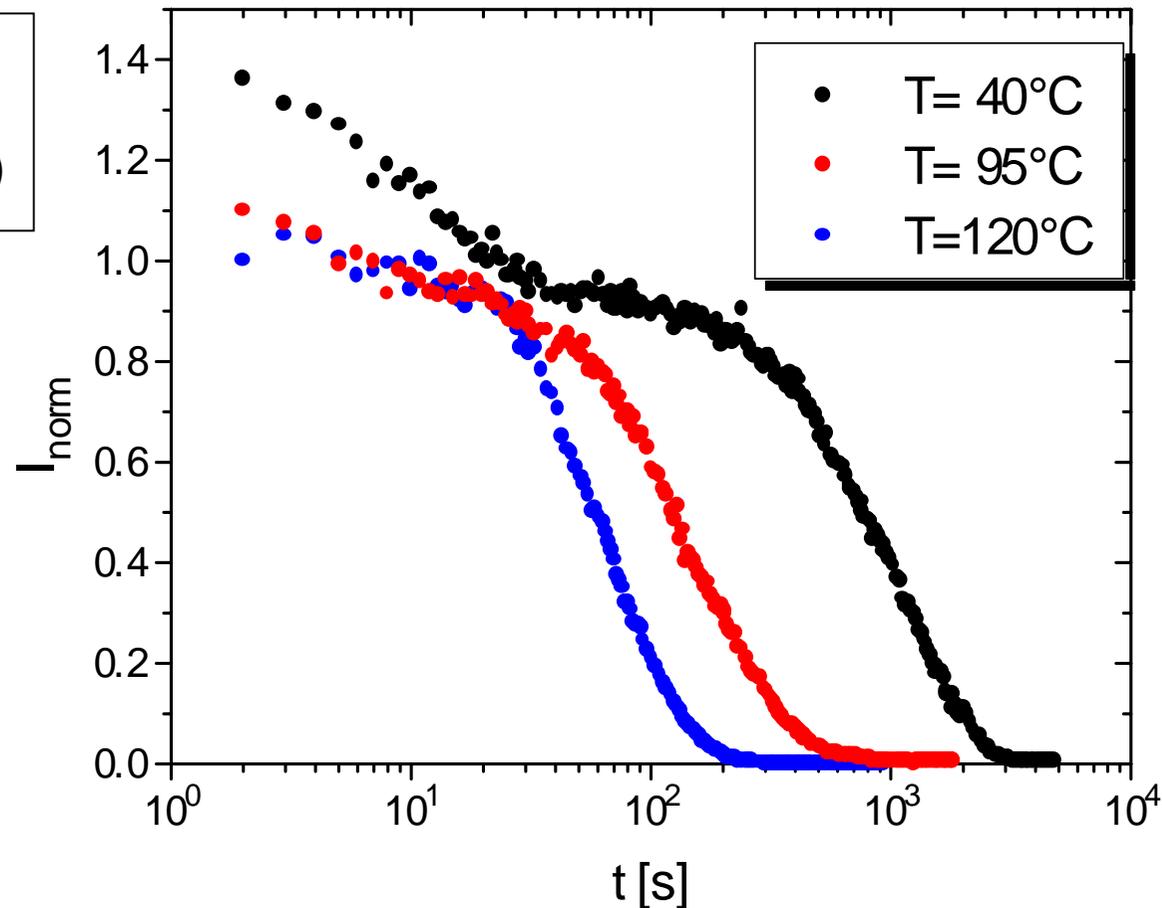
K.Gohr, W.Schärrtl, L.Willner, W.Pyckhout-Hintzen, *Macromolecules* 35, 9110 - 9116 (2002)

L.Yezek, Y.Chen, W.Schärrtl, K.Gohr, M.Schmidt, *Macromolecules* 36, 4226 - 4235 (2003)

Diffusion der Mizellen:

FRS-Signal, $I(t) = I(0) \exp(-t/\tau)$, $\tau = (D_s q^2)^{-1}$

z.B. PS-PI-Mizellen,
 $\phi_{\text{PSPI}} = 30\%$
in PI ($M = 50.000 \text{ g/Mol}$)



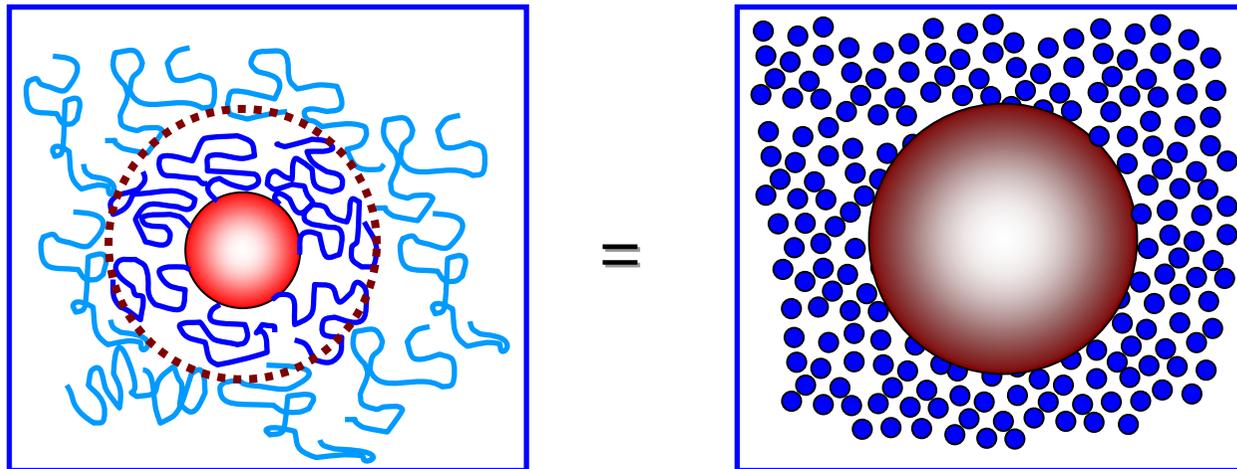
$T < T_g$ (Mizellkern) : 2 Relaxationsprozesse (Translation + Rotation der Mizellen !)

Hydrodynamische Radien über Stokes-Einstein und Debye:

Stokes-Einstein: $D_0 = kT/(6\pi\eta R_{\text{trans}})$

Debye: $D_{\text{rot}} = kT/(8\pi\eta R_{\text{rot}}^3)$

ϕ_{PSPI}	$R_{\text{rot}} (40^\circ\text{C})$	$R_{\text{trans}} (40^\circ\text{C})$	$R_{\text{trans}} (95^\circ\text{C})$
0	27 nm	30 nm	32 nm
0.12	27 nm	51 nm	52 nm
0.22	26 nm	102 nm	104 nm



$2R_{\text{rot}}$, $2R_{\text{trans}} (\phi_{\text{PSPI}} \rightarrow 0)$

K.Gohr, T.Pakula, K.Tsutsumi, W.Schärrtl, *Macromolecules* 32, 7156 - 7165 (1999)

Danksagung:

Photovernetzung von Nanopartikeln zu Clustern:

Xiaofeng Yuan

Farbstoff-Kolloide, Fluoreszenz, Diffusion:

Christina Graf

Polymer-modifizierte Mikrogele, Kompatibilitätsstudien:

Gudrun Lindenblatt

Rheologie und Diffusion von Copolymermizellen:

Kerstin Gohr

Synthese Gold-haltiger Kolloide:

Christopher Roos

Synthese von Polymer-modifiz. Kolloiden über ATRP:

Dr. Yongming Chen

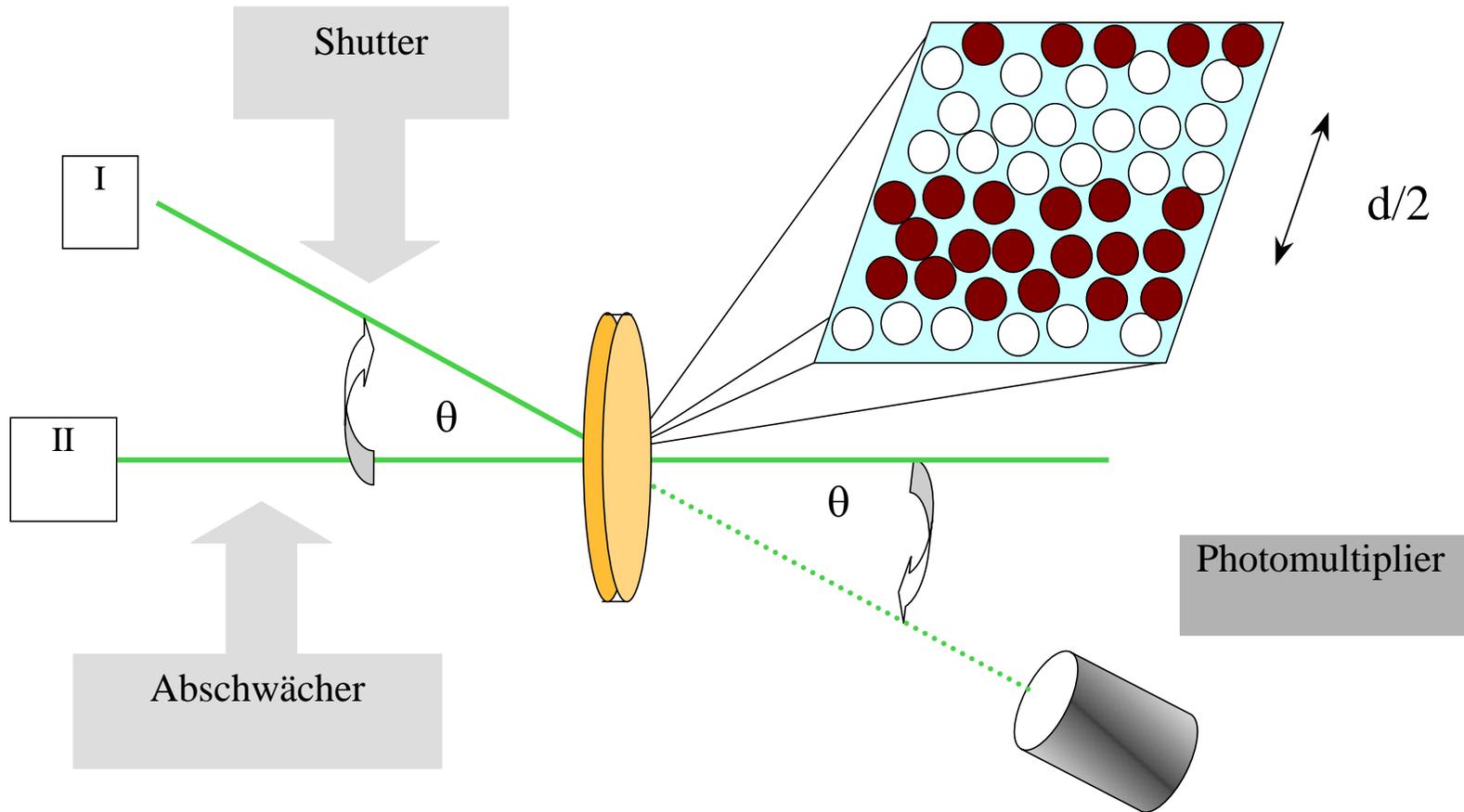
Prof. Manfred Schmidt, Prof. Hans Sillescu

Dr. Tadeusz Pakula (MPI für Polymerforschung)

Prof. Dave Weitz (Harvard)

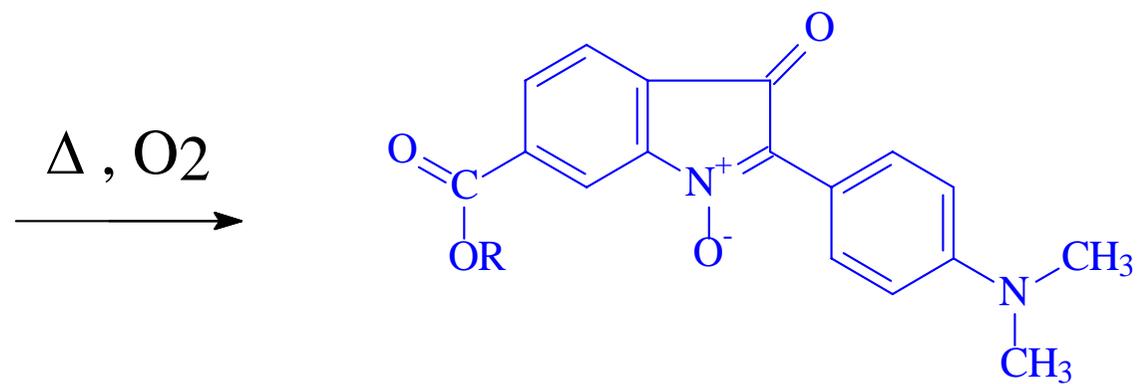
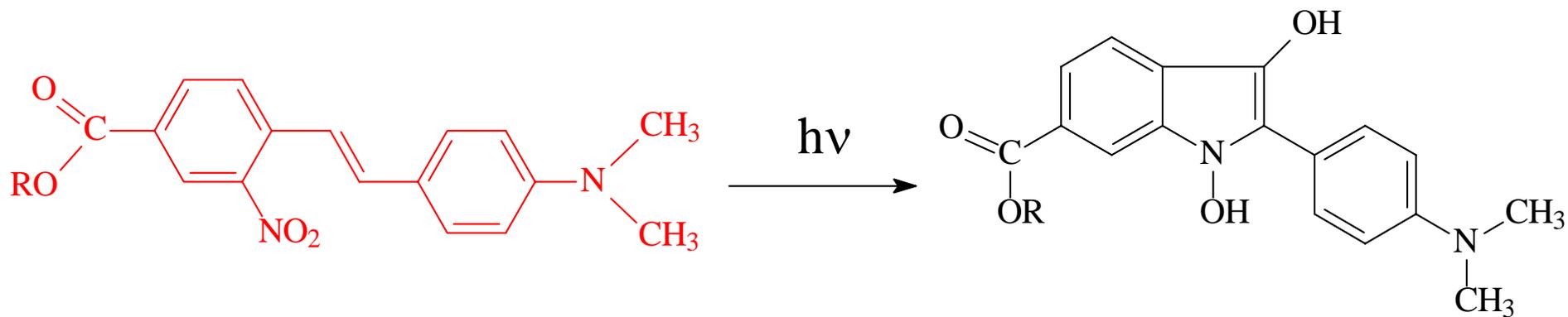
DFG, Boehringer-Ingelheim, Wacker-Chemie, Emil-Paul Müller-Stiftung

Forcierte Rayleigh Streuung



$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} = \frac{2\pi}{d}$$

Photoreaktion-ONS



Dynamische Lichtstreuung (DLS)

